

In-situ-Beobachtung eines heterogenen Pd-Katalysators für die Polyketonsynthese**

Wilhelmus P. Mul,* Heiko Oosterbeek,
Gerhard A. Beitel, Gert-Jan Kramer und Eite Drent

Anfang der achtziger Jahre entdeckte man eine Klasse äußerst wirksamer Palladiumkatalysatoren, mit denen die effiziente Synthese eines vollkommen regelmäßig alternierenden aliphatischen Polyketons ($n\text{CH}_2\text{CH}_2 + n\text{CO} \rightarrow [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})]_n$) möglich war.^[1–3] Bei diesen Katalysatoren handelt es sich um Pd^{II} -Komplexe mit einem zweizähligen Chelatliganden und zwei schwach assoziierten Anionen. Beträchtliche Aufmerksamkeit wurde der vollkommen regelmäßig alternierenden Struktur des Copolymers sowohl in experimentellen^[1, 3–7] als auch in theoretischen Untersuchungen^[8–10] gewidmet. Der Mechanismus für das Kettenwachstum des Copolymers besteht aus zwei aufeinander folgenden Schritten: dem migratorischen CO-Einschub in die Pd-Alkyl-Bindung der wachsenden Polymerkette und der anschließenden migratorischen Insertion von Ethen in die entstandene Pd-Acyl-Bindung. Es ist allgemein anerkannt, dass aus thermodynamischen Gründen keine doppelte CO-Insertion stattfindet, während der doppelte Einschub von Ethen wegen der höheren Affinität der Pd^{II} -Zentren für CO kinetisch gehindert ist. Allerdings konzentrierten sich bisher alle experimentellen Untersuchungen zum Mechanismus auf die Copolymerisation in Lösung, während unter den tatsächlichen Bedingungen des Verfahrens (Suspension oder Gasphase) der zunächst eine aktive Stelle aufweisende Katalysator heterogenisiert wird und sich an der Oberfläche oder im Innern des Copolymers befindet.

Es gibt zwar mehrere Methoden zur In-situ-Untersuchung von Katalysatoren mit einer aktiven Stelle in Lösung,^[11, 12] doch fehlen Techniken, mit denen sich die Katalyse an träge gebundenen Katalysatoren

mit einer aktiven Stelle direkt verfolgen lässt.^[13] Die polarisationsmodulierte Reflexions/Absorptions-IR-Spektroskopie (PM-RAIRS) ist eine Adaptation der bekannten Reflexions/Absorptions-IR-Spektroskopie, um an Metalloberflächen adsorbierte Spezies mit submonomolekularer Empfindlichkeit untersuchen können. Sie ermöglicht den Nachweis von Signalen, die gewöhnlich von den intensiven Gasphasenabsorptionsbanden überlagert werden.^[14–16] Wir verwendeten die PM-RAIRS, um die CO/Ethen-Copolymerisation an dem Pd-Katalysator mit einer aktiven Stelle [(dppp)Pd(CH_3)(OTf)] **1** (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan; OTf =

