

Langkettige Thienylenvinylene-Oligomere als effiziente molekulare Drähte**

Isabelle JESTIN, Pierre FRÈRE, Philippe BLANCHARD und Jean RONCALI*

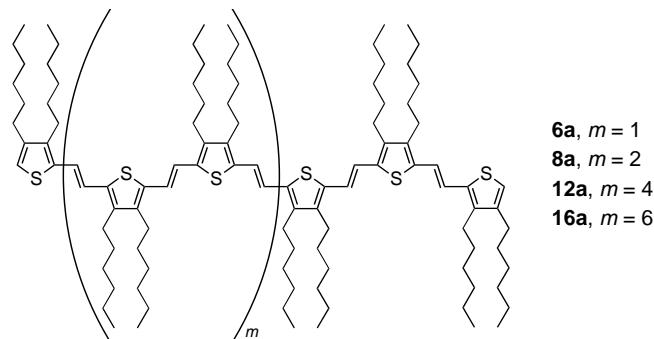
Lineare π -konjugierte Oligomere genau definierter Struktur werden intensiv untersucht, um die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der entsprechenden polydispersen Polymere zu simulieren.^[1] Besonders interessant ist auch ihre mögliche Anwendung als molekulare Drähte in der Elektronik oder in Nanosystemen.^[2] Obwohl der größte Teil der Arbeiten in diesen beiden Gebieten mit Oligomeren mittlerer Kettenlänge (zwei bis zehn Monomereinheiten) durchgeführt wurde,^[1, 2] ist die Synthese längerer π -konjugierter Oligomere aus mehreren Gründen bedeutsam. Zum einen erfordert der Einsatz als molekulare Drähte in Nanosystemen Ausdehnungen im gegenwärtigen Grenzbereich der Nanosystemtechnik, d.h. um 100 Å.^[2c] Zum zweiten könnte mit einer Reihe höherer Oligomere überprüft werden, ob sich die elektronischen Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge, wie vom Modell vorhergesagt, denen der Polymere annähern.

Die Hexadecamere der Oligothiophene,^[3] Oligo(phenylenethinylene)^[4] und Oligo(thiophenethinylene)^[5] sind die bislang längsten, eindeutig charakterisierten, linear π -konjugierten Systeme. Die Länge dieser Moleküle (65–120 Å) lässt sie grundsätzlich als molekulare Drähte geeignet erscheinen, es tritt jedoch mit zunehmender Kettenlänge eine rasche Sättigung der effektiven Konjugation ein. In anderen Worten bedeutet dies, daß die Grenzwerte des Oxidationspotentials und der HOMO-LUMO-Aufspaltung schon vor der maximalen Kettenlänge erreicht werden, d.h. bei zehn bis zwölf Monomereinheiten für Oligothiophene^[1, 3] und bei acht Monomereinheiten für Oligo(phenylenethinylene) und Oligo(thiophenethinylene).^[4, 5] Die Sättigung wird von strukturellen Faktoren wie einer Rotationsfehlordnung oder der Resonanzstabilisierung der aromatischen Ringe^[6] hervorgerufen, die die Beweglichkeit der π -Elektronen einschränken. Gelänge es, Oligomere zu finden, in denen diese Effekte minimiert werden, könnte die Sättigungsgrenze der Konjugation hinausgeschoben werden.

Oligo(thienylenvinylene) (*n*TVs) wurden dabei bisher nur wenig berücksichtigt, obwohl ihre effiziente Elektronentransmission in Chromophoren mit nichtlinearen optischen Eigenschaften^[7] oder in ausgedehnten Tetrathiafulvalenanaloga^[8] bekannt ist. Kossmehl et al. synthetisierten als erste *n*TVs mit bis zu sieben Monomereinheiten durch eine Folge von Formylierungen und Wittig-Olefinitionen.^[9] Später berichteten Nakayama et al. über einen etwas anderen Ansatz, wobei die schlechte Löslichkeit der *n*TVs jedoch wieder nur

Oligomerisierungen zu Produkten mit bis zu sieben Monomereinheiten erlaubte.^[10] Vor kurzem beschrieben wir die Synthese löslicher alkylsubstituierter *n*TVs.^[11] Die elektrochemischen und elektronischen Eigenschaften ließen bis zum Decamer keine Anzeichen für eine Sättigung erkennen, der Aufbau höherer Oligomere scheiterte jedoch an Löslichkeitsproblemen.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung neuartiger, löslicher Oligo(thienylenvinylene) (**2a**, **4a**, **6a**, **8a**, **12a**, **16a**) auf der Basis von 3,4-Dihexylthiophen und darüber, wie die elektrochemischen und elektronischen Eigenschaften dieser Oligomere von der Kettenlänge abhängen.

