

Trimethyltriazacyclononan(mangan)-Komplexe in Zeolithen als hochselektive Epoxidierungskatalysatoren**

Dirk E. De Vos, Julia L. Meinershagen und Thomas Bein*

Professor Galen D. Stucky zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren wurde die Entwicklung von Zeolith-Katalysatoren, die in flüssiger Phase Kohlenwasserstoffe oxidieren können, stark vorangetrieben und dabei einige interessante Systeme entdeckt^[1-8]. Aufgrund von säurekatalysierten oder anderen Nebenreaktionen ist die Selektivität dieser Systeme bei der Epoxidierung von Olefinen begrenzt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von Ti- β - und $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -NaY-Katalysatoren (bpy = 2,2'-Bipyridin). Außerdem reagierten die Epoxide häufig mit dem Lösungsmittel^[1,3], oder es bildeten sich große Mengen unerwünschter Produkte, wie im Falle der Styroloxidation Phenylacetaldehyd und Benzaldehyd^[8].

Wir stellen hier einen neuen Zeolith-Katalysator vor, einen Mn-Faujasit, der das cyclische Triamin 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (tmtacn) enthält. Dieses System katalysiert die Oxidation zahlreicher Olefine mit H_2O_2 . Bei diesen Reaktionen werden selektiv die Epoxide und nur sehr geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet. Außerdem berichten wir über die entsprechende homogen katalysierte Reaktion und können aus dem Vergleich mit dem heterogenen System den Effekt der Heterogenisierung auf die katalytische Aktivität zeigen.

Die Zeolith-Oxidationskatalysatoren wurden durch Umsetzung des bei 250 °C dehydratisierten Zeoliths Mn^{II} -NaY (0,8 Gew.-% Mn oder etwa ein Metall-Ion auf vier Hohlräume) mit dem Polyaminliganden hergestellt (10 h bei 150 °C unter N_2 , gelegentliches Schütteln). Bei einem Polyamin/Mangan-Verhältnis von 2,2 war Diffusion des Liganden in die Zeolithporen optimal. Die homogenen Katalysatoren wurden in situ durch Umsetzung des in dem entsprechenden organischen Reaktionsmedium gelösten Liganden mit wässriger MnSO_4 -Lösung erhalten. Alle Chemikalien waren kommerziell erhältlich; lediglich tmtacn und 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt^[9]. Zu Vergleichszwecken wurden zahlreiche Epoxide mit der Persäuremethode synthetisiert und durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Vor der Adsorption des Liganden am Mn-Zeolith zeigte das X-Band-ESR-Spektrum das für Mn^{2+} charakteristische Sechslinien-Signal. Die Gesamtbreite des Spektrums ist mit 500 G typisch für ein sauerstoffkoordiniertes Mn-Ion in Zeolithen (Abb. 1a)^[10]. Nach der Aufnahme des Liganden in die Zeolith-Wirtmatrix verringert sich die Intensität des 500 G breiten Signals zugunsten eines deutlich breiteren Mn^{2+} -Signals mit Hyperfeinaufspaltung (Abb. 1b)^[11]. Wir beobachteten kürzlich ähnliche Spektren für Mn^{2+} in Zeolith A^[12]. Aus dem Spektrum ergibt sich ein Nullfeldaufspaltungsparameter D von $0,06 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist charakteristisch für die Umordnung des Mn-Kristallfeldes von kubischer zu niedrigerer Symmetrie unter Erhaltung mindestens einer dreizähligen Symmetrieachse^[13]. Da die Bildung von Komplexen mit zwei

