

folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 3. Dezember 2001 [Z18324]

- [1] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235.  
[2] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386.  
[3] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.  
[4] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 285.  
[5] C. Klemp, R. Köpke, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.  
[6] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stöber, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099.  
[7] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.  
[8] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.  
[9] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stöber, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3348.  
[10] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.  
[11] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711.  
[12] P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2792.  
[13] Die Molekülvolumina wurden mit dem Programm paket GAUSSIAN 98 durch SCF-Rechnungen mit einem 3-21G\*-Basissatz ermittelt. Hierzu wurden Einzelpunkt-Rechnungen basierend auf den experimentell bestimmten Geometrien des Ga<sub>22</sub>-Cluster-Gerüsts durchgeführt. Nach dem IPCM-Ansatz wurde eine Hülle gleicher Elektronendichten ( $4 \times 10^{-3} \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ ) um die Ga<sub>22</sub>-Einheiten gelegt. Die erhaltenen Molekülvolumina dienen als Grundlage für die im Text geführte Diskussion. a) IPCM: J. B. Foresmann, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; b) Gaussian98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA*, **2001**.  
[14] Z. B. Ga<sub>22</sub>-Gerüst von **2**: 622 Å<sup>3</sup> (0), 550 Å<sup>3</sup> (+8).  
[15] Eine Erhöhung der Koordinationszahl beim Übergang vom kristallinen zum flüssigen Gallium ist auch für das anormale Schmelzverhalten dieses Elementes ( $\Delta V = -3.3\%$ ) verantwortlich.<sup>[21]</sup>  
[16] H. G. v. Schnering, R. Nesper, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 870; U. Häussermann, S. Simak, I. Abrikosov, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 904; X. G. Gong, G. Chiarotti, M. Parrinello, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 14277.  
[17] Auch ein Bezug auf den Schmelzvorgang von elementarem Ga scheint plausibel, da hier das Schrumpfen des Atomvolumens mit einer Erhöhung der Koordinationszahl in der Schmelze verbunden ist, in der die Ga-Atome angenähert hexagonal-dicht gepackt sind.<sup>[21]</sup> In der Schmelze deutet die Topologie der Ga-Atome also auf eine Ähnlichkeit zu „echten“ Metallen hin.  
[18] Die <sup>71</sup>Ga-NMR-Signal-Verschiebungen wurden zunächst auf die berechnete Verschiebung von GaCp bezogen und anschließend in Beziehung zum normalen Standard ( $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) gesetzt. Hierfür wurden DFT-Rechnungen mit dem MPSHIFT-Modul des Programm paketes TURBOMOLE (BP-86-Funktional) durchgeführt: TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) BP-86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; d) DFT-Rechnungen mit dem GIAO-Modul: G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606; SCF-Rechnungen mit dem GIAO-Modul: M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.  
[19] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799.  
[20] Da bei neutralen Ga<sub>22</sub>-Einheiten von **1** der Triplettzustand etwas günstiger ist (der Energieunterschied zwischen **2** und **1** liegt im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungsergebnisse), wurden auch für die neutralen Einheiten von **1** (Triplett) und von **2** (Singulett) die entsprechenden <sup>71</sup>Ga-NMR-Signal-Verschiebungen berechnet:  $\delta = -491$  bei **1**,  $\delta = -632$  bei **2**.  
[21] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Bd. 36, VCH, Berlin, **1936**, S. 18ff.

## Zwiebelförmige Kohlenstoffe als Katalysatoren in der Styrolsynthese durch oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol

Nicolas Keller, Nadezhda I. Maksimova, Vladimir V. Roddatis, Michael Schur, Gerhard Mestl,\* Yurii V. Butenko, Vladimir L. Kuznetsov und Robert Schlögl\*

Seit der Entdeckung der Fullerene 1985<sup>[1]</sup> erfährt die Chemie sp<sup>2</sup>-hybridisierter nanostrukturierter Kohlenstoffe sowohl aus grundsätzlichen Überlegungen als auch wegen potentieller Anwendungen zunehmendes Interesse. Eine Vielzahl verwandter Materialien wie Riesenfullerene, Nanoröhren, Nanokugeln, Nanokegel, Nanobündel oder zwiebelförmige Kohlenstoffe (OLCs, onion-like carbons) wurde synthetisiert.<sup>[2]</sup> Ihre einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften sollten neue Anwendungen ermöglichen, etwa in den Bereichen Nano-Engineering und -elektronik, für optoelektronische Sensoren, dreidimensionale Kompositmaterialien, Mikrofilter, magnetische Materialien und in der Katalyse.<sup>[3]</sup> Die Forschung zu OLCs beschränkt sich zurzeit auf eine Weiterentwicklung der Synthesemethoden und Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.<sup>[4]</sup> Wegen ihrer nahezu perfekten graphitischen und trotzdem gespannten Strukturen könnten diese Materialien aus geschlossenen kugelförmigen Kohlenstoffschalen katalytische Eigenschaften aufweisen.