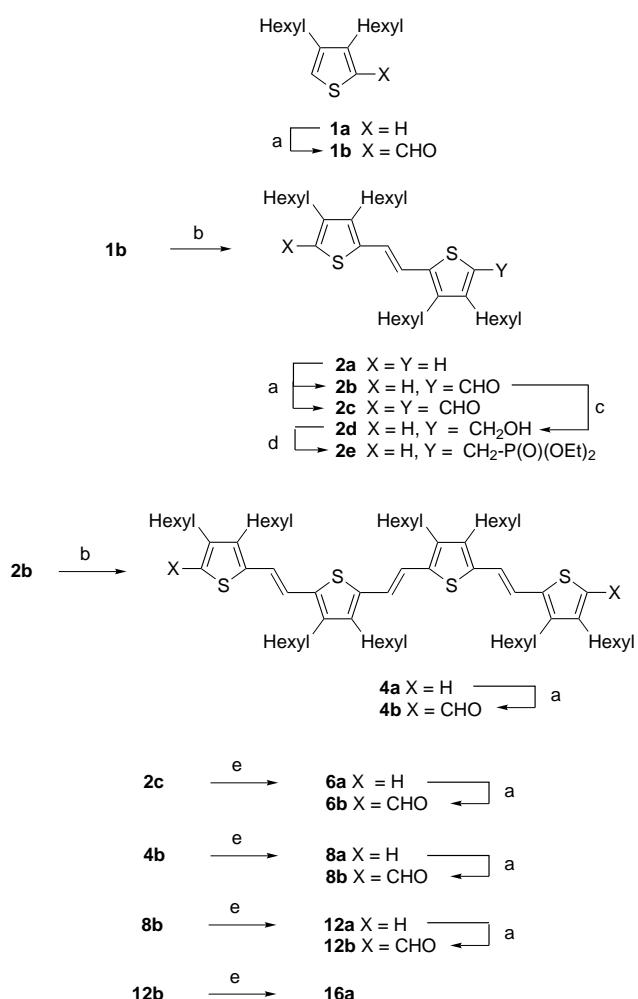


Mit Ausnahme des Dimers **2a** und des Tetramers **4a** synthetisierten wir alle *n*TVs durch zweifache Wittig-Horner-Olefinition der Dicarbaldehyde mit dem Phosphonat **2e** (Schema 1). Bei McMurry-Dimerisierungen^[12] verdoppelt sich die Kettenlänge zwar bei jedem Schritt,^[10, 11] es wird aber mit zunehmender Kettenlänge immer schwieriger, gezielt Monoformylierungen zu erreichen. Daher entschieden wir uns für den Weg über die zweifache Wittig-Horner-Olefinition. Das 2,2'-Ethenylendithiophen **2a** wurde durch McMurry-Kupplung von 3,4-Dihexylthiophencarbaldehyd **1b** erhalten. Aus **2a** erhielten wir durch Vilsmeier-Formylierung – je nach Stöchiometrie der eingesetzten Reagenzien – die Mono- und Dialdehyde **2b** bzw. **2c**. Die McMurry-Kupplung von **2b** lieferte das Tetramer **4a**. Das Hexamer **6a** wurde durch doppelte Wittig-Horner-Olefinition von **2c** mit **2e** erhalten. Eine zweifache Vilsmeier-Formylierung von **4a** und zweifache Wittig-Horner-Olefinition des entstehenden Dialdehyds **4b** führte zum Octamer **8a**. Eine Wiederholung dieser Prozedur mit **8a** lieferte das Dodecamer **12a** und mit **12a** das Hexadecamer **16a** (Tabelle 1), die längsten bekannten *n*TVs (70 bzw. 94 sp²-Kohlenstoffatome). Durch eine MM + -Geometrieeoptimierung von **16a** (Hyperchem 5.0) erhielten wir eine Kettenlänge von 95 Å, die gut mit dem aus der Kristallstrukturanalyse des Tetramers abgeschätzten Wert übereinstimmt.^[13]