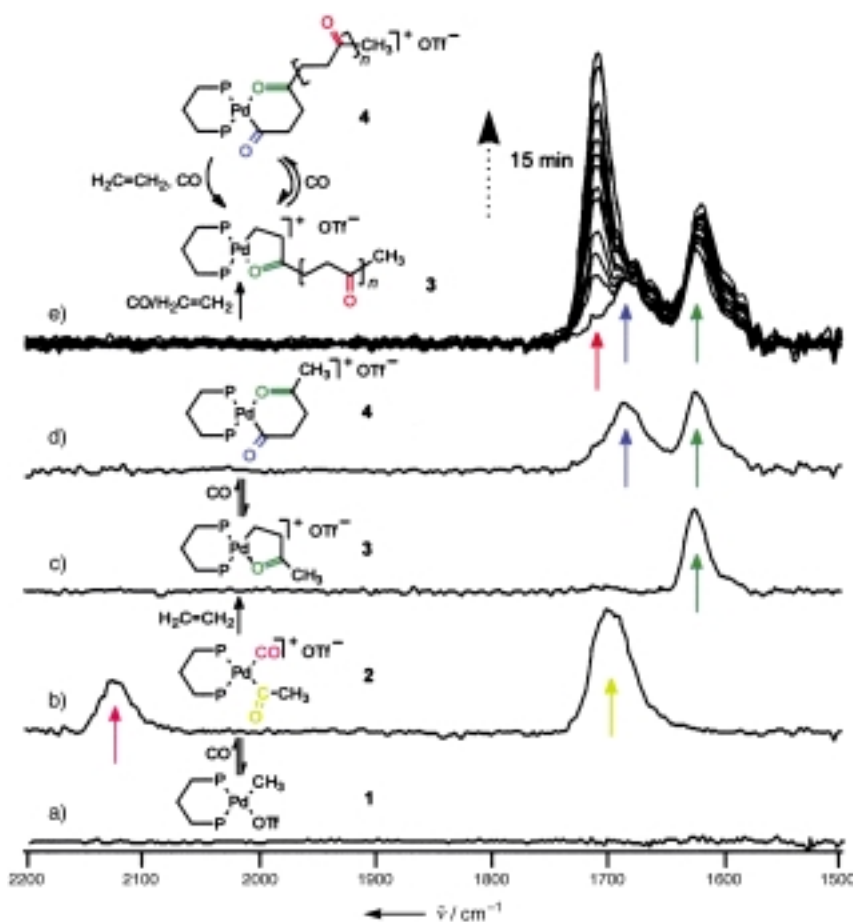


Abbildung 1. In-situ-PM-RAIR-Spektren einer Probe von mikrokristallinem **1** a) bei Raumtemperatur, b) unter 500 mbar CO, c) unter 2 mbar CO und 333 mbar Ethen, d) bei anschließendem Einwirken von 750 mbar CO und e) während der nachfolgenden Polymerisation unter 666 mbar CO/Ethen (1/1; Entwicklung des Spektrums in Abständen von 15 min). Die Phenylgruppen von dppp wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.

[*] Dr. W. P. Mul, H. Oosterbeek, Dr. G. A. Beitel,^[+]
Prof. Dr. G.-J. Kramer, Prof. Dr. E. Drent
Shell Research and Technology Centre
P.O. Box 38000, 1030 BN Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-630-2930
E-mail: pim.w.p.mul@opc.shell.com

[+] Gegenwärtige Adresse:
Ferroelectric Technologies, Memory products
Infineon Technologies AG, MP ET F
Otto-Hahn-Ring 6, 81730 München (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. H. P. C. E. Kuipers für sein Interesse, den Mitgliedern des Carilon Polymer Teams bei Shell für hilfreiche Diskussionen und der Shell International Chemicals B.V. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

OSO_2CF_3 = Triflat) in mikrokristalliner Form (d.h. ohne Lösungsmittel) zu verfolgen und konzentrierten uns auf zwei Aspekte des Prozesses: die einzelnen Insertionsschritte und das Copolymerwachstum.

Die einzelnen Insertionsschritte konnten verfolgt werden, indem der Katalysator abwechselnd der CO- und der Ethen-Atmosphäre ausgesetzt wurde. Ausgehend von **1** führte die aufeinanderfolgende Zugabe von CO, Ethen und CO zur schrittweisen Bildung des sechsgliedrigen Palladacyclus **4** (Abbildung 1 a–d). Das PM-RAIR-Spektrum von mikrokristallinem **1** weist im gewählten Frequenzbereich keine Signale

auf (Abbildung 1 a). Bei Umsetzung dieser Verbindung mit 500 mbar CO bei Raumtemperatur treten im IR-Spektrum zwei neue Banden bei 2125 und 1695 cm^{-1} auf, die auf die Bildung von $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})](\text{OTf})$ **2** (Abbildung 1 b) schließen lassen. Die IR-Bande bei 2125 cm^{-1} entspricht einer kationischen Pd-Carbonyl-Einheit, die bei 1695 cm^{-1} einer durch CO-Insertion in die Pd-Methyl-Bindung gebildeten Pd-Acyl-Gruppe.^[17] Diese Reaktion ist wie in Lösung reversibel:^[12, 18] Nach Entfernen des CO wird der ursprüngliche Komplex zurückgebildet. Bei allmählicher Zunahme des CO-Drucks über dem Komplex **1** entwickelte sich die Pd-Carbonyl-Bande zunächst etwas schneller als die Pd-Acyl-Bande, was auf signifikante Mengen der Zwischenstufe $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{CO})\text{CH}_3]^+$ hindeutet und mit entsprechenden Beobachtungen in Lösung übereinstimmt.^[4, 18]

