

auch die $c_{\beta\text{-CD},f}$ -Werte am Beginn der Micellbildung gezeigt.

Der Wert von $c_{\beta\text{-CD},f}$ am Beginn der Micellbildung nimmt mit wachsender Alkylkettenlänge des Tensids zu. Diese Zunahme ist der Grund, warum die k_{obs} -Werte im Minimum der Kurven k_{obs} gegen c_s mit wachsender Kettenlänge zunehmen. Naheliegender wäre, dass die Konzentration an unkomplexiertem β -CD im Gleichgewicht mit dem Micellsystem abnimmt, wenn die Alkylkettenlänge des Tensids zunimmt, da damit dessen Hydrophobie wächst. Es ist allerdings nötig, dass man das System aus Micellen und CD als System betrachtet, in dem die Selbstassoziation des Tensids mit seiner Micellbildung und der Komplexbildung durch CD konkurriert. Dies steht im Gegensatz zur herkömmlichen Vorstellung, nach der die CD-Komplexbildungskapazität gesättigt sein muss, ehe die Micellbildung beginnen kann. Eine Zunahme der Hydrophobie des Tensids führt zu einer größeren Neigung zur Komplexbildung mit CD, bedeutet aber zugleich eine zunehmende Tendenz zur Micellbildung. Die kritische Micellbildungskonzentration eines Tensids kann man als Maß für seine Tendenz zur Selbstassoziation betrachten. Gewöhnlich ist die Neigung zur Selbstassoziation umso höher und entsprechend die kritische Micellbildungskonzentration umso kleiner, je grenzflächenaktiver das amphiphile Monomer ist.^[11] Damit ist die kritische Micellbildungskonzentration umso kleiner, je länger die Alkylkette des monomeren Tensids ist.

Ein Studium der Literatur, die sich mit Unterschieden in den Bildungskonstanten von CD-Tensid-Komplexen befasst, deutet darauf hin, dass diese Unterschiede mit wachsender Länge der Alkylkette des Tensids zunehmen. Jenseits einer bestimmten Länge, die von der Art des Tensids abhängt, ergeben sich Abweichungen von dieser linearen Beziehung, was darauf hindeutet, dass die Werte für die Assoziationskonstanten zwischen Tensid und CD einen Grenzwert erreichen.^[12] Das Gleichgewicht zwischen Micellbildung und CD-Komplexbildung führt zu einer Zunahme von $c_{\beta\text{-CD},f}$ mit zunehmender Alkylkettenlänge in der Reihenfolge $\text{LTABr} < \text{TTABr} < \text{OTACl}$.

Die Folgerungen aus dieser $c_{\beta\text{-CD},f}$ -Konzentration für die Untersuchung von Mischungen aus Micellen und β -CD sind besonders wichtig im Hinblick auf die Stöchiometrie der Komplexe zwischen Tensid und β -CD, da das Vorliegen einer beträchtlichen Menge an unkomplexiertem CD die klassische Methode deutlich in Frage stellt. Die Ergebnisse in Tabelle 1 sprechen in der Tat für eine 1:1-Stöchiometrie der CD-Tensid-Komplexe. Aus den Daten lässt sich die Konzentration an komplexiertem β -CD in Gegenwart von OTACl zu $c_{\text{Tensid-}\beta\text{-CD}} = 6.65 \times 10^{-3} \text{ M}$ berechnen ($c_{\beta\text{-CD},\text{tot}} = c_{\beta\text{-CD},f} + c_{\text{Tensid-}\beta\text{-CD}}$). Da cmc_{app} kleiner ist als dieses $c_{\text{Tensid-}\beta\text{-CD}}$, können wir annehmen, dass OTACl- β -CD-Komplexe mit 1:1- und 1:2-Stöchiometrie vorliegen. Eine der Hauptfolgerungen, die sich aus dieser Untersuchung ergeben, ist darum die Notwendigkeit, die in der Literatur genannten Stöchiometriewerte der CD-Tensid-Komplexe zu revidieren, die aus cmc_{app} -Werten abgeleitet sind.