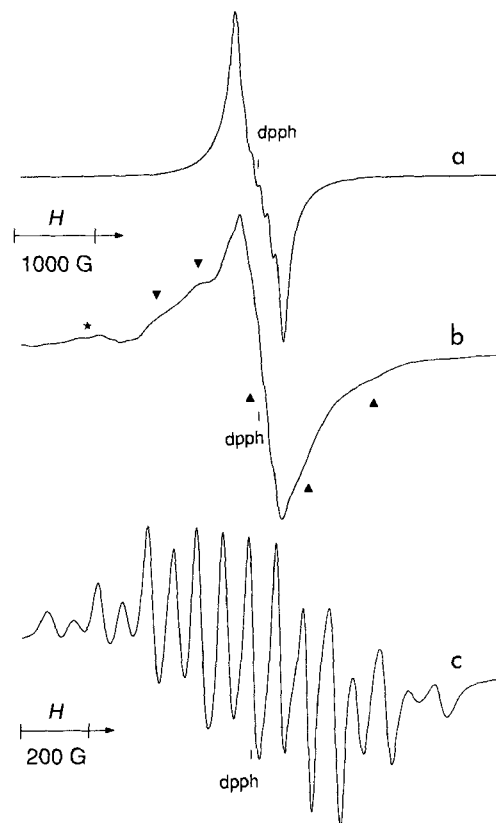


Abb. 1. ESR-Spektren (X-Band, 9,44 GHz) von Mn in a) Zeolith Mn^{II} -NaY vor der Ligandenadsorption, bei 298 K; b) Zeolith $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY, unter N_2 (wasserfrei), bei 298 K; c) Zeolith $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY, 2 h nach Zugabe von H_2O_2 in der Konzentration der Katalyseexperimente (vgl. Tabelle 1), bei 8 K. In a) ist nur der zentrale Übergang $M_s = +\frac{1}{2} \rightarrow M_s = -\frac{1}{2}$ der Mn-Hyperfeinstruktur aufgelöst, was darauf schließen lässt, daß Mn ausschließlich von Sauerstoffliganden in annähernd kubischer Symmetrie umgeben ist. Die Reaktion mit dem tmtacn-Liganden führt zu einem Komplex mit geringerer, axialer Symmetrie. Nun können in b) auch vom Zentrum des Spektrums entfernte Übergänge (z.B. $M_s = \pm\frac{3}{2}$ und $M_s = \pm\frac{5}{2}$) beobachtet werden. Die neuen fünf Feinaufspaltungslinien ($\Delta M_s = \pm 1$) sind ungefähr durch den Abstand D voneinander getrennt und im Spektrum markiert (∇). Bei geringerem magnetischem Feld sind in b) auch die Halbfeldübergänge ($\Delta M_s = \pm 2$) sichtbar (*). In der mit H_2O_2 oxidierten Probe c) wird das 16-Linien-Signal des zweikernigen $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexes beobachtet. dpph = 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (als Standard).

tmtacn-Liganden pro Mn-Ion aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist^[14], ordnen wir das neue ESR-Signal dem $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -Komplex zu. Entsprechende Komplexe wurden bei Mn-Na-ZSM-5- oder Mn-Na-A-Zeolithen, die kleinere Porengrößen haben (0,53 nm bzw. 0,41 nm), nicht gebildet, was darauf schließen lässt, daß die Komplexbildung beim großporigen NaY-Zeolithen im wesentlichen innerhalb der Poren stattfindet. Die $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY-Komplexe werden als Katalysatorvorstufen in den katalytischen Reaktionen eingesetzt.

Es erstaunt, daß der Zeolith $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY eine derart hohe Selektivität bei Epoxidierungen zeigt. Komplexe mit Mangan und tmtacn-Liganden wurden bereits zur Aktivierung von H_2O_2 bei Raumtemperatur eingesetzt, beispielsweise zum Bleichen oder auch bei Epoxidierungen^[15,16]. Beim Bleichen können sich jedoch zu einem reaktiven Radikale, wie $(\text{OH})^\bullet$ und $(\text{OOH})^\bullet$ oder Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) bilden, die bei der Epoxidierung zu Nebenprodukten führen können, zum anderen entstehen bei der Disproportionierung von Peroxiden molekularer Sauerstoff und Wasser, was die Selektivität des Oxidationsmittels verringert^[17]. Folglich mußte bei der Epoxidierung von Styrol mit dem homogenen Mn-tmtacn-Katalysator das Oxidationsmittel in 100fachem Überschuß eingesetzt werden^[15].

[*] Prof. Dr. T. Bein, Dr. D. E. De Vos, J. L. Meinershagen
Purdue University
Department of Chemistry
West Lafayette, IN 47907 (USA)
Telefax: Int. + 317/494-0329
E-mail: tbein@chem.purdue.edu.