Nach Vermindern des CO-Drucks auf 2 mbar und Zugabe von Ethen bei 333 mbar wurde das in Abbildung 1 c gezeigte Spektrum aufgenommen. Eine neue IR-Bande bei 1625 cm^{-1} lässt die Bildung des fünfgliedrigen Palladacyclus **3** durch Ethen-Insertion in die Pd-Acyl-Bindung und gleichzeitige Koordination der (nun vorliegenden) Ketoncarbonylgruppe an das Pd-Zentrum erkennen.^[19] Das IR-Spektrum weist keine Merkmale auf, die der Koordination anderer Liganden wie CO oder Triflat (siehe unten) an das quadratisch-planar umgebene 16e-Pd^{II}-Zentrum zugeschrieben werden können.

Der Palladacyclus **3** wurde anschließend mit CO bei einem Druck von 750 mbar behandelt, was zum Auftreten einer IR-Bande bei 1690 cm^{-1} führte, während das Signal bei 1625 cm^{-1} unverändert blieb (Abbildung 1 d). Dies lässt auf die Bildung von **4** durch CO-Insertion in die Pd-Alkyl-Bindung des (geöffneten) Palladacyclus **3** schließen. Der Komplex **4** enthält sowohl eine Acylgruppe (1690 cm^{-1}) als auch eine chelatisierende Carbonyleinheit (1625 cm^{-1}). Die chelatisierenden Carbonylgruppen in **3** und **4** sind also durch IR-Spektroskopie nicht voneinander zu unterscheiden. Auch die zweite CO-Insertion ist reversibel: Verminderung des CO-Drucks auf 2 mbar führt zu einer allmählichen Abnahme ($t_{1/2} \approx 15$ min) des Acylsignals bei 1690 cm^{-1} . Das Verhältnis zwischen **3** und **4** hing vom CO-Partialdruck ab. Überraschenderweise und anders als nach der ersten CO-Insertion änderte sich das Spektrum bei Einwirkung von 333 mbar Ethen auf **4** nicht, obwohl das Auftreten des freien Ketons erwartet wurde. Das lässt den Schluss zu, dass unter diesen Bedingungen kein Einschub von Ethen in die Pd-Acyl-Bindung von **4** erfolgt. Diese Annahme wurde durch einen analogen Versuch bestätigt, bei dem das sogar noch schwächer koordinierende BF_4^- -Ion anstelle von Triflat verwendet wurde. In diesem Fall verlief die CO-Abspaltung von **4** wesentlich langsamer ($t_{1/2} \approx 120$ min). Auch mehrstündiges Einwirken von 333 mbar Ethen auf diesen relativ stabilen Palladacyclus führte nicht zur Insertion von Ethen in die Pd-Acyl-Bindung. Diese erfolgte nur in Gegenwart beträchtlicher Mengen CO (siehe unten), was darauf hinweist, dass der Ethen-Einschub in diesen mikrokristallinen Katalysator CO-vermittelt ist.

Die Koordination des Triflat-Ions konnte während der ersten aufeinander folgenden Schritte beobachtet werden. Nichtkoordinierte (oder durch schwache Ionenpaarwechselwirkungen gebundene) und koordinierte Triflat-Ionen haben

unterschiedliche IR-Absorptionen.^[20] Wie im niederfrequenten Bereich der Spektren deutlich wird, besetzt das Triflat-Ion zunächst die vierte Koordinationsstelle in **1** (Abbildung 2 a), wird bei den ersten Monomer-Insertionen aber „zur Seite