Eingegangen am 2. Dezember 1999 [Z14350]
veränderte Fassung am 14. April 2000

- [1] E. Fenyvesi, L. Szente, N. R. Russell, M. McNamara, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 3, Cyclodextrins (Hrsg.: J. Szejtli, T. Osa), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [2] K. J. Sasaki, S. D. Christian, E. E. Tucker, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *49*, 281–289.
- [3] N. J. Turro, P. C. Kuo, *Langmuir* **1985**, *1*, 170–172.
- [4] T. Tominaga, D. Hachisu, M. Kamado, *Langmuir* **1994**, *10*, 4676–4680, zit. Lit.
- [5] L. García-Río, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4581–4587.
- [6] A. R. Alvarez, L. García-Río, P. Hervés, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, *Langmuir* **1999**, *15*, 8368–8375.
- [7] L. García-Río, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7383–7389.
- [8] Mit der Länge der Alkylkette des Tensids nimmt die Hydrophobie und folglich die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des CD-Tensid-Komplexes zu. Diese Zunahme der Komplexbildungskonstante spricht eigentlich für eine Verringerung der Konzentration an freiem CD im Gleichgewicht mit dem Micellsystem, wenn sich dieses erst einmal gebildet hat.
- [9] In CD-Tensid-Mischungen lässt sich die kritische Micellbildungskonzentration wie folgt definieren: $\text{cmc}_{\text{app}} = c_{\text{CD-Tensid}} + c_{\text{Tensidmonomer}} = c_{\text{CD-Tensid}} + \text{cmc}_{\text{real}}$; dabei ist cmc_{real} die Konzentration an freiem Tensidmonomer im Gleichgewicht mit dem Micellsystem und $c_{\text{CD-Tensid}}$ die Konzentration an durch das CD komplexiertem Tensidmonomer.
- [10] C. A. Bunton, G. Savelli, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 213–310.
- [11] J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, **1975**.
- [12] a) J. W. Park, H. J. Song, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6454–6458; b) T. Okubo, Y. Maeda, H. Kitano, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3721–3723.


Entstimmung von Abgasen aus Magermixmotoren durch reversible Adsorption von N_2O_3 in Alkalimetall-Faujasit-Zeolithen**

Asima Sultana, Raf Loenders, Orietta Monticelli,
Christine Kirschhock, Pierre A. Jacobs und
Johan A. Martens*

Adsorbentien für Stickstoffoxide (NO_x) nehmen eine Schlüsselstellung bei der Reinigung der Abgase magermixmotorbetriebener Fahrzeuge ein. Für die Adsorption von Stickstoffoxiden werden zurzeit basische Oxide eingesetzt, die diese als Nitrate binden. Doch sind diese Adsorbentien in hohem Maße anfällig für eine Vergiftung durch Schwefeloxide. Wir haben entdeckt, dass Alkalimetall-ausgetauschte

[*] Prof. Dr. ir. J. A. Martens, Dr. A. Sultana, Dr. R. Loenders, Dr. O. Monticelli, Dr. C. Kirschhock, Prof. Dr. ir. P. A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, 3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32)16-321998
E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

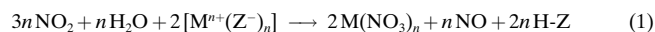
[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union (Brite-Euram-III-Projekte BE-95-2127 „SNR Technique“ und BE-97-4493 „SORP-TEC“) und von der belgischen Regierung (IUAP-PAI-Programm) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Faujasit-Zeolithe oberhalb von 200 °C NO und NO₂ selektiv als Distickstofftrioxid aufnehmen. Das gespeicherte N₂O₃ befindet sich auf einem definierten Adsorptionsort, um den es mit ebenfalls vorhandenen Wassermolekülen konkurriert. Daher kann es durch Partialdruckänderung wieder aus dem Zeolith verdrängt werden. Die Adsorption von Distickstofftrioxid durch diese Zeolithe wird nicht durch Schwefeloxide beeinträchtigt.

Der Betrieb moderner Magermix-Verbrennungsmotoren mit Luftüberschuss führt zu einer Senkung des Kraftstoffverbrauches und damit zu einer Verringerung der Kohlendioxidemission. Gleichzeitig wird aber die Menge der erzeugten Stickstoffoxide erheblich erhöht. Die in den Auspuffgasen enthaltenen Stickstoffoxide sind das zentrale Problem bei der Luftverunreinigung durch mit Kohlenwasserstoffen betriebene Fahrzeuge.^[1] Da die Auspuffgase von Magermixmotoren je nach Betriebsbedingung entweder einen hohen NO_x- oder einen hohen Rußanteil enthalten, bietet eine wirksame Beseitigung der Stickstoffoxide aus den Abgasen gleichzeitig auch eine Lösung des Rußproblems.^[2] Bei den momentan in der Entwicklung befindlichen Konzepten zur Verringerung der NO_x-Emission, nimmt die vorübergehende Speicherung der Stickstoffoxide in einem Adsorbens eine Schlüsselrolle ein. In einem katalytischen NO_x-Speicher- und Reduktions-System^[3] überführt ein oxidierender Katalysator die Stickstoffoxide in Nitrat, das durch basische Oxide chemisorbiert wird. In vorgegebenen Abständen wird das Nitrat durch fette Verbrennungsgase des Motors reduziert. Bei der Selective-NO_x-Recirculation-Technik^[4] wird zwischenzeitlich gespeichertes NO_x desorbiert und wieder in den Vergaser zurückgeführt. Der Nachteil der Nitratadsorbentien besteht darin, dass sie durch die Anreicherung der stabileren Sulfate, welche bei der Verbrennung schwefelhaltiger Kraftstoffe anfallen, mit der Zeit deaktiviert werden.