[\*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. N. Keller, N. I. Maksimova,

Dr. V. V. Roddatis, Dr. M. Schur

Abteilung Anorganische Chemie

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-8413-4401

E-mail: schloegl@fhi-berlin.mpg.de.

Dr. Y. V. Butenko, Dr. V. L. Kuznetsov

Boreskov Institute of Catalysis

Lavrentieva 5, 630090 Novosibirsk (Russland)

Dr. G. Mestl

Nano Scape AG

Frankfurter Ring 195A, 80809 München (Deutschland)

Die direkte Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen ist ein bedeutendes industrielles Verfahren mit einer Vielzahl von Anwendungen. Eine gravierende Einschränkung erfahren solche Prozesse allerdings wegen des endothermen Charakters dieser Reaktion, weswegen man alternative Syntheseverfahren untersucht. Für die Styrolsynthese, einem der zehn wichtigsten industriellen Prozesse, ist die exotherme oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethylbenzol eine einfache und vielversprechende Alternative, für die die Effizienz von Kohlenstoffkatalysatoren bereits belegt wurde.<sup>[5, 6]</sup> Als ungünstig erwies sich bei bisher untersuchten Kohlenstoffkatalysatoren allerdings ihre Porosität. Diese behindert die Styroldesorption, was den Umsatz von Ethylbenzol einschränkt und zu nichtselektiven Folgereaktionen führt.<sup>[5, 7]</sup> Unporöse OLCs könnten vor diesem Hintergrund interessante Kandidaten als Katalysatoren sein.<sup>[8]</sup>

Abbildung 1 zeigt das katalytische Verhalten des OLC-Katalysators in der ODH von Ethylbenzol zu Styrol mit der Reaktorlaufzeit  $t$ . Die Ausbeuten im stabilen Reaktorzustand

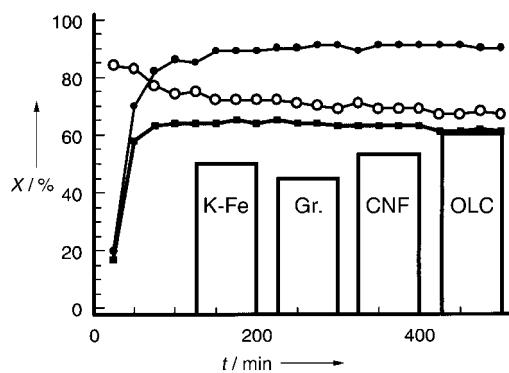


Abbildung 1. Leistungsfähigkeit des OLC-Katalysators in der ODH von Ethylbenzol bei 790 K in Abhängigkeit von der Reaktorlaufzeit.  $X$  = Ethylbenzolumsatz (●), Styrolselektivität (○) und Styrolausbeute (■). Die Styrolausbeuten im stabilen Betriebszustand über Graphit (Gr.), C-Nano-filamente (CNF) und dem technischen K-Fe-Katalysator sind ebenfalls gezeigt. Alle Daten sind auf das Katalysatorgewicht bezogen.

mit dem industriell angewendeten K-Fe-Katalysator und anderen Kohlenstoffmodifikationen sind ebenfalls angegeben. Die Aktivität des OLC-Katalysators entwickelt sich nach einer Aktivierungsperiode von ca. zwei Stunden auf ein Umsatzniveau von 92% (●). Die laufzeitstabile Styrolselektivität von 68% (○) ergibt hohe Styrolausbeuten von 62% (■). Anders als beim traditionell eingesetzten K-promotierten Eisenoxidsystem, mit dem Styrolausbeuten über 50% nicht erreicht werden, unterliegt die Leistungsfähigkeit des OLC-Katalysators keiner Umsatzlimitierung aus thermodynamischen Gründen.<sup>[9, 10]</sup>