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy gefördert.

Die ersten Experimente mit dem $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY-Katalysator wurden unter denselben Bedingungen wie bei der homogen katalysierten Epoxidierung (Methanol-Wasser-Gemisch, Raumtemperatur^[15]) durchgeführt; Oxidationsmittel und Substrat wurden jedoch im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die Epoxide wurden dabei allerdings nur in geringer Ausbeute (< 1 %) erhalten. Erst durch drei Modifikationen der Reaktionsbedingungen konnte, bei nahezu stöchiometrischem H_2O_2 -Olefin-Verhältnis, die Epoxidausbeute deutlich erhöht werden (Tabelle 1): Kühlen

Tabelle 1. Lösungsmittel- und Temperatureinfluß auf die katalytische Epoxidierung von Styrol und Cyclohexen mit H_2O_2 . Die Katalysen wurden mit $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY-Zeolith und Mn-tmtacn-Komplexen durchgeführt [a].

Katalysator	Substrat	T [K]	Lösungsmittel	Olefinumsatz [%]	Epoxidselektivität [%][b]
$[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY	Styrol	298	Methanol	0.4	100
		298	Aceton	7.0	99.1
		273	Methanol	1.5	100
		273	Aceton	19.3	97.7
	Cyclohexen	298	Methanol	0.3	100
		298	Aceton	6.8	97.2
		273	Methanol	2.1	100
		273	Aceton	25.3	95.4
		273	Aceton	47.2[c]	94.7
Mn^{2+} + tmtacn	Styrol	298	Methanol	1.5	100
		273	Aceton	47.1	97.8
	Cyclohexen	298	Methanol	1.4	100
		273	Aceton	55.3	84[d]

[a] Die heterogene Katalyse erfolgte mit 1 mmol Olefin, 1 mmol H_2O_2 (30proz. wäßrige Lösung, portionsweise zugegeben), 1 g Lösungsmittel und 0.025 g $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY-Katalysator. Für die homogene Katalyse wurden 22 μmol tmtacn und 10 μmol Mn^{2+} nacheinander in jeweils 0.1 mL des organischen Lösungsmittels und Wasser zugegeben. Diese den Bedingungen in der heterogenen Katalyse ähnlichen Parameter sind nicht optimiert (siehe Lit. [21]). Der H_2O_2 -Verbrauch war gewöhnlich nach maximal 12 h abgeschlossen. [b] Weitere Produkte: Benzaldehyd (im Fall von Styrol), (E)-1,2-Cyclohexandiol (im Fall von Cyclohexen). [c] Ein weiteres Äquivalent H_2O_2 (1 mmol) wurde nach 6 h zugegeben. [d] Allylische Oxidationsprodukte von Cyclohexen: 7%.

der Reaktionsmischung auf 273 K oder darunter, portionsweise Zugabe des Peroxids und Verwendung von Aceton als Lösungsmittel. Der Wechsel des Lösungsmittels hatte nicht nur für die zeolithkatalysierte heterogene, sondern auch für die homogene Reaktion eine drastische Auswirkung (eine Diskussion zum Einfluß des Acetons findet sich in Lit. [12]). Die Kombination der drei Modifikationen führte zu einer deutlichen Reduktion der unerwünschten Disproportionierung des Oxidationsmittels und zu einer Erhöhung der Epoxidausbeute um das 50fache.

Die Ausbeuteerhöhung beeinflusste die Epoxidierungsselektivität nicht. Mit dem $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY-System wurden bei der Oxidation von Styrol, Cyclohexen oder *cis*-Hex-2-en (nicht in der Tabelle) nur geringe Mengen an Nebenprodukten beobachtet (Tabelle 1). Bei der Styroloxidation treten die Produkte aus der Spaltung der Doppelbindung, z.B. Benzaldehyd, nur in Mengen unter 3 % bezogen auf die Gesamtausbeute auf. Bei der Oxidation von Cyclohexen mit dem Zeolithkatalysator wird weder Cyclohexenyl-2-hydroperoxid, Cyclohex-2-enol noch Cyclohex-2-enon gebildet. Offenbar spielen die Radikale $(\text{OH})^\cdot$, $(\text{OOH})^\cdot$ und andere reaktive Sauerstoffverbindungen wie $^1\text{O}_2$, unter den Reaktionsbedingungen nur eine untergeordnete Rolle^[18]. Das gleiche gilt für Reaktionen der Epoxide mit dem Lösungsmittel. Im homogenen Katalysatorsystem könnte ein alkalisch-wäßriger Puffer diese Nebenreaktionen unterdrücken, im Zeolithkatalysator scheint das freie Amin die sauren Eigenschaften der Zeolithoberfläche zu unterdrücken. Dies ist wohl