Tabelle 2 zeigt die wichtigsten Daten der Cyclovoltammogramme (CV) der *n*TVs. Wie erwartet nimmt das Redoxpotential mit zunehmender Kettenlänge ab und die Zahl der zugänglichen Redoxzustände zu. Während das CV von **2a** einen anodischen Peak aufweist (ein Hinweis auf einen irreversiblen Prozeß, vermutlich eine Polymerisation^[14]), erkennt man im CV von **4a** deutlich die beiden sukzessiven,

[*] Prof. J. Roncali, Dr. I. JESTIN, Dr. P. Frère, Dr. P. Blanchard
Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques
CNRS UMR 6501, Université d'Angers
2 Bd Lavoisier, 49045 Angers (Frankreich)
Fax: (+33) 0241735405
E-mail: jean.roncali@univ-angers.fr

[**] Wir danken Dr. B. Illien (IMMO) für die Geometrieeoptimierungen und Dr. J. C. Blais (LCSOB), Universität Paris VI, für die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren.



Schema 1. a) POCl_3 , DMF/1,2-Dichlorethan, Δ ; b) TiCl_4 , Zn, THF, Δ ; c) NaBH_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 20°C; d) PBr_3 , Toluol/Benzol, -10°C, dann NaH , $\text{HPO}(\text{OEt})_2$, THF, -10°C, dann Δ ; e) $t\text{BuOK}$, THF, 3 Äquiv. **2e**, 20°C.

reversiblen Einelektronenoxidationen zum Radikalkation bzw. Dikation ($E_{\text{pa}1}$ und $E_{\text{pa}2}$, Abb. 1). Die Abstand zwischen $E_{\text{pa}2}$ und $E_{\text{pa}1}$ nimmt zu höheren Oligomeren hin ab, was auf eine geringere Coulomb-Abstoßung zwischen den positiven Ladungen im Dikation hindeutet. Bei **6a** verschmelzen die beiden Peaks beinahe, und ein dritter erscheint bei 1.10 V (Bildung des Radikaltrikations, $E_{\text{pa}3}$). Die Koaleszenz von $E_{\text{pa}1}$ und $E_{\text{pa}2}$ tritt bei **8a** auf, das Dikation wird nun in einem Zweielektronenübergang direkt gebildet, was an der Differenz von 30 mV zwischen $E_{\text{pa}1}$ und dem Potential des entsprechenden kathodischen Peaks ersichtlich ist. Dem Zweielektronensignal folgen zwei Einelektronenpeaks, die wir der Bildung des Radikaltrikations und des Tetrakations zuordnen ($E_{\text{pa}3}$ und $E_{\text{pa}4}$). Bei **12a** tritt eine Koaleszenz von $E_{\text{pa}3}$ und $E_{\text{pa}4}$ ein, ein neuer Peak bei 0.97 V stammt vom Radikalpentakation ($E_{\text{pa}5}$). Das CV von **16a** zeigt nahe beieinander zwei Peaks von Zweielektronenübergängen, $E_{\text{pa}5}$ ist zu 0.70 V verschoben, und das Hexakation entsteht bei 0.99 V ($E_{\text{pa}6}$). Dieses Verhalten der *n*TVs erinnert an die Beobachtungen von Heinze et al. bei der Reduktion der Oligophenylenvinylene.^[15]

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **4a**, **6a**, **8a**, **12a** und **16a**.