Abbildung 2 A zeigt hochauflöste TEM-Aufnahmen von frisch bereitetem OLC. Die linke Aufnahme zeigt saubere Multischalenteilchen mit einem Zwischenschichtabstand von ca. 0.35 nm, der typisch für  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffstrukturen ist. Der Ausschnitt lässt eine gut aufgelöste OLC-Struktur erkennen. Kontrastabweichungen sind auf nicht-intakten Graphenschichten und strukturell schlechter definierter Bereiche an den Krümmungen (Pfeile) zurückzuführen. Das rechte Bild zeigt den OLC-Katalysator nach 40-stündi-

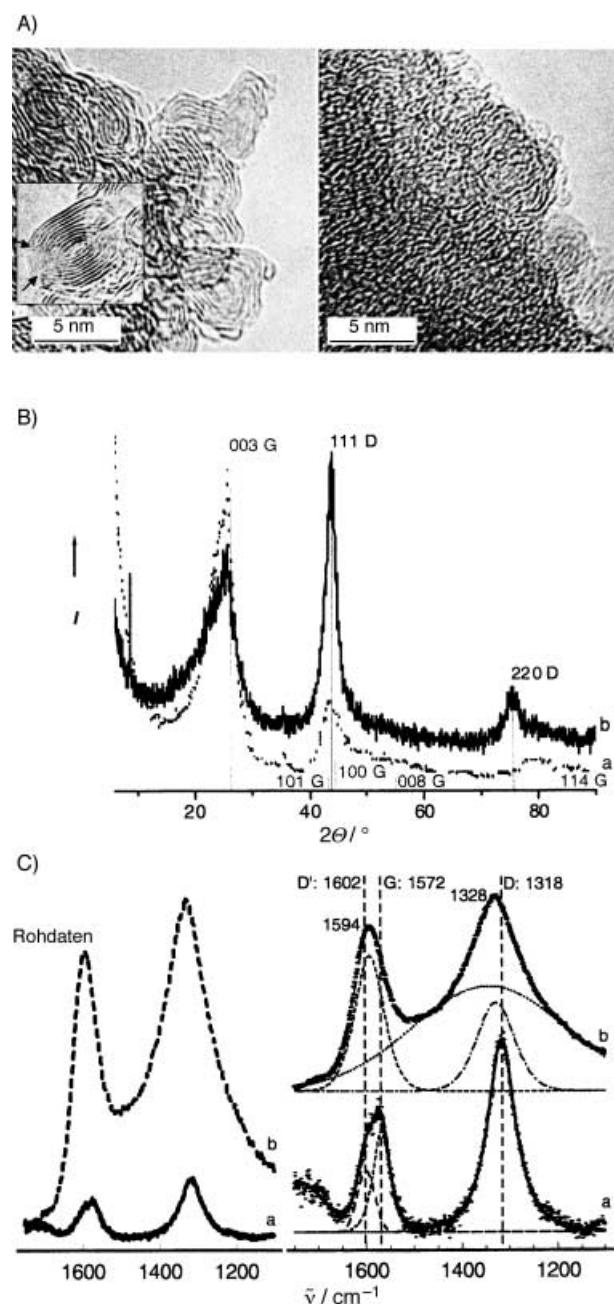


Abbildung 2. A) HR-TEM-Aufnahmen einer frischen (links) und gebrauchten OLC-Probe (rechts; nach Verwendung als Katalysator für die ODH von Ethylbenzol). Der Einschub zeigt vergrößert ein einzelnes intaktes OLC-Teilchen, die Pfeile markieren diffuse Regionen. B) Röntgendiffraktogramme einer frischen (a) und gebrauchten OLC-Probe (b) mit berechneten Reflexpositionen für Graphit (G) und Diamant (D). C) Links: Raman-Spektren (Rohdaten) einer frischen (a) und gebrauchten OLC-Probe (b); rechts: Entfaltung der Raman-Spektren der frischen (a) und gebrauchten Probe (b).

gem Einsatz. Die OLC-Teilchen sind unter Auflösung ihrer Struktur in unorganisierten Kohlenstoff übergegangen.

Das OLC-Material wurde vor und nach seinem Einsatz als Katalysator durch Röntgenbeugung charakterisiert. Abbildung 2B zeigt die Röntgendiffraktogramme einer frischen (a, gepunktete Kurve) und einer gebrauchten OLC-Probe (b, durchgezogene Kurve). Das Diffraktogramm a ist charakteristisch für graphitähnliche Materialien mit einem hohen Grad an Stapel-

fehlordnung. Die indizierten Linien zeigen das berechnete Diffraktogramm für hexagonalen Graphit. Das Diffraktogramm b des gebrauchten Materials belegt die Bildung von diamantähnlichem,  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff (DLC, diamond-like carbon) während der Styrolreaktion. Die Reflexe bei  $43.9^\circ$  und  $75.3^\circ$  fallen mit den (111)- und (220)-Reflexen von Diamant zusammen. DLC ist somit zweifelsfrei ein Bestandteil des schlecht definierten amorphen OLC, der sich während der Katalyse bildet.