der entscheidende Vorteil unseres Systems gegenüber Ti- β - und $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Faujasit-Katalysatoren, bei deren niedrigem pH-Wert an der Zeolithoberfläche unerwünschte Folgereaktionen eher die Regel als die Ausnahme sind^[1,3].

Anscheinend ist die Struktur des tmtacn-Liganden der entscheidende Faktor für die epoxidierende Wirkung des Mangans, da mit der Stammverbindung tacn als Ligand nur heftige Zersetzung des Oxidationsmittels H_2O_2 bei sehr geringer Produktausbeute auftritt. Ein Grund für den ausgeprägten Unterschied beider Liganden könnte sein, daß die Methylierung die Aminliganden vor Oxidation schützt. Außerdem legen die Methylgruppen möglicherweise einen hydrophoben Schutzschild um das Mn-Ion (Abb. 2), der die Adsorption eines Olefins an das peroxidaktivierte Mn-Ion begünstigen und zugleich die Annäherung neuer Peroxidmoleküle und damit die katalytische H_2O_2 -Zersetzung hemmen könnte.

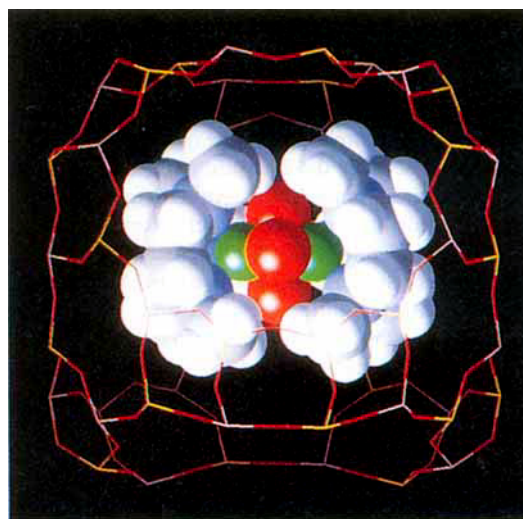
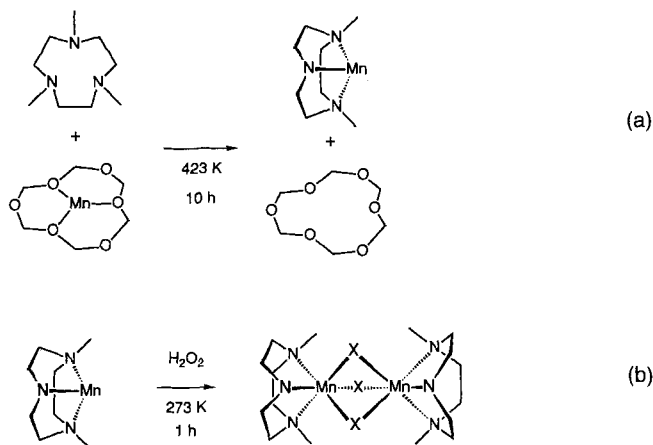


Abb. 2. Computermodell (Cerius², Molecular Simulations Inc.) eines zweikernigen Mn-tmtacn-Komplexes im Hohlraum von Zeolith Y (Farbcode: Mn = grün, O = rot, N = blau, C = grau, H = weiß).