Distickstofftrioxid entsteht in wasserfreien Zeolithen bei Kontakt mit Stickstoffmonoxid ohne^[5] und mit Sauerstoff^[6, 7] oder bei Kontakt mit NO/NO₂-Gemischen.^[6] In wasserfreien Zeolithen wird das Distickstofftrioxid dann entweder heterolytisch in ein Nitrosonium-Ion und ein Nitrit- und/oder Nitrat-Ion gespalten,^[7, 8] oder es kann durch Reaktion mit Brønsted-aciden Zentren in ein Nitrosonium-Ion und Wasser zerfallen, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[9] Mit realen Abgasen hingegen, welche stets auch Wasser enthalten, trifft man eine völlig andere NO_x-Chemie an.^[5, 9, 10] In Alkali- oder Erdalkalimetall-ausgetauschtem Zeolith Y reagiert Stickstoffdioxid bei 80 °C mit Wasser unter Bildung von Nitrat und Stickstoffmonoxid [Gl. (1); Mⁿ⁺ repräsentiert das für das Ladungsgleichgewicht notwendige Kation und Z⁻ steht für das negativ geladene Zeolithgerüst]. Für NO weist der Zeolith bei dieser Temperatur und in Gegenwart von Wasser keine Affinität auf.^[10]



Als synthetisches Modellgemisch für reale, oxidierte Abgase diente Helium, welches mit 500 ppm NO, 500 ppm NO₂, 5 % H₂O, 10 % O₂ und 5 % CO₂ versetzt worden war. Dieses wurde über ein Festbett von Na-Y bei 150 °C geleitet (Abbildung 1 A). Die Änderung der Konzentrationen von NO

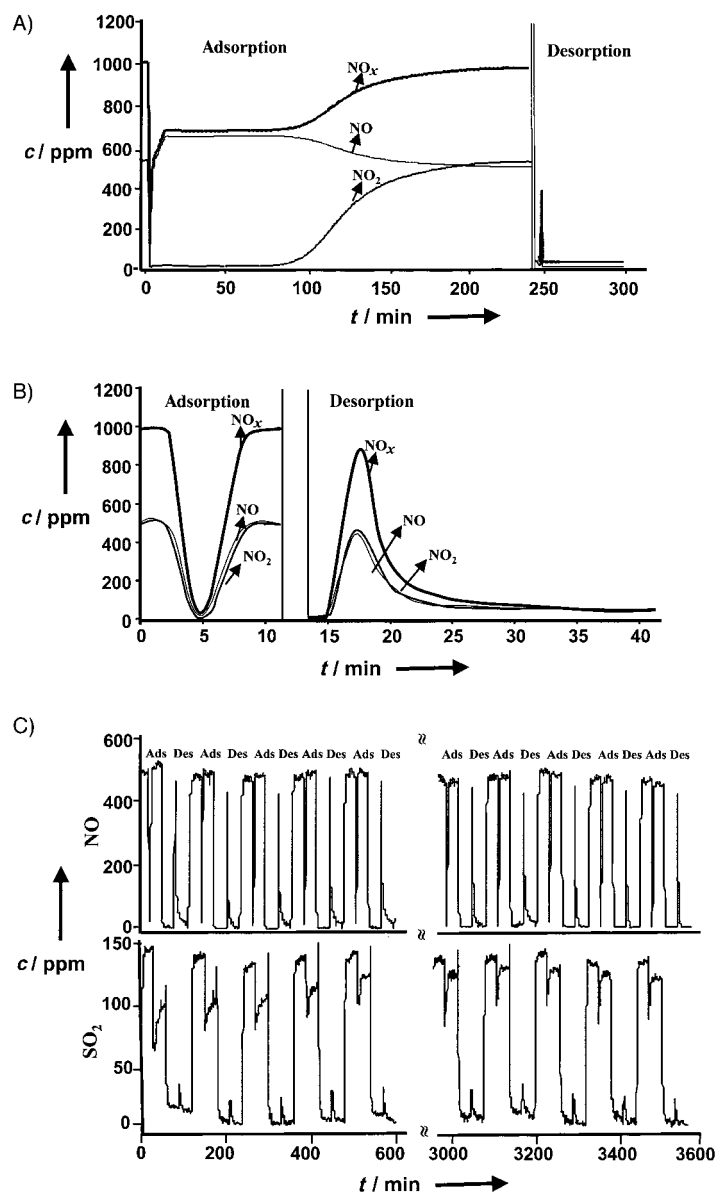


Abbildung 1. Konzentrationsänderungen von NO_x, NO₂, NO und SO₂ am Ende des Festbettes aus Na-Y-Adsorbens während der NO_x-Ad- und Desorption bei 150 (A) und bei 250 °C ohne und mit SO₂ (B bzw. C). Adsorptionsbedingungen: Helium mit 500 ppm NO, 500 ppm NO₂, 5 % CO₂, 5 % H₂O und 10 % O₂ sowie 150 ppm SO₂ (bei C); VHSV = 30 000 h⁻¹. Desorptionsbedingungen: Helium mit 5 % H₂O; VHSV = 15 000 h⁻¹.

und NO₂ nach dem Festbett (Abbildung 1 A) lassen auf eine vorübergehende, vollständige Adsorption von NO₂ unter gleichzeitiger Bildung von NO schließen. Die Menge des gebildeten NO entspricht dabei etwa einem Drittel des absorbierten NO₂ [Gl. (1)].