4a: Ausbeute 86%; Schmp. 76°C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (s, 4H, äußere $\text{CH}=\text{CH}$), 6.98 (s, 2H, zentrale $\text{CH}=\text{CH}$), 6.76 (s, 2H, Thioph.), 2.64–2.56 (m, 12H), 2.49 (t, 4H, 3J = 7.7 Hz), 1.63 (q, 4H, 3J = 7.7 Hz), 1.56–1.51 (m, 12H), 1.41–1.35 (m, 48H), 0.93–0.90 (m, 24H, CH_3); ¹³C-NMR (67.5 MHz, CDCl_3): δ = 143.41, 141.48, 141.42, 139.99, 137.11, 134.99, 119.84, 119.37, 119.23, 117.90, 31.73, 31.58, 31.22, 31.18, 30.92, 29.63, 29.50, 29.36, 29.27, 29.02, 27.01, 26.88, 22.60, 14.14–14.07; FAB-MS: m/z (%): 1081 (100) [M^+], ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{112}\text{S}_4$: 1080.76; Elementaranalyse: ber.: C 77.71, H 10.43, S 11.85; gef.: C 77.40, H 10.69, S 11.21.

6a: 84%; Schmp. 134°C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.00 (s, 10H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.77 (s, 2H, Thioph.), 2.65–2.57 (m, 20H), 2.50 (t, 4H, 3J = 7.7 Hz), 1.63 (q, 4H, 3J = 7.7 Hz), 1.56–1.52 (m, 20H), 1.43–1.34 (m, 72H), 0.95–0.91 (m, 36H); FAB-MS: m/z (%): 1634 (100) [$M+\text{H}^+$], ber. für $\text{C}_{106}\text{H}_{168}\text{S}_6$: 1633.14.

8a: 64%; Schmp. 171°C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (s, 14H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.76 (s, 2H, Thioph.), 2.61 (s, 28H), 2.50 (t, 4H, 3J = 7.6 Hz), 1.65–1.37 (m, 128H), 0.94–0.92 (m, 48H); FAB-MS: m/z (%): 2186 (100) [$M+\text{H}^+$], ber. für $\text{C}_{142}\text{H}_{222}\text{S}_8$: 2185.53; Elementaranalyse: ber.: C 77.96, H 10.32, S 11.72; gef.: C 77.69, H 10.25, S 11.77.

12a: 55%; Schmp. 224°C (Zers.); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 7.03 (s, 22H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.79 (s, 2H, Thioph.), 2.64 (s, 44H), 2.52 (t, 4H, 3J = 7.6 Hz), 1.66–1.29 (m, 192H), 1.00–0.92 (m, 72H); MALDI-TOF-MS: m/z (%): 3295.37 (100) [M^+], ber. für $\text{C}_{214}\text{H}_{336}\text{S}_{12}$: 3293.74; Elementaranalyse: ber.: C 78.04, H 10.28, S 11.68; gef.: C 77.79, H 10.30, S 11.64.

16a: 30%; Schmp. 250°C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.00 (s, 30H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.77 (s, 2H, Thioph.), 2.62 (s, 60H), 2.50 (t, 4H, 3J = 7.4 Hz), 1.64–1.38 (m, 256H), 0.95 (s, 96H); MALDI-TOF-MS: m/z (%): 4402.4 (100) [M^+], ber. für $\text{C}_{286}\text{H}_{448}\text{S}_{16}$: 4399.66; Elementaranalyse: ber.: C 78.08, H 10.26, S 11.66; gef.: C 77.58, H 10.19, S 11.42.

Tabelle 2. Cyclovoltammetrie-Daten der *n*TVs.^[a]

Verb. $E_{\text{pa}1}$ [V]	$E_{\text{pa}2}$ [V]	$E_{\text{pa}3}$ [V]	$E_{\text{pa}4}$ [V]	$E_{\text{pa}5}$ [V]	$E_{\text{pa}6}$ [V]
2a	0.96	1.30			
4a	0.59	0.79			
6a	0.50	0.56	1.10		
8a	0.46		0.80	0.92	
12a	0.42		0.59		0.97
16a	0.40		0.47	0.70	0.99

[a] 10^{-4} M in 2×10^{-1} M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; Pt-Elektroden; Referenzelektrode: gesättigte Kalomelelektrode (SCE); Scangeschwindigkeit 100 mV s⁻¹.