Im linken Teil von Abbildung 2C sind Raman-Spektren von frischen (a) und gebrauchten OLC-Proben (b) gezeigt. Die Entfaltungen dieser Spektren sind auf der rechten Seite dargestellt. In Spektrum a tauchen sowohl charakteristische Raman-Banden für ungeordnete (D:  $1318\text{ cm}^{-1}$ , D':  $1602\text{ cm}^{-1}$ ) als auch für geordnete (G:  $1572\text{ cm}^{-1}$ ) Graphenstrukturen auf.<sup>[11]</sup> Dies bestätigt die Ergebnisse der HR-TEM (Abbildung 2A, links) und Röntgenbeugungsuntersuchungen (Abbildung 2B, Kurve a). Die sehr intensiven Raman-Banden D ( $1328\text{ cm}^{-1}$ ) und D' ( $1594\text{ cm}^{-1}$ ) des gebrauchten Katalysators überdecken die G-Bande bei  $1572\text{ cm}^{-1}$  und weisen eindeutig auf fehlgeordnete Kohlenstoffstrukturen im gebrauchten Katalysator hin. Die Intensitätszunahme des D- und D'-Raman-Signals ist von einer Verbreiterung und einer Blauverschiebung der D-Bande begleitet. Die Entfaltungen der Spektren zeigen außerdem einen sehr breiten Untergrundbeitrag durch C-H-, C-C-Deformationsmoden an.<sup>[12]</sup> Die sehr breite D-Bande schließt die durch Röntgenbeugung (Abbildung 2B (Kurve b)) belegte Gegenwart von  $sp^3$ -hybridisiertem DLC im gebrauchten Katalysator nicht aus.<sup>[12]</sup> Tatsächlich konnten im gebrauchten Material IR-spektroskopisch C-H-Valenzbanden bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  und Banden bei  $1740$ ,  $1175$  und  $1090\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, die auf die Gegenwart von basischen C=O- und C-O-Gruppen hinweisen.

Das Vorliegen dieser beiden Kohlenstofftypen wurde weiter durch temperaturgeregelte Verbrennung bestätigt (Abbildung 3). Anders als frischer, gut organisierter  $sp^2$ -hybridisierter OLC (Abbildung 3, Kurve a) ergab der gebrauchte Katalysator ein zusammengesetztes Signal (Abbil-

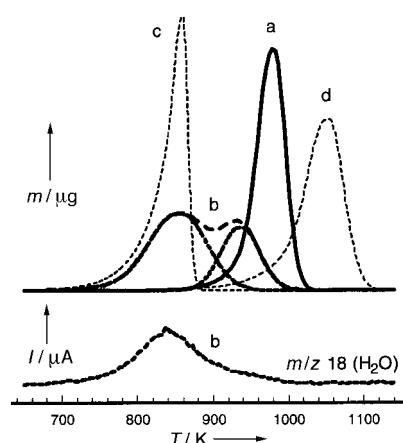


Abbildung 3. Oben: differentialthermogravimetrische Kurven der temperaturgesteuerten Verbrennung von frischen (a) und gebrauchten (b) OLC-Proben, von amorphem Kohlenstoff (c; Norit A, Aldrich) und von Graphit (d; G6, Timcal AG); unten: massenspektrometrisch detektiertes Wasser, das sich während der Verbrennung der gebrauchten OLC-Proben bildet.

dung 3, Kurve b). Fehlgeordneter  $sp^2$ / $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoff wird, in guter Übereinstimmung mit dem Verhalten von amorpher Aktivkohle als Referenz, durch das Signal bei  $850\text{ K}$  nachgewiesen. Der Beitrag zur Verbrennung bei höheren Temperaturen stammt von verbliebenen geordneten  $sp^2$ -Kohlenstoffstrukturen. Die Abgabe von Wasser wurde bei ebenfalls  $850\text{ K}$  massenspektrometrisch detektiert (Abbildung 3, unten). Die Existenz der IR-spektroskopisch detektierten Wasserstoffatome im hoch fehlgeordneten Kohlenstoff konnte damit bestätigt werden.