Das entsprechende Experiment bei 250 °C (Abbildung 1 B) zeigt hingegen eine völlig andere Adsorptionschemie. Bei dieser Temperatur werden sowohl NO als auch NO₂ mehrere Minuten adsorbiert. Die unter diesen Bedingungen stattfindende Bildung von N₂O₃ im Zeolith wurde durch eine Rietveld-Verfeinerung in Kombination mit Fourier-Analysen des aufgezeichneten Röntgenbeugungsdiagrammes nachgewiesen (Abbildung 2). N₂O₃-Moleküle wurden so auf einer

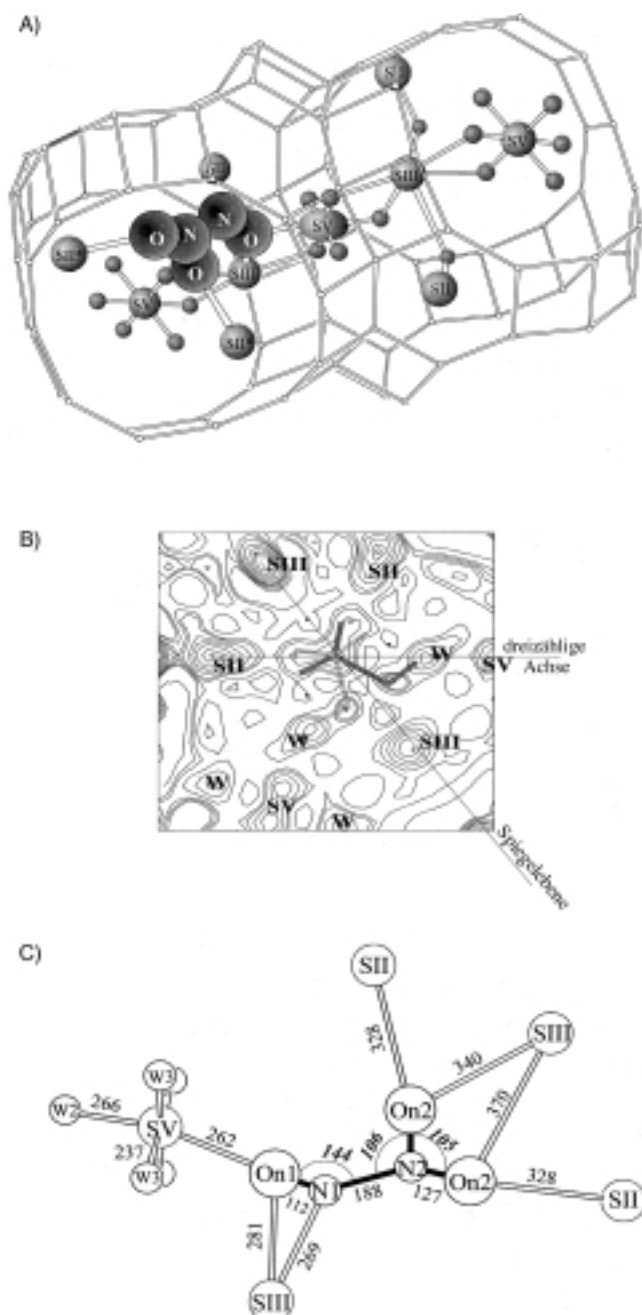
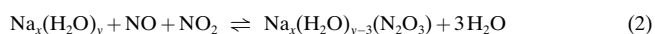


Abbildung 2. A) Rietveld-verfeinerte Position von N₂O₃ (große Kugeln), Wasser (kleine Kugeln) und Natriumkationen (mittelgroße Kugeln) im Zeolith Na-Y (die Linien der Kugel-Stab-Darstellung des Zeoliths repräsentieren die Verknüpfung der TO₂-Tetraeder des Gerüsts; zwischen den dargestellten Si- und Al-Atomen befinden sich Sauerstoffatome). B) Beobachtete Elektronendichte mit zwei symmetrisch äquivalenten Molekülaggregaten des N₂O₃-Moleküls. C) Detailsicht des N₂O₃-Moleküls unter Angabe von Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (kursiv).