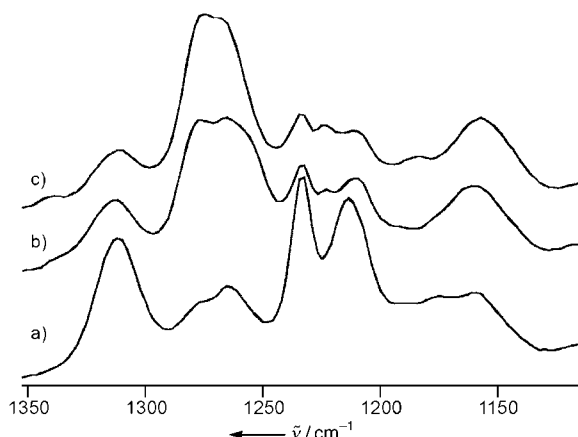


Abbildung 2. In-situ-PM-RAIR-Spektren einer Probe von mikrokristallinem **1** a) bei Raumtemperatur, b) unter 500 mbar CO, c) unter 2 mbar CO und 333 mbar Ethen. Man beachte die Änderung von koordiniertem (a) zu nichtkoordiniertem Triflat-Ion (c).^[20] Die Spektren a–c geben die niedrigen Frequenzbereiche der Spektren in Abbildung 1 a–c wieder.

gedrängt“, bis es in **3** im Wesentlichen nichtkoordiniert ist (Abbildung 2 c). Die Absorptionssignale für koordiniertes Triflat sind dann fast auf Null zurückgegangen. Das bedeutet, dass zumindest zu Beginn nahezu alle Katalysatorstellen, auch die im Innern des mikrokristallinen Feststoffs, mit CO und Ethen reagiert haben, da die RAIRS alle Moleküle mit gleicher Empfindlichkeit detektiert.

Das Wachstum des Copolymers konnte in situ verfolgt werden, indem der Pd-Katalysator bei Raumtemperatur einer CO/Ethen-Atmosphäre (666 mbar) ausgesetzt wurde, wobei von einem Gemisch aus **3** und **4** ausgegangen wurde. Mit fortschreitender Polymerisation entwickelte sich ein Signal bei 1705 cm^{-1} (Abbildung 1 e), das den Carbonylgruppen der wachsenden Polyketonkette entspricht. Dieser Wachstumsprozess konnte über mehrere Tage verfolgt werden, in deren Verlauf die Wachstumsgeschwindigkeit allmählich abnahm. Während der Polymerisation blieben die Intensitäten der Signale für die Pd-Acyl-Gruppe bei 1690 cm^{-1} , erkennbar als Schulter der 1705- cm^{-1} -Bande, und für das/die chelatisierende(n) Keton(e) bei 1625 cm^{-1} konstant. Das bedeutet, dass die Gesamthäufigkeit von **3** und **4** und ihr Verhältnis konstant blieben und dass beide Ruhezustände des Katalysators sind. Fehlende Signale in der 2100- cm^{-1} -Region sprechen gegen einen offenkettigen Komplex (**d** in Schema 1), den Haupt-ruhezustand für einen Pd(phen)-Polyketon-Katalysator in Lösung (phen = 1,10-Phenanthrolin).^[4] Markierungsversuche ($^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$) ergaben, dass im Unterschied zu den ersten CO- und Ethen-Insertionsschritten im Verlauf der Copolymerisation nur ein Teil der aktiven Stellen des Katalysators tatsächlich zum Polymerwachstum beiträgt, ihr Anteil hängt von der Herstellung der Probe und von der Reaktionsdauer ab.

Eines der bemerkenswertesten Ergebnisse dieser Untersuchung ist, dass die Insertion von Ethen während des