Abbildung 4 zeigt O1s- und C1s-XP-Spektren von frischen und gebrauchten OLC-Proben. Die nahezu sauerstofffreie Kohlenstoffoberfläche von frischem OLC (Abbildung 4A, durchgezogene Kurve) geht während der Reaktion in eine

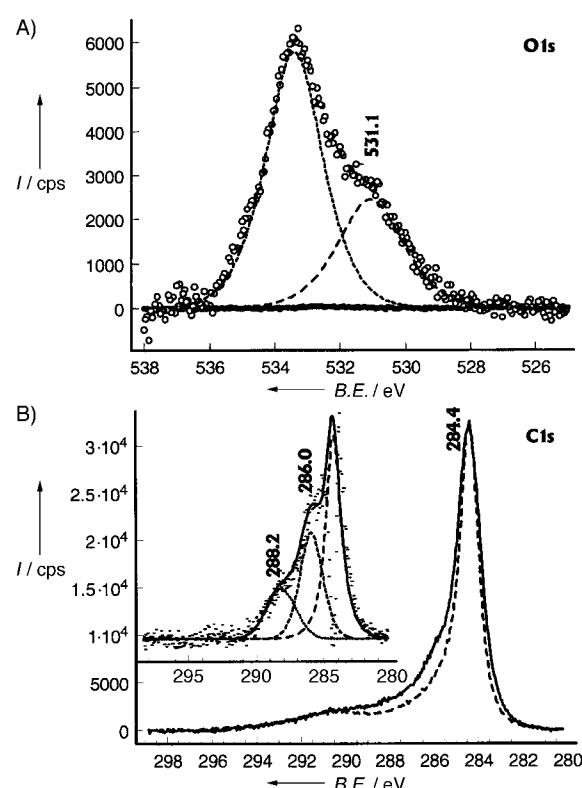


Abbildung 4. A) O1s-XP-Spektren von frischen (durchgezogene Kurve) und gebrauchten OLC-Proben (offene Kreise). Die beiden entfalteten Spektren mit Bindungsenergien von  $531.1$  und  $533.4\text{ eV}$  sind gestrichelt dargestellt. B) C1s-XP-Spektren von frischen (gestrichelte Kurve) und gebrauchten (durchgezogene Kurve) OLC-Proben. Der Einschub zeigt drei entfaltete Spektren des Differenz-C1s-Spektrums mit Bindungsenergien von  $288.2$ ,  $286.0$  und  $284.4\text{ eV}$ .

sauerstoffhaltige Oberfläche über (Abbildung 4A, offene Kreise). Das O1s-Spektrum nach der Reaktion wurde in zwei Beiträge entfaltet. Der erste Beitrag mit einer Bindungsenergie von  $530.9\text{ eV}$ ,<sup>[13]</sup> der den Spektren anderer Kohlenstoffkatalysatoren ähnelt,<sup>[6, 8]</sup> wird einer chinoiden Carbonylfunktion zugeordnet. Die dehydrierende Wirkung des Katalysators scheint mit der Erzeugung dieser stark basischen Zentren während der Aktivierung zu zusammenhängen. Der zweite Beitrag mit einer Bindungsenergie von  $533.4\text{ eV}$  wird durch adsorbiertes Wasser verursacht. In den C1s-Spektren (Abbildung 4B) deutet die erhöhte Intensität der

Hochenergeseite des C1s-Signals ebenfalls auf die Gegenwart oxidiertener Kohlenstoffspezies hin. Die im Einschub gezeigten Entfaltungen der Spektren bestätigen die Gegenwart zweier Beiträge mit Bindungsenergien von 288.2 und 286.0 eV, die zum einen auf basische, chinoide Oberflächengruppen und zum anderen auf C-O-Gruppen zurückzuführen sind. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen sind in Einklang mit denen der IR-Messungen. Das an den gebrauchten Proben gemessene C1s-Signal für Graphit bei 284.4 eV ist deutlich verbreitert, was in Übereinstimmung mit den Raman-, XRD- und TG-TPO-Untersuchungen die Existenz schlecht definierter Kohlenstoffstrukturen belegt.