ausgewiesenen kristallographischen Lage im Superkäfig von Zeolith Y lokalisiert (Abbildung 2 A und B). Die Superkäfige des Wirtes enthalten unter den vorliegenden Bedingungen ein Netz aus Natriumionen und Wassermolekülen, wobei letztere die Natriumionen auf SIII-Positionen mit denen auf SII- und SV-Positionen verbrücken.^[11] Die verfeinerte Geometrie des N₂O₃-Moleküls (Abbildung 2 C) entspricht weitestgehend der Struktur des stabilsten asymmetrischen Konformers.^[12] Bei

der Besetzung der ermittelten Position im Zeolith Na-Y durch ein N₂O₃-Molekül, verdrängen dessen drei Sauerstoffatome drei Sauerstoffatome von Wassermolekülen aus den Natrium-Wasser-Netz. Das Sauerstoffatom On1 verbrückt ein SIII- und ein SV-Natriumion; die beiden On2-Sauerstoffatome koordinieren jeweils dasselbe SIII-Natriumion und ein SII-Natriumion (Abbildung 2 C).

Unter der Voraussetzung einer gleichmäßigen Verteilung der Kationen und Wassermoleküle über die Kristallite des hydratisierten Zeoliths Na-Y vor einer NO_x-Adsorption enthält jeder Superkäfig zumindest ein SV-Natriumion und die zugehörigen SII- und SIII-Natriumionen und bietet somit zumindest einen möglichen Adsorptionsort für N₂O₃. In der gesättigten Probe betrugen die ermittelten Anteile der mit N₂O₃ belegten Superkäfige laut den verfeinerten Besetzungsfaktoren (siehe Hintergrundinformationen) 0.15 und laut der aufgenommenen Mengen an NO und NO₂, welche durch Vergleich der Ein- und Ausgangskonzentrationsprofile bestimmt wurden (Abbildung 1 B), 0.12. Die unvollständige Besetzung der vorhandenen Adsorptionsplätze spiegelt die Konkurrenz zwischen der Adsorption von drei Wassermolekülen und der von einem N₂O₃-Molekül wider [Gl. (2)].



N₂O₃ kann als NO und NO₂ desorbiert werden, indem wasserhaltiges Gas über das Festbett geleitet wird (Abbildung 1 B). Hierdurch wird das Gleichgewicht (2) verschoben. Dagegen kann ein Nitrat-gesättigter Zeolith Na-Y nicht mit feuchtem Helium regeneriert werden (Abbildung 1 A).

Die Bildung von Distickstofftrioxid bei 260 °C wurde FT-IR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 3 A). Eine mit N₂O₃ gesättigte Probe liefert IR-Absorptionsbanden bei 1270, 1590 und 1905 cm⁻¹. Diese wurden der symmetrischen und der asymmetrischen Streckschwingung der Nitrogruppe bzw. der Nitroso-Streckschwingung des unsymmetrischen N₂O₃-Kon-

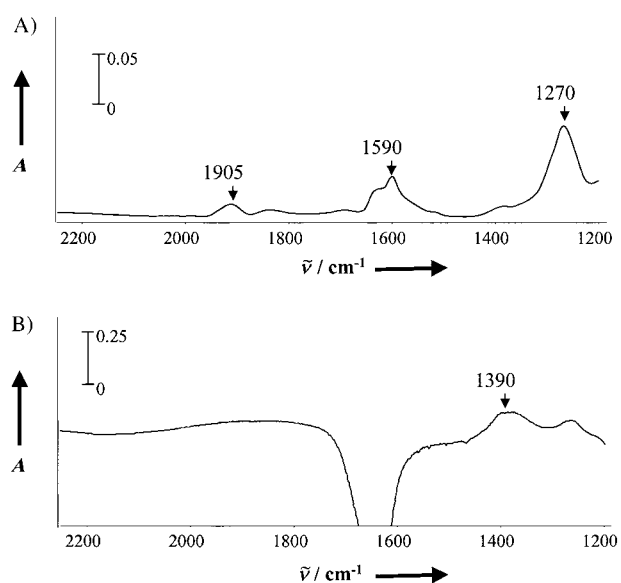


Abbildung 3. FT-IR-Differenzspektren A) von Na-Y, das bei 260 °C mit N₂O₃ gesättigt wurde, und B) von Na-Y, das durch Abkühlen der N₂O₃-gesättigten Probe auf 40 °C mit Nitrat gesättigt und frisch hydratisiert wurde. A = Absorption.

formers zugeordnet.^[7, 9, 12–14] Evakuiert man diese Probe unter feuchtem Heliumgas, so verschwinden diese Signale. Lässt man hingegen die mit N_2O_3 gesättigte Probe auf 40°C abkühlen, so tritt eine IR-Absorptionsbande bei 1390 cm^{-1} auf (Abbildung 3B), welche dem Nitrat zugeschrieben wird.^[10]

Die Temperaturabhängigkeit der Nitrat- und der N_2O_3 -Adsorptionskapazität, welche anhand der NO - und NO_2 -Aufnahme bestimmt wurde, ist in Abbildung 4 dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Nitratbildung ab und kommt oberhalb von 300°C zum Stillstand. Die Adsorptionskapazität für N_2O_3 erreicht bei 250°C ihr Maximum.