Im Fall der homogenen Katalyse setzt die Umsetzung des Substrats fast sofort ein, während bei der $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ -NaY-katalysierten Reaktion zunächst eine Induktionsperiode durchlaufen wird. In dieser Zeit entwickelt sich im ESR-Spektrum ein 16-Linien-Signal mit einer Hyperfeinkopplungskonstante $A = 78$ G, die für Mn^{III} - Mn^{IV} -Zweikernkomplexe typisch ist^[19]. Obgleich sich auch andere, ESR-inaktive Spezies gebildet haben könnten, spricht die Korrelation zwischen der Induktionsperiode und dem Auftreten des Mn^{III} - Mn^{IV} -Zweikernkomplexes dafür, daß die katalytische Reaktion unter Bedingungen stattfindet, die die Bildung von zweikernigen Mn-Komplexen unter Oxidation der Mn^{II} -Ionen in den Hohlräumen des Zeolith Y begünstigen. Analoge Spektren werden nach Behandlung der Zeolithe Mn-Na-ZSM-5 oder Mn-Na-A mit tmtacn und Zugabe von H_2O_2 nicht beobachtet. Dies führt auch zu der Annahme, daß die Bildung der Zweikernkomplexe auf die innere Oberfläche von Zeolith Y beschränkt ist. Solche Zweikernkomplexe können Mangan in der Oxidationsstufe IV enthalten. Mn in dieser Oxidationsstufe kann als Sauerstoffüberträger fungieren.

Die mögliche räumliche Wechselwirkung zwischen NaY-Hohlräumen und zweikernigen Mn-tmtacn-Komplexen, wie $[(\text{tmtacn})\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}_2(\text{OH})-\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tmtacn})]^{2+}$ wurde mit Molecularmodelling untersucht^[20]. Demnach scheinen diese Komplexe

genau in den Faujasit-Superkfig zu passen (Abb. 2). Schema 1 fat die vorgeschlagene Komplexbildung des Mn^{2+} -Ions durch tmtacn innerhalb des Zeoliths und die Bildung der großen Zweikernkomplexe bei Zugabe von H_2O_2 zusammen.



Schema 1. Vorgeschlagene Reaktionen von Mangan-Ionen und tmtacn innerhalb von Zeolith Y. Reaktion (a): Während der Chelatbildung wird die Koordination von Mn^{II} am Zeolith aufgehoben, und es bildet sich ein einkerniger $[Mn^{II}(tmtacn)]^{2+}$ -Chelatkomplex. Reaktion (b): Aus $[Mn^{II}(tmtacn)]^{2+}$ -NaY und H_2O_2 in einem Wasser/Aceton-Gemisch bilden sich zweikernige Mn^{III} - Mn^{IV} -Komplexe oder andere Dimerisierungsprodukte ($X = O^{2-}$, OH^- oder andere O-haltige Liganden).

Ein Filtrationsexperiment bestätigte letztendlich, daß die katalytische Reaktion tatsächlich am $[Mn(tmtacn)]^{2+}$ -NaY-Zeolith stattfindet. Bei zwei unter identischen Bedingungen durchgeführten Styroloxidationen wurde bei einer Probe nach etwa 5% Umsetzung der Katalysator entfernt. In dieser Probe veränderte sich die Ausbeute an Oxidationsprodukten nicht mehr, während sie in der Vergleichsprobe mit Katalysator auf 20% anstieg.

Die Bildung von Mangankomplexen mit cyclischen Aminliganden innerhalb von Zeolithhohlrumen führt zu neuen Katalysatoren mit hoher Epoxidierungsselektivitt. Aus dem großen Einfluß der Ligandenstruktur und des Lösungsmittels auf die Reaktivität sowie der Muster der Substrat- und Produktselektivitt^[2,11], ergibt sich das Bild eines Katalysators, dessen aktive Zentren, von sterisch anspruchsvollen Liganden abgeschirmt, in den Hohlräumen des Zeolith Y eingebettet sind.