Copolymerwachstums (in die Pd-Acyl-Bindung von **4**) CO-vermittelt ist. Dies wurde bisher weder bei Untersuchungen in Lösung beobachtet noch theoretisch ermittelt.^[8–10] Man nahm an, dass Ethen das chelatisierende Keton in **4** rasch ersetzt und anschließend unter Bildung des fünfgliedrigen Palladacyclus **3** inseriert.^[2] Versuche in Lösung bestätigten das.^[4] Die Insertion von Ethen erfolgt in zwei Reaktionsschritten: 1) Substitution des chelatisierenden Ketons in **4** durch Ethen (**4** → **f**, Schema 1) und 2) Acylwanderung zu diesem Ethenmolekül (**f** → **3**). Der zweite Schritt als solcher verläuft im mikrokristallinen Zustand leicht, denn anderenfalls wäre eine Copolymerisation überhaupt nicht zu erreichen. Um den ersten Reaktionsschritt kinetisch zu ermöglichen, ist offenbar CO erforderlich. Berücksichtigt man, dass Substitutionen an quadratisch-planar umgebenen Pd^{II}-Zentren im Allgemeinen durch Assoziation erfolgen,^[5, 21] kann ein geeigneter Reaktionsweg für die Umwandlung von **4** in **f** hergeleitet werden. Wir gehen davon aus, dass die Substitution des chelatisierenden Ketons in **4** durch Ethen in zwei aufeinander folgenden Schritten stattfindet: assoziative Substitution des chelatisierenden Ketons durch CO (**4** → **c** → **d**) und anschließende assoziative Substitution dieses CO-Liganden durch Ethen (**d** → **e** → **f**). Die Substitution des chelatisierenden Ketons durch CO ist leichter als die durch Ethen, weil sie thermodynamisch weniger gehindert ist und weil sich ein eintretender CO-Ligand dem sterisch gehinderten katalytischen Pd-Zentrum end-on nähern kann (**4** → **c**), während sich ein eintretender Ethenligand dem Katalysator sterisch raumfüllender side-on nähern muss (**4** → **g**). Die Substitution von CO durch Ethen ist zwar thermodynamisch ungünstig,^[4, 8, 10] aber das CO-koordinierte Pd-Zentrum in **d** ist sterisch weniger

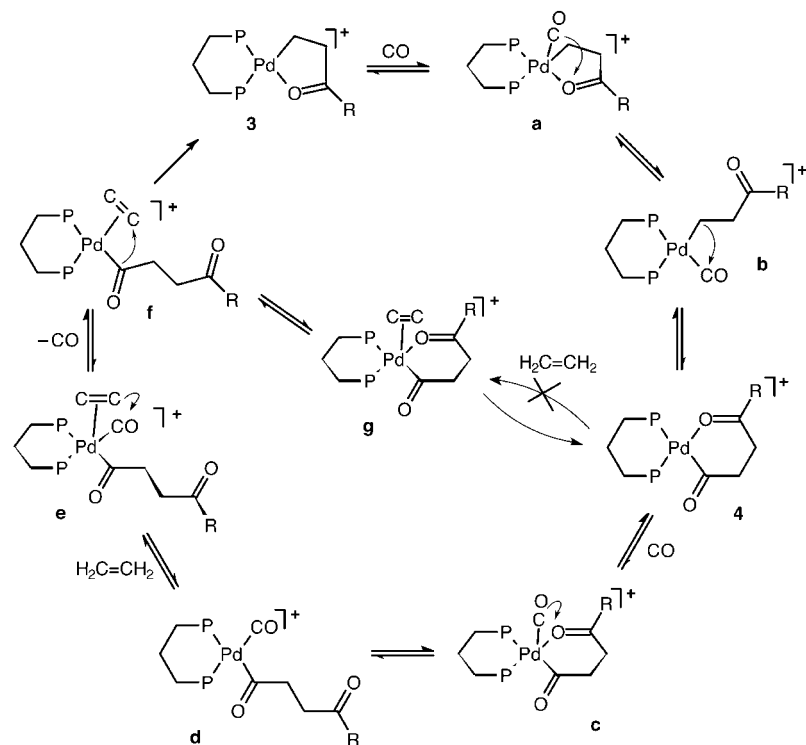
gehindert als das im sechsgliedrigen Palladacyclus **4** und erleichtert so die für den (assoziativen) CO-Austausch erforderliche seitliche Annäherung von Ethen. Damit steht ein niederenergetischer Reaktionsweg für die Bildung des Ethenkomplexes **f** zur Verfügung, in den sich Ethen rasch einschieben kann (**f** → **3**). Brookhart et al. haben gezeigt, dass die Öffnung des sechsgliedrigen Palladacyclus von [(phen)-Pd{C(O)CH₂CH₂C(O)CH₃}]⁺ durch Ethen und dessen anschließende Insertion in die Pd-Acyl-Bindung in Lösung leicht verlaufen.^[4] Der Grund hierfür könnte die Art der verwendeten Liganden – ein Phenanthrolinligand ist flach und lässt mehr Raum für die Annäherung von Ethen an das Pd-Zentrum aus apikaler Position – oder das Vorhandensein eines Lösungsmittels sein.