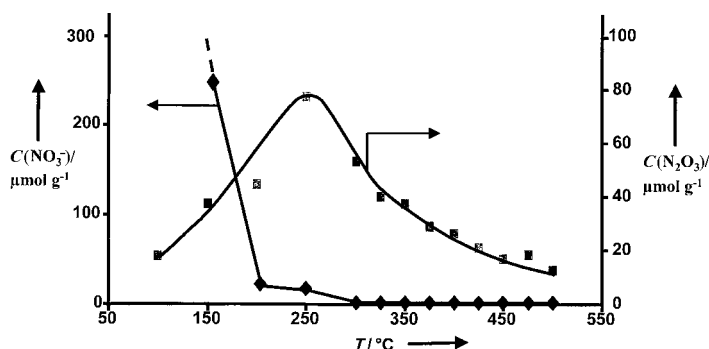


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der Nitrat- und Distickstofftrioxid-Adsorptionskapazitäten C von Zeolith Na-Y.

Experimente bei 250°C unter Verwendung eines synthetischen Abgases, das mehr NO_2 als NO enthielt, ergaben, dass NO_2 auch unter diesen Bedingungen adsorbiert werden kann. Bei näherer Betrachtung des Adsorptionsortes für N_2O_3 (Abbildung 2A und B) wird deutlich, dass auch N_2O_4 an dieser Stelle adsorbiert werden kann. Die bevorzugte Bildung von N_2O_3 aus äquimolaren NO/NO_2 -Mischungen erklärt sich durch dessen höhere Stabilität gegenüber der von N_2O_4 ^[15] und der wesentlich schnelleren Bildung.^[16]

Innerhalb von drei Tagen wurde eine Na-Y-Probe mehreren Adsorptions-Desorptions-Cyclen bei 250°C mit synthetischem Abgas unterworfen, das 150 ppm SO_2 enthielt. Regeneriert wurde jeweils mit feuchtem Helium (Abbildung 1C). Über 30 Cyclen blieb die N_2O_3 -Kapazität konstant bei $(77 \pm 6)\mu\text{mol g}^{-1}$, was der Kapazität ohne SO_2 entspricht. Eine geringe Aufnahme von SO_2 in den ersten Cyclen ging mit steigender Cyclenzahl zurück (Abbildung 1C). Für Anwendungen zur NO_x -Emissionskontrolle weist dieses N_2O_3 -Adsorbens somit eine hinreichend hohe Schwefelresistenz auf. Außerdem kann es auf einfache Weise durch Spülen mit wasserhaltigem Gas (z. B. feuchter Luft) regeneriert werden, wobei kein Erhitzen erforderlich ist.

Zeolithe mit Faujasit(FAU)-Gerüsttopologie liegen in unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen vor. Für eine ausgeglichene Ladungsbilanz muss der molare Gehalt an Natrium dem Aluminiumgehalt des Zeolithgerüsts entsprechen. Die Bildung der für die N_2O_3 -Adsorption verantwortlichen Natrium-Wasser-Strukturen erfordert je nach Si/Al-Molverhältnis im Faujasitgerüst eine bestimmte Besetzung der SII-, SIII- und SV-Positionen mit Natrium (Abbildung 2). Eine zu hohe Besetzung dieser Positionen wie in den

Zeolithen Na-X (Si/Al = 1.2) und Na-Y (Si/Al = 1.7) führt, unabhängig von der Temperatur, zu einer bevorzugten Nitratadsorption. Die höchsten Kapazitäten für die N_2O_3 -Adsorption wurden bei handelsüblichen Na-Y-Proben gemessen, deren Si/Al-Verhältnis zwischen 2.4 und 2.6 lag. Aluminiumarme Na-Y-Zeolithe wie EMC-1 (Si/Al = 3.6)^[17] weisen eine vergleichsweise niedrige Kapazität von $47\mu\text{mol N}_2\text{O}_3$ pro Gramm bei 250°C auf. Dies kann direkt auf die geringere Zahl von Natriumionen, die für die Bildung der SII-SIII-SV-Wasser-Netze zur Verfügung stehen, zurückgeführt werden. Weitreichende Testreihen ergaben zudem, dass ausschließlich Zeolithe mit FAU-Topologie in der Lage sind, N_2O_3 zu adsorbieren. Selbst der zu den Faujasiten strukturell verwandte Zeolith EMC-2 (Si/Al = 3.7; EMT-Topologie)^[17] zeigte keine nennenswerte N_2O_3 -Adsorption.