In Abbildung 2 sind die Entstehungspotentiale der verschiedenen kationischen Zustände gegen die Zahl *n* der C-Atome in der konjugierten Kette aufgetragen. Die beiden Konvergenzpunkte bei *n* = 46 und 70 entsprechen dem ersten und zweiten Zweielektronen-Übergang $E_{\text{pa}1}$ und $E_{\text{pa}2}$ (**8a**) bzw. $E_{\text{pa}3}$ und $E_{\text{pa}4}$ (**12a**). Die Extrapolation dieser Kurven lässt vermuten, daß ein gemeinsames Konvergenzlimit jenseits von *n* = 120–130 existiert. Dieser hypothetische Punkt würde einer Einstuifen-Multielektronenoxidation der ganzen konjugierten Kette durch einen Prozeß, der der p-Dotierung des Stamm-Polythienylenvinyls (PTV) ähnelt, entsprechen.^[16b]

Die Daten der UV/Vis-Spektren zeigen, daß beim Übergang zu längeren Ketten der molare Extinktionskoeffizient ε zunimmt, λ_{max} rotverschoben wird und die HOMO-LUMO-Aufspaltung abnimmt, da die Absorptionskante λ_{Kante} bei größeren Wellenlängen liegt (Tabelle 3).^[17] Ein Vergleich dieser Werte von **16a** mit denjenigen von Hexadecameren mit gleicher Zahl konjugierter Kohlenstoffatome und ähnlichen oder gleichen Abmessungen wie Hexadeca-1,4-phenylenthi-

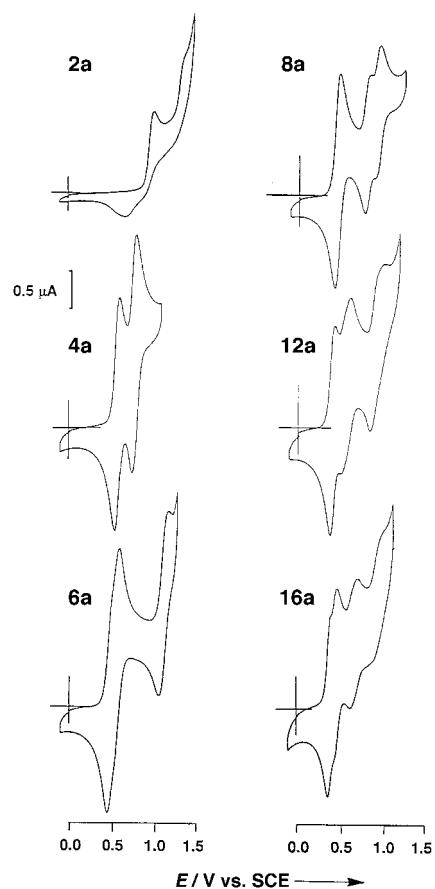


Abb. 1. Cyclovoltammogramme der *n*TVs. Für experimentelle Bedingungen siehe Fußnote [a] in Tabelle 2.

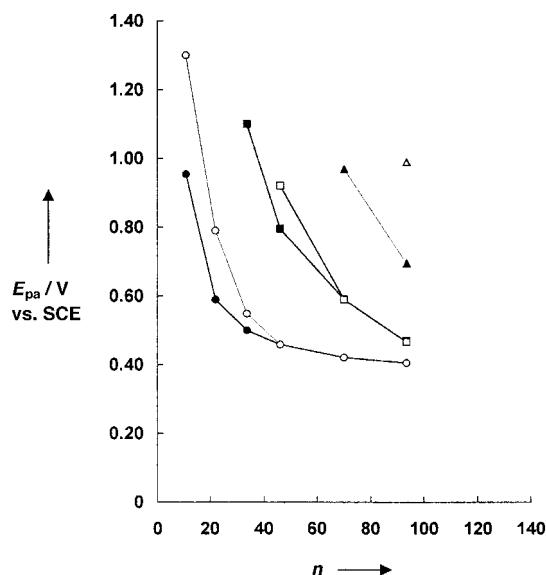


Abb. 2. Anodisches Potential der verschiedenen Oxidationsstufen der *n*TVs gegen die Zahl *n* der Kohlenstoffatome im konjugierten System. ●: Radikalkation; ○: Dikation; ■: Radikaltrikation; □: Tetrakation; ▲: Radikalpentakation; △: Hexakation.

nylen (128 \AA , $\lambda_{\max} = 376 \text{ nm}$)^[4] und Hexadecathiophenethinylen (100 \AA , $\lambda_{\max} = 442 \text{ nm}$ $\epsilon = 210000$)^[5] verdeutlicht, daß **16a** die größte effektive Konjugation aufweist.