Mit einem speziellen spektroskopischen Verfahren (PM-RAIRS) konnten wir die CO/Ethen-Copolymerisation an einem mikrokristallinen Palladiumkatalysator direkt verfolgen und einige interessante molekulare Aspekte dieser Reaktion klären.

Experimentelles

PM-RAIRS-Experimente wurden in einer selbst gebauten Küvette durchgeführt, die Untersuchungen bei Gasdrücken bis zu 1 bar ermöglicht.^[16] Als reflektierendes Substrat wurden mit Gold beschichtete Silicium-Wafer (Topsil) verwendet. Eine Probe des Katalysators [(dppp)Pd(CH₃)(OTf)] **1** wurde hergestellt, indem ein kleiner Tropfen einer Lösung von [(dppp)Pd(CH₃)(CH₃CN)](OTf)^[7] in Dichlormethan auf dem goldbeschichteten Wafer platziert wurde. Nach dem Trocknen zeigte die PM-RAIRS, dass das Acetonitril verdampft war (Abbildung 2a). Kraftmikroskopische Untersuchungen ergaben, dass die Probe hauptsächlich aus regelmäßigen Mikrokristallinseln mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 10 nm bestanden, von denen jede ca. 2.5 × 10³ Katalysatormoleküle enthielt. Aus der Dichte von etwa 4 × 10¹⁰ Inseln pro cm² wurde eine Belegung von 10¹⁴ Molekülen pro cm² bestimmt, die durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Messungen gestützt wurde (10¹⁴ Pd-Atome pro cm²). Aus der Größe der Mikrokristalle ergibt sich, dass sich ungefähr 35 % der Katalysatormoleküle an der Oberfläche der Kristalle befanden.

Eingegangen am 25. Oktober 1999 [Z 14181]



Schema 1. Vorgeschnagener katalytischer Kettenfortpflanzungszyklus mit beobachteten (**3**, **4**) und angenommenen Zwischenstufen (**a**–**f**); R bezeichnet die wachsende Polyketonkette; die Phenylgruppen von dppp wurden weggelassen.

- [1] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organometal. Chem.* **1991**, 417, 235–251.
- [2] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663–681.
- [3] A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 303–310.
- [4] F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4746–4764.
- [5] K. Vrieze, J. H. Groen, J. G. P. Delis, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, *New. J. Chem.* **1997**, 21, 807–813.
- [6] T.-W. Lai, A. Sen, *Organometallics* **1996**, 3, 866–870.
- [7] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1992**, 11, 1598–1603.
- [8] P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7337–7344.
- [9] P. Margl, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, 15, 5519–5523.
- [10] M. Svensson, T. Matsubara, K. Morakuma, *Organometallics* **1996**, 15, 5568–5576.
- [11] I. Horváth, J. M. Millar, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1339–1351.

- [12] R. Whyman, *CHEMTECH* **1991**, 21, 414–419.
 [13] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112–1114.
 [14] W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson, J. Overend, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 574–580.
 [15] L. A. Nafie in *Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Hrsg.: M. W. Mackenzie), Wiley, London, **1988**, S. 67–104.
 [16] G. A. Beitel, A. Laskov, H. Oosterbeek, E. W. Kuipers, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12494–12502.
 [17] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12117–12118.
 [18] I. Tóth, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 115, 10388–10389.
 [19] F. Ozawa, T. Hayashi, H. Koide, A. J. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1469–1470.
 [20] W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 100–110.
 [21] R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, 34, 219–292.

Induktion lamellarer mesomorpher Strukturen in columnare Phasen bildenden 1,3,5-Triazininen durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit Elektronenacceptoren**

Daniela Goldmann, Dietmar Janietz,* Claudia Schmidt und Joachim H. Wendorff

Die molekulare Organisation in thermotropen flüssigkristallinen Phasen resultiert ganz wesentlich aus der starren anisometrischen Architektur der beteiligten Einzelmoleküle. Triebkraft für molekulare Selbstorganisation können jedoch auch starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen nichtflüssigkristallinen Molekülen sein, durch die nichtkovalent gebundene anisometrische Aggregate gebildet werden. Die beiden Prinzipien können durch den Einbau einer intramolekularen Funktion in Moleküle mit formanisotroper Gestalt kombiniert werden.^[1] Dadurch kann die Bildung von Flüssigkristallen durch gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen mit einer komplementären Komponente gesteuert werden. Columnare flüssigkristalline Strukturen beispielsweise können durch die Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen^[2] oder von Wasserstoffbrückenbindungen^[3] zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen spezifisch manipuliert werden.