Experimentelles

Während der NO_x -Adsorptionsexperimente wurden die NO - und die NO_2 -Konzentration mit einem Chemolumineszenz-Detektor (Eco Physics, CLD 700ELht) gemessen. Für den Nachweis von N_2O diente ein ND-IR-Gerät (Maihak, Unor 610). Ein Festbett aus zusammengepresstem Zeolithpulver mit Partikelgrößen zwischen 0.3 und 0.5 mm wurde in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 0.9 mm eingebracht und dieses in einen passenden Rohröfen eingeführt. He, O_2 , CO_2 , SO_2 , NO und NO_2 wurden aus Gasflaschen, die mit Massendurchflusszählern ausgestattet waren, eingeleitet. Ein Strom wassergesättigten Heliums wurde nach dem Mischen der übrigen Gase zugeführt. Die in Abbildung 1 dargestellten Experimente wurden mit 400 mg Zeolith Na-Y (Si/Al = 2.6, Zeolyst) durchgeführt. Dies entspricht einem Festbettvolumen von 0.6 mL. Der Gasstrom wurde zunächst nicht durch den Adsorber geleitet, um die Eingangskonzentrationen an NO_x zu bestimmen. Anschließend wurde ein Gasstrom mit 300 mL min^{-1} (Standardbedingungen) durch den Adsorber geleitet, dies entspricht einer volumenbezogenen Raumgeschwindigkeit pro Stunde (volumetric hourly space velocity, VHSV) von 30000 h^{-1} . Nach der Sättigung des Adsorbens, was durch Erreichen von NO_x -Gehalten in Höhe der Eingangsgehalte angezeigt wurde, wurde der Adsorber verschlossen, die Leitungen wurden mit dem Desorptionsgas gespült und der Adsorber wurde unter ständiger Messung der NO_x -Konzentrationen evakuiert.

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Nicolet-730-Gerät aufgezeichnet. Dieses war mit einer Zelle mit CaF_2 -Fenstern ausgestattet, in der ein Zeolith-Wafer mit 5 mg cm^{-2} platziert wurde. Die spektrale Auflösung betrug 2 cm^{-1} , die Zahl akkumulierter Spektren belief sich auf 500. Die Probe wurde in feuchtem Helium auf 260°C erhitzt, danach Helium mit 500 ppm NO , 500 ppm NO_2 und 5 % H_2O ausgesetzt und unter feuchtem Helium evakuiert (Abbildung 3A). In einem weiteren Experiment (Abbildung 3B) wurde die Probe auf 40°C abgekühlt, nachdem sie dem NO_x -haltigen Gas bei 260°C ausgesetzt worden war.

Position und Identität der adsorbierten NO_x -Spezies wurden bestimmt durch eine vergleichende Rietveld-Studie von Röntgenbeugungsdiagrammen von Na-Y-Proben, die feuchtem Helium (5 % H_2O) und einem Gasgemisch mit 500 ppm NO , 500 ppm NO_2 , 5 % CO_2 , 5 % H_2O und 10 % O_2 bei 250°C ausgesetzt worden waren. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Kapillaren (Durchmesser 0.5 mm) bei Raumtemperatur vermessen. Die Beugungsdiagramme wurden mit einem Stadi-P-Diffraktometer in Debye-Scherrer-Geometrie mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung aufgezeichnet. Messungen bei 250°C zeigten für $2\theta = 4\text{--}35^\circ$ identische Intensitäten der Bragg-Reflexe im Vergleich zu den bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen, was darauf hinweist, dass die Strukturen in den versiegelten Kapillaren beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten bleiben. Die Anordnung der Wassermoleküle und der Natriumionen ist nicht abhängig von der Temperatur, sondern vom Wassergehalt in den Hohlräumen.^[11] Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit den Datensätzen im Bereich $2\theta = 4\text{--}70^\circ$ durchgeführt. Im Bereich kleiner Winkel wurden die Datensätze mit einem zweiten Satz Profilparameter simultan verfeinert. Zur Strukturanalyse wurde das GSAS-Programmpaket verwendet. Als Startparameter der

Verfeinerung diente die Struktur einer bei 220 °C hydratisierten Na-Y-Probe.^[11] Dieser Datensatz beschrieb die Kation-Wasser-Struktur der für die NO_x-Adsorption verwendeten Probe korrekt. Nach der Adsorption von NO_x wurden nur geringe Änderungen im Beugungsmuster verzeichnet. Durch Analyse der beobachteten und der Restelektronendichte konnte die Lage der adsorbierten NO_x-Spezies bestimmt werden, die als das unsymmetrische N₂O₃-Konformer identifiziert wurde (Abbildung 2). Zunächst wurden die Moleküle mit starrer Geometrie in die Rietveld-Verfeinerung einbezogen. Gegen Ende der Verfeinerung wurden die Restriktionen der Molekülgeometrie aufgehoben. Lediglich die Besetzungszahlen innerhalb des Moleküls wurden entsprechend der Molekülformel festgehalten. Die Temperaturfaktoren des N₂O₃-Moleküls wurden nicht verfeinert. Das verfeinerte Pulverbeugungsdiagramm sowie die verfeinerten Strukturdaten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 7. März 2000 [Z14817]