Die Ergebnisse der Strukturcharakterisierung beweisen, dass die katalytische Wirkung des OLC-Materials in der ODH direkt mit dessen Mikrostruktur verknüpft ist. Das intakte OLC-Ausgangsmaterial weist viele graphitische (0001)-Oberflächenfacetten und wenige Liniendefekte auf. Letztere entstehen durch die Krümmung der Graphenschichten (unscharfe TEM-Kontraste). Der frische Katalysator weist keine Sauerstofffunktionalitäten an der Oberfläche auf und ist dementsprechend zu Beginn des Katalyseprozesses inaktiv. Die Aktivität entwickelt sich erst mit der Reaktorlaufzeit. Anhand der XP-Spektren wurde die Bildung stark basischer, chinoider Oberflächenfunktionalitäten auf dem aktiven Kohlenstoffkatalysator nachgewiesen. Diese basischen, dehydrierenden Oberflächengruppen bilden die resonanzstabilisierten Endgruppen der Stufenkanten der OLC-Struktur.<sup>[7]</sup> Die Oxidation der Stufenkantenbereiche ist vermutlich für den Zerfall der OLC-Struktur während der Katalyse maßgeblich. Die katalytische Aktivität steigt mit der Bildung von basischen Stellen und entsprechend mit der Zersetzung der OLC-Struktur. Die katalytische Aktivität des OLC-Materials muss daher generell infrage gestellt werden. Experimente mit ultradispersem Diamant (UDD) ergaben jedoch, dass die im gebrauchten Katalysator mit XRD nachgewiesenen DLC-Anteile nicht für die katalytische Aktivität des OLC maßgeblich sind. UDD ist zu Beginn des Prozesses ebenfalls inaktiv und entwickelt mit der Reaktorlaufzeit eine andere Selektivität als OLC; mit UDD als Katalysator erhält man Benzol als Hauptprodukt der ODH von Ethylbenzol.

Die Überlegenheit des OLC-Katalysators gegenüber anderen Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis (Abbildung 1) ist auf die höhere Zahl an aktiven Zentren pro Masseneinheit im stationären Zustand und auf die optimierte Verteilung der sauerstoffaktivierenden (Basalflächen) und Brønsted-Basezentren (Prismaflächen) zurückzuführen.<sup>[9]</sup> Die Bildung von ungeordneten  $sp^2/sp^3$ -hybridisierten Polymerkohlenstoffspezies durch unerwünschte Styrolpolymerisation wird für alle hier untersuchten katalytischen Systeme beobachtet.<sup>[9, 14]</sup> Das große Volumen und die hohe Zahl von Defekten macht solche Polymerspezies für In-situ-Oxidationen anfällig (siehe Abbildung 3). Da sich eine Koksbildung nicht völlig vermeiden lässt,<sup>[15]</sup> müssen sich die spezifischen Reaktivitäten von Polymerspezies und Katalysator als Grundvoraussetzung für ein stabiles Reaktorverhalten stark unterscheiden. Durch Verringerung des Anteils an basischen Zentren auf das für die Ethylbenzol-Aktivierung notwendige Minimum lässt sich das

Ausmaß der Koksbildung auf Nanokohlenstoff kleiner halten als auf (K-promotierten) Metalloxidsystemen.

Die Ergebnisse demonstrieren das Potential nichtpromotierter Kohlenstoffnanomaterialien für katalytische Anwendungen. Voraussetzung hierfür ist eine maßgeschneiderte Mikrostruktur mit optimaler Verteilung der Elektronendon- und C-H-aktivierenden Funktionen. Die einfache Chemie des Kohlenstoffs und seine einzigartige Fähigkeit zur Selbstreinigung der desaktivierten Oberflächen durch Gasifizierung macht solche Materialien nicht nur als Modellsysteme interessant, sondern lässt ihre technische Anwendung in der heterogenen Katalyse realistisch erscheinen. Die Schwierigkeiten bei der Synthese des vorliegenden OLC-Modellsystems könnten durch Umformung leichter zugänglicher Kohlenstoffformen in gewünschte Zielstrukturen durch synthetische<sup>[16]</sup> und thermische Verfahren überwunden werden.