Tabelle 3. UV/Vis-Daten der *n*TVs in CH_2Cl_2 .

Verb.	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	$\lambda_{\text{Kante}} [\text{nm}]$	$\epsilon_{\max} [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
2a	360	399	18000
4a	489	552	69500
6a	548	624	109000
8a	574	657	156000
12a	595	679	206000
16a	601	685	319000

Die Bandlücke in dünnen Filmen des aus 3-Octylthiophen abgeleiteten Octamers (1.70 eV)^[11] ist bereits geringfügig kleiner als im Polymer PTV (1.70–1.80 eV).^[16] Die optischen Daten von **12a** und **16a** lassen vermuten, daß ihre Bandlücken sogar noch kleiner sind. Dies wird durch die optischen Festkörperspektren von Filmen, die aus Lösungen erhalten wurden, bestätigt (Abb. 3). Die Vibrationsfeinstruktur weist

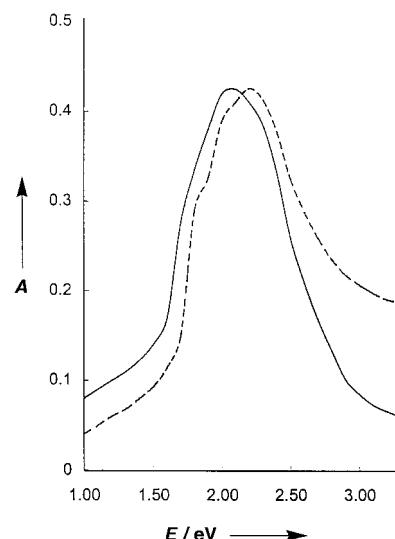


Abb. 3. UV/Vis-Absorptionsspektren der Filme aus **12a** (gestrichelte Linie) und **16a** (durchgezogene Linie), die aus CH_2Cl_2 auf einer Glasplatte erhalten wurden.

auf ein hoch geordnetes Material hin. Aus den niedrigeren Absorptionskanten lassen sich Bandlücken von 1.65 und 1.55 eV für **12a** bzw. **16a** abschätzen. Die Rotverschiebung der Absorptionskante von **16a** um 0.10 eV gegenüber **12a** deutet an, daß im Festkörper von **16a** noch keine Sättigung der effektiven Konjugation vorliegt. Mit höheren Oligomeren sollte es daher möglich sein, die Bandlücke weiter zu verkleinern.

Wie erwähnt, tritt bei allen bislang untersuchten π -konjugierten Oligomeren in Abhängigkeit von der Struktur bei einer bestimmten Kettenlänge eine Sättigung der effektiven Konjugation ein.^[1, 3–6] Die Grenzwerte der HOMO-LUMO-Aufspaltung und der Bandlücke und der jeweilige Wert *n* sind daher ein Maß für die relative Effizienz der entsprechenden Reihe von Oligomeren in möglichen Anwendungen als molekulare Drähte. Da die hier beschriebenen *n*TVs die größte Zunahme der effektiven Konjugation pro zusätzlichem Kohlenstoffatom und die kleinste Bandlücke aufweisen, sind sie die zur Zeit effizientesten molekularen Drähte. Die Trends

der elektrochemischen und optischen Daten bei Verlängerung der Ketten und die Tatsache, daß eine Sättigung der effektiven Konjugation in den untersuchten Oligomeren noch nicht erreicht wurde, sind für uns ein Ansporn, höhere Oligomere bis hin zu 20–25meren zu synthetisieren.