Denkbar sind Systeme mit „seitlich offenem“ Kernbereich, die als Einzelkomponenten columnare Phasen bilden, die aber auch das Andocken einer zweiten Komponente an einer

molekularen Erkennungsfunktion in der inneren Kernregion ermöglichen (Side-by-Side-Wechselwirkungen). Ist der zentrale Molekülteil zugleich ein Elektronendonator, dann sollte Strukturbildung zusätzlich durch Assoziation mit Elektronenacceptoren via CT-Wechselwirkungen senkrecht zur Molekülperipherie (Face-to-Face-Wechselwirkungen) möglich sein (Abbildung 1). Um dieses Konzept zu realisieren, synthetisierten wir 2,4,6-Triarylamino-1,3,5-triazine mit langen

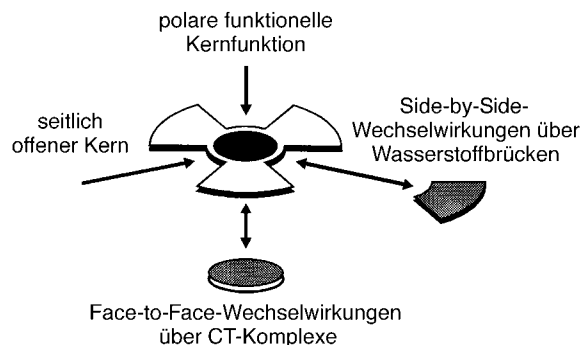
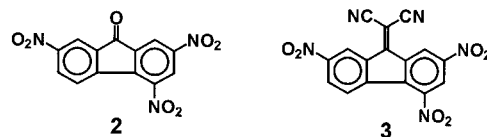
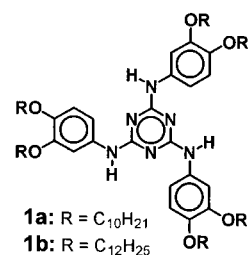


Abbildung 1. Aspekte zur Steuerung der Strukturbildung bei funktionalisierten, columnaren Phasen bildenden Flüssigkristallen durch nichtkovalente Assoziation mit komplementären Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Donor-Acceptor-Komplexbildung.

peripheren Alkoxy substituenten und mit einer elektronenreichen polaren Gruppe im Zentrum.^[7] Triazine mit sechs lipophilen Seitenketten bilden im reinen Zustand columnare Mesophasen.^[8] Durch Wasserstoffbrücken zu komplementären, alkoxy substituierten Benzoessäuren können die zweidimensionalen Gittersymmetrien gesteuert^[1,9] und auch eine hexagonale columnare Mesophase induziert werden.^[10]

Wir berichten hier über mesomorphe Aggregate aus den als Elektronendonoren wirkenden hexagonal columnar (Col_{hd}) flüssigkristallinen, sechsfach alkoxy substituierten 2,4,6-Triaryl-amino-1,3,5-triazinen **1a**, **1b**^[8] und den nichtmesogenen Acceptoren 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on **2** und (2,4,7-Trinitrofluoren-9-yliden)malodinitril **3**.^[11] Laut Polarisationsmikros-



kopie und Differentialthermoanalyse (DSC) bilden die Mischungen der Melamine **1** mit **2** und **3** zumindest bei einem Molverhältnis der Komponenten von 1:1 eine enantiotrope Mesophase (Tabelle 1).

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Janietz, Dr. D. Goldmann
 Fachbereich Chemie und Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik
 Universität Potsdam
 Kantstraße 55, 14513 Teltow (Deutschland)
 Fax: (+49) 3328-46510
 E-mail: janietz@rz.uni-potsdam.de
 Dr. C. Schmidt, Prof. Dr. J. H. Wendorff
 Institut für Physikalische Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität Marburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. J. dankt Prof. C. Tschierske, Universität Halle, für die hilfreichen Diskussionen.