### Experimentelles

OLC wurde durch Erhitzen von UDD bei  $10^{-6}$  Torr und 2140 K nach Lit. [17] hergestellt. Die katalytischen Reaktionen wurden in einem Quarzrohrreaktor mit 4 mm Innendurchmesser und 200 mm Länge durchgeführt. Der Katalysator (0.04 g) wurde in der isothermen Ofenzone zwischen Quarzwollstopfen platziert. He und O<sub>2</sub> wurden über einen Massenflussregler (Bronkhorst) zugeführt. Mithilfe eines temperaturgezielten Sättigers (35°C, erforderlich bei 2.16 kPa) wurde ein mit Ethylbenzol gesättigter He-Strom erzeugt und dem O<sub>2</sub>-Strom beigemischt, sodass ein Ethylbenzol/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 erhalten wurde. Die Reaktion wurde bei 790 K mit einer Ethylbenzol-Einlasskonzentration von 2 Vol.-% und einer Raumgeschwindigkeit von 0.5 h<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Einlass- und Austrittsgas wurde gaschromatographisch (gepackte Säule: 5% SP-1200/1.75% Bentone 34) mit einem FID-Detektor für die Kohlenwasserstoffe und über einer Kapillarsäule (Carboxen 1010 PLOT) mit einem WLD-Detektor für die Permanentgase analysiert.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Phillips-CM200-FEG bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erhalten. XP-Untersuchungen erfolgten mit einem modifizierten Leybold-Spektrometer (LHS12-MCD, Mg<sub>Kα</sub>-Strahlung (1253.6 eV), Leistung 240 W). Die Bandpassenergie wurde auf 50 eV eingestellt; Röntgensatellitenpeaks und Shirley-Untergrund wurden abgezogen. Die TG-Analysen wurde mit einer Netzsch-STA-449C-Waage bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min<sup>-1</sup> in einem O<sub>2</sub>/He-Gemisch (20% v/v) durchgeführt. Die Thermowaage ist mit einem QMS200-Massenspektrometer (Thermostar, Pfeiffer Vacuum) gekoppelt. Raman-Spektren wurden mit einem LabRam-Spektrometer (Dilor) aufgenommen. Die Eintrittsspaltbreite von 500 μm ergibt eine spektrale Auflösung von 5 cm<sup>-1</sup>; Anregung mit He/Ne-Laser bei 632.8 nm. IR-Spektren in diffuser Reflexion wurden mit einem Bruker-IFS-66-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Röntgenbeugungsdiffraktogramme wurden auf einem Stoe-Theta-Theta-Diffraktometer in Reflexion (Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung) erhalten.

Eingegangen am 23. Juli 2001,  
veränderte Fassung am 5. März 2002 [Z17567]

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56; b) D. Ugarte, *Nature* **1992**, 359, 670; c) H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes, Park Ridge, **1993**; d) M. Jose-Yacaman, H. Terrones, L. Rendou, J. M. Dominguez, *Carbon* **1995**, 33, 669; e) *Carbon Nanotubes* (Hrsg.: T. W. Ebbesen), CRC, Boca Raton, **1997**; f) M. Knupfer, *Surf. Sci. Rep.* **2001**, 42, 1, zit. Lit.

- [3] a) M. Terrones, W. Kuang Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 189, zit. Lit.; b) P. M. Ajayan, O. Z. Zhou, *Top. Appl. Phys.* **2001**, *80*, 391.
- [4] a) D. Ugarte, *Carbon* **1995**, *33*, 989; b) V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, A. V. Okotrub, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 397.
- [5] M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 153.
- [6] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2066.
- [7] a) C. Kuhrs, Y. Arita, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2001**, *14*, 111; b) J. A. Maciá, D. C. Amorós, A. L. Solano, *Proceedings of the Reunión de la Sociedad Española de Catalysis*, **2001**, S. 97–98.
- [8] a) Ein detaillierter Vergleich der katalytischen Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Kohlenstofftypen wird in einer folgenden Veröffentlichung präsentiert. b) Durch Lagerung und beim Transport zur XPS-Kammer an der Luft wird zusätzlich Wasser adsorbiert.
- [9] G. Emig, H. Hofmann, *J. Catal.* **1983**, *84*, 15.
- [10] F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A* **1995**, *133*, 219.
- [11] a) R. P. Vidano, D. B. Fishbach, L. J. Willis, T. M. Loehr, *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 423; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139; c) Y. Kawashima, G. Katagiri, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 10053.
- [12] D. Espinat, H. Dexpert, E. Freund, G. Martino, M. Couzi, P. Lespade, F. Cruege, *Appl. Catal.* **1985**, *16*, 343.
- [13] a) H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8116; b) M. Voll, H. P. Boehm, *Carbon* **1971**, *9*, 481.
- [14] G. E. Vrieland, *J. Catal.* **1988**, *111*, 14.
- [15] R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 138–191.
- [16] C. Pham-Huu, N. Keller, V. V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlögl, M. J. Ledoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 514.
- [17] a) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343; b) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, Sh. K. Shaikhutdinov, Yu. V. Butenko, *Carbon* **1994**, *32*, 873.