Eingegangen am 19. März 1996 [Z 8945]

Stichworte: Alkene · Epoxidierungen · Katalyse · Komplexe mit Stickstoffliganden · Zeolithe

- [1] A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151.
- [2] K. M. Reddy, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1993**, *143*, 275.
- [3] P. P. Knops Gerrits, D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543.
- [4] R. F. Parton, I. F. Vankelecom, M. J. Casselman, C. P. Bezoukhanova, J. B. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *370*, 541; T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *ibid.* **1995**, *378*, 159.
- [5] K. J. Balkus, M. Eissa, R. Levado, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10753.
- [6] N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1521.
- [7] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71.
- [8] S. B. Kumar, S. P. Mirajkar, G. C. G. Pais, P. Kumar, R. Kumar, *J. Catal.* **1995**, *156*, 163.
- [9] G. H. Searle, R. J. Geue, *Austr. J. Chem.* **1984**, *37*, 959; K. Wiegardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3086.
- [10] T. I. Barry, L. A. Lay, *Nature* **1965**, *208*, 1312.
- [11] B. Bleaney, D. J. E. Ingram, *Proc. Royal Soc. London A* **1951**, *205*, 336.
- [12] D. E. De Vos, B. M. Weckhuysen, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

- [13] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, **1970**.
- [14] P. Chaudhuri, K. Wiegardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329.
- [15] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. P. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637.
- [16] S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Humphreys (Unilever), US Patent 5,329,024, **1994**.
- [17] K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1203; *ibid.* **1993**, *89*, 4035.
- [18] A. A. Frimer, *Singlet Oxygen*, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1985**; R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [19] K. Wiegardt, U. Bossek, L. Zsolnai, G. Huttner, G. Blondin, J.-J. Girerd, F. Babonneau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 651; R. Hage, B. Krijnen, J. B. Warnaar, F. Hartl, D. J. Stuifkens, T. L. Snoeck, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4973.
- [20] Molecular-Modelling-Rechnungen wurden mit dem Cerius²-Softwarepaket von Molecular Simulations Inc. durchgeführt. Plausible Koordinaten für den dimeren Mn-tmtacn-Komplex wurden folgender Arbeit entnommen: K. Wiegardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398.
- [21] D. E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917; *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Auf dem Weg zum Design porrer organischer Festkörper: durch Trimesinsäure-Anionen aufgespannte modulare Wabengitter**

Rosa E. Melendez, C. V. Krishnamohan Sharma, Michael J. Zaworotko*, Carey Bauer und Robin D. Rogers

Das Design und das Kristall-Engineering von funktionellen Festkörpern beruhen darauf, die Packung in den Kristallen zu kontrollieren, wobei die ganze Bandbreite der zwischenmolekularen Kräfte von kovalenten Wechselwirkungen bis hin zu schwachen Wasserstoffbrückenbindungen genutzt wird^[1, 2]. Im Hinblick auf Porosität, einer angesichts der kommerziellen Bedeutung der Zeolithe besonders wichtigen Eigenschaft, wird zunehmend deutlicher, daß auch nichtkovalente Wechselwirkungen räumlich gerichtet und genügend stark sein können, um Porosität zu erzielen^[3]. Mehrere Arbeitsgruppen haben kürzlich gezeigt, daß eine modulare Strategie des Kristall-Engineering dazu geeignet ist, molekulare Symmetrien auf die Struktur des Kristall oder sogar auf seine Raumpgruppensymmetrie zu bertragen^[4–9].

Mit zwei- oder dreidimensionalen Gerüsten läßt sich aber wegen des Selbsteinschlusses oder der Selbstdurchdringung identischer Gerüste meist doch keine Porosität erzielen^[4b, 7a, 9]. In diesem Zusammenhang interessiert Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure, H_3TMA) als Baustein, da sie in vorher-sagbarer Weise über das bekannte Carbonsuredimer-Wasserstoffbrücken-Motiv zu einem sich durchdringenden Wabengitter aggregiert, das 11  große Hohlrume^[10] aufweist^[6, 11].

[*] Prof. M. Zaworotko, R. E. Melendez, Dr. C. V. K. Sharma
Department of Chemistry
Saint Mary's University
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)
Telefax: Int. +902/420 5261;
Email: mzaworot@science.stmarys.ca
Dr. C. Bauer, Prof. R. D. Rogers
Department of Chemistry
Northern Illinois University
DeKalb, IL 60115-2862 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Research Council (NSERC) und von der Environmental Science and Technology Alliance of Canada (ESTAC) gefördert.