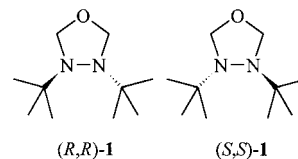
- [1] R. A. Searles, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *116*, 23–33.
- [2] P. L. Herzog, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *116*, 35–48.
- [3] K. Kato, T. Inoue, H. Nohira, K. Nakanishi, S. Iguchi, T. Kihara, H. Muraki (Toyota), EU-B 0573 672 A1, **1993**.
- [4] B. Krutzsch, G. Wenninger, M. Weibel, P. Stapf, A. Funk, D. E. Webster, E. Chaize, B. Kasemo, J. Martens, A. Kiennemann, *SAE Prepr.* **1998**, 982592, 1–9.
- [5] W. E. Addison, R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1955**, 757–769.
- [6] B. J. Adelman, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.* **1994**, *28*, 119–130.
- [7] E. Ito, Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 455–465.
- [8] P. H. Kasai, R. J. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5560–5566.
- [9] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. L. Freysz, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 103–108.
- [10] O. Monticelli, R. Loenders, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Appl. Catal. B* **1999**, *21*, 215–220.
- [11] C. E. A. Kirschhock, B. Hunger, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 439–448.
- [12] C. H. Bibart, G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1293–1299.
- [13] J. Szanyi, M. T. Paffett, *J. Catal.* **1996**, *164*, 232–245.
- [14] K. Hadjiivanov, L. Dimitrov, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 49–56.
- [15] B. Markwalder, P. Gozel, H. van den Bergh, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5260–5265.
- [16] I. W. M. Smith, G. Yarwood, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 24–28.
- [17] F. Delprato, L. Delmotte, J.-L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.

Außerordentliche sterische Hinderung der Stickstoffinversion in 1,3,4-Oxadiazolidinen**

Remir G. Kostyanovsky,* Gulnara K. Kadorkina, Vasilii R. Kostyanovsky, Volker Schurig* und Oliver Trapp

Bei tertiären Aminen^[1] und Aziridinen^[2] nimmt die Barriere der Stickstoffinversion mit der Größenzunahme der Stickstoffsubstituenten ab, da der pyramidale Grundzustand durch sterische Wechselwirkung der Substituenten destabilisiert wird. Aus diesem Grund zeichnen sich Triisopropylamin^[3a,b] und Diisopropyl-3-pentylamin^[3c] durch eine nahezu planare Konfiguration am Stickstoffatom aus, die dem Übergangszustand einer Inversion entspricht. Dagegen nimmt die Barriere für eine doppelte Stickstoffinversion in cyclischen Hydrazinderivaten infolge sterischer Hinderung des Übergangszustandes^[4] mit der Größenzunahme der Stickstoffsubstituenten zu.^[5] Wenn in sterisch gehinderten Systemen die Inversion über einen biplanaren Übergangszustand erfolgt (z. B. bei der doppelten Stickstoffinversion in Diaziridinen), sollte dieser durch elektronische Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der benachbarten Stickstoffatome zusätzlich destabilisiert werden.

Tatsächlich wurden, wie kürzlich berichtet wurde, hohe Stickstoffinversionsbarrieren für Verbindungen mit sperrigen Stickstoffsubstituenten gefunden, z. B. wurde für 1,2-Di-*tert*-butyldiazetidinen eine Barriere von $\Delta G^\ddagger = 91.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 155 °C bestimmt.^[5] Für 3,4-Di-*tert*-butyl-1,3,4-oxadiazolidin **1**^[5b,c,7] konnte durch NMR-Untersuchungen nur ein Minimalwert von $\Delta G^\ddagger > 99.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 130 °C abgeleitet werden.^[8] Die tatsächliche Stickstoffinversionsbarriere von 1,3,4-Oxadiazolidinderivaten konnte nun durch indirekten Nachweis (über die Einführung chiraler Substituenten an den Stickstoffatomen und der Diastereomerisierung mittels NMR) und durch



[*] Prof. R. G. Kostyanovsky, Dr. G. K. Kadorkina, V. R. Kostyanovsky
N.N.-Semenov-Institut für Chemische Physik
Russische Akademie der Wissenschaften
117977 Moskau (Russische Föderation)
Fax: (+7) 095-938-2156/939-7417
E-mail: kost@center.chph.ras.ru
Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. O. Trapp
Universität Tübingen
Institut für Organische Chemie
72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5538
E-mail: volker.schurig@uni-tuebingen.de

[**] Asymmetrischer Stickstoff, 83. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Russischen Stiftung für Grundlagenforschung (RFBR) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. O.T. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. 82. Mitteilung: D. A. Lenev, K. A. Lyssenko, R. G. Kostyanovsky, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **2000**, *N7*, 1244 [*Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, im Druck].



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.