## Zinn-Analoga von Arduengo-Carbenen: Synthese von 1,3,2 $\lambda^2$ -Diazastannolen und Transfer von Sn-Atomen zwischen einem 1,3,2 $\lambda^2$ -Diazastannol und einem Diazadien\*\*

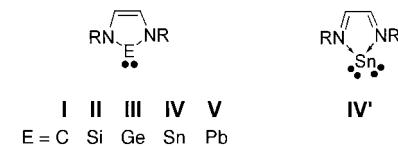
Timo Gans-Eichler, Dietrich Gudat\* und  
Martin Nieger

Die Entdeckung von langlebigen, in präparativem Maßstab isolierbaren Carbenen hat nicht nur zu einer stürmischen Entwicklung der Carbenchemie geführt,<sup>[1]</sup> sondern stimulierte auch Untersuchungen zur Synthese von Carbenhomologen mit schwereren Elementen der Gruppe 14. Die Beobachtung, dass das divalente Kohlenstoffatom in Imidazoyl-Carbenen

[\*] Prof. Dr. D. Gudat, Dipl.-Chem. T. Gans-Eichler, Dr. M. Nieger  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-73-5327  
E-mail: dgudat@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Teile davon wurden als Poster auf der Jahrestagung Chemie 2001 der GDCh präsentiert.

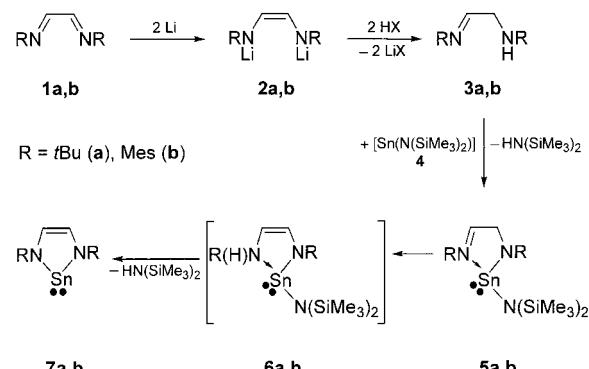
(Arduengo-Carbenen) **I** durch mesomere Wechselwirkungen mit den  $\pi$ -Elektronen der beiden Stickstoffatome und der C=C-Doppelbindung effizient stabilisiert wird,<sup>[2]</sup> führte zur Isolierung von analogen Silylenen **II**<sup>[3]</sup> und Germylenen **III**<sup>[4]</sup> (Schema 1). Obwohl divalente Verbindungen von Elementen



Schema 1.

in der Reihe C → Pb zunehmend stabiler werden sollten, sind Homologe von **I** mit Zinn (**IV**) und Blei (**V**) – mit Ausnahme einiger anellierter 1,3,2 $\lambda^2$ -Diazastannole<sup>[5]</sup> – bislang unbekannt.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die Herstellung und erste Studien zur Reaktivität von monocyclischen 1,3,2 $\lambda^2$ -Diazastannolen **IV**. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Chemie dieser Verbindungen in einigen Punkten deutlich von der der leichteren Homologe **I**–**III** abweicht.

$\lambda^2$ -Diazagermole **III** und anellierte  $\lambda^2$ -Diazastannole sind durch Metathese von dilithiierten Diazadieniden oder  $\alpha$ -Phenylendiamiden mit GeCl<sub>2</sub>·Dioxan bzw. SnCl<sub>2</sub> zugänglich.<sup>[4, 5]</sup> Analoge Reaktionen von SnCl<sub>2</sub> mit den Dilithiumdiamiden **2a, b** (Schema 2) schlugen fehl.<sup>[7]</sup> Die gewünschten



Schema 2.

monocyclischen Diazastannole **7a, b** wurden jedoch durch Transaminierung der  $\alpha$ -Aminoaldimine **3a, b**<sup>[8]</sup> mit [Sn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **4** bei 40–45 °C in unpolaren Lösungsmitteln erhalten. Der Mechanismus für die Bildung von **7a, b** kann durch eine mehrstufige Reaktionsfolge beschrieben werden (Schema 2): Die Kondensation von **3a, b** mit **4** liefert zunächst die Stannylen **5**, aus denen dann unter 1,3-H-Verschiebung unter Bildung von **6** und anschließender intramolekularer Eliminierung von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> die Endprodukte **7a, b** entstehen, die nach Aufarbeitung als lufempfindliche und verhältnismäßig thermolabile Feststoffe isoliert werden. Der NMR-spektroskopische Nachweis des Intermediats **5a** stützt diesen Mechanismusvorschlag.<sup>[9, 10]</sup>

Die Konstitution der Diazastannole **7a, b** ergibt sich zweifelsfrei aus analytischen und spektroskopischen Daten. Bemerkenswert ist die Abschirmung der <sup>119</sup>Sn-NMR-Signale ( $\delta$ (<sup>119</sup>Sn) = 237 ppm (**7a**); 259 ppm (**7b**); zum Vergleich