Eingegangen am 24. Oktober 1997 [Z11078]

Stichwörter: Konjugation • Nanostrukturen • Leitfähige Materialien • Oligomere • Thienylenvinylene

- [1] a) D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio, G. Distefano, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5761; b) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102; c) J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1097; d) E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 473; e) J. C. Horne, G. J. Blanchard, E. LeGoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9551.
- [2] a) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687; b) F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281; c) J. Bonvoisin, J. P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *ibid.* **1994**, *106*, 2190 bzw. **1994**, *33*, 2106; d) M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, *ibid.* **1994**, *106*, 1854 bzw. **1994**, *33*, 1775; e) F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090.
- [3] P. Bäuerle, T. Fisher, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 303.
- [4] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360.
- [5] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.
- [6] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [7] a) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1747; b) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1689.
- [8] a) E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 390; b) E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6121.
- [9] G. Kossmehl, M. Härtel, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 15.
- [10] J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles* **1991**, *32*, 991.
- [11] a) E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1997**, 301; b) E. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.
- [12] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [13] I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [14] a) M. Catellani, S. Luzzati, A. Musco, F. Speroni, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 223; b) P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401.
- [15] a) J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 701; b) R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- [16] a) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsuisui, S. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1448; b) J. Barker, *Synth. Met.* **1989**, *32*, 43.
- [17] In mehreren Arbeiten wurde die Energiedifferenz aus dem ersten Auftreten einer Absorption bestimmt: a) Lit.^[11]; b) R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904; c) T. A. Chen, R. Rieke, *Synth. Met.* **1993**, *60*, 175. Weil dieses Verfahren recht ungenau ist, extrapolierten wir die Absorptionskante gegen Null, obwohl die resultierenden Werte dann größer ausfallen.

„In-situ“-NMR-Untersuchungen von Katalysator- und Produktproben heterogen-katalytischer Reaktionen, die unter realen Reaktionsbedingungen erhalten**

James F. Haw,* Patrick W. Goguen, Teng Xu,
Timothy W. Skloss, Weiguo Song und Zhike Wang

In-situ-Untersuchungen von Reaktionsmechanismen sind in der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung.^[1] Eine der dafür erfolgreichsten Methoden ist die direkte MAS-NMR-Spektroskopie von Feststoffen (MAS = magic angle spinning).^[2, 3] Leider unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen bei den bekannten In-situ-NMR-Untersuchungen häufig in wesentlichen Aspekten von denen der tatsächlichen katalytischen Umsetzung. Katalysatoren werden kontinuierlich betrieben, wobei laufend Reaktanten zugeführt und flüchtige Produkte entfernt werden.^[4] Die Kontaktzeiten zwischen Reaktanten und Katalysatoren betragen gewöhnlich einige Zehntelsekunden bis zu mehreren Sekunden. Bei den meisten In-situ-NMR-Experimenten werden dagegen verschlossene Probenröhrchen verwendet, und die Aufnahmezeit eines ¹³C-NMR-Spektrums dauert normalerweise mehrere hundert Sekunden. Um die Diskrepanz in den Zeitskalen zu verringern, werden In-situ-NMR-Experimente üblicherweise bei Temperaturen durchgeführt, die 100–150 K unter denen der entsprechenden Reaktionen im Durchflußreaktor liegen. Es wurden viele Versuche unternommen, die Reaktionsbedingungen in den In-situ-NMR-Experimenten denen in den Durchflußreaktoren anzunähern,^[5–9] irreversible Reaktionen, die in wenigen Sekunden oder kürzer ablaufen, konnten dabei aber noch nicht untersucht werden.

Wir berichten hier über einen neuen Ansatz zur NMRspektroskopischen Untersuchung von heterogen-katalytischen Reaktionen, mit dem Informationen über den Katalysator und die Produkte nach realistischen Kontaktzeiten und unter den tatsächlich vorliegenden Reaktionsbedingungen erhalten werden können. Inspiriert hat uns ein Gerät zum schnellen Abbruch (Quenchen) von Reaktionen in Lösung, das häufig bei spektroskopischen Untersuchungen Enzymkatalysierter Reaktionen verwendet wird.^[10] Unser Puls-Quench-Katalysatorkörper (Abb. 1) weist alle Merkmale eines Standardmikroreaktors auf. So ist es möglich, kontinuierlich und/oder portionsweise Reaktanten zuzugeben und flüchtige Produkte gaschromatographisch zu analysieren. Das bedeutendste Merkmal ist eine Vorrichtung, mit der der über das Katalysatortbett führende Gasstrom schnell vom Reaktantstrom auf einen kryostatisch gekühlten Stickstoffstrom umgestellt werden kann, wodurch der Katalysator sehr schnell abgekühlt werden kann. Dies ist durch Rechner-gesteuerte

[*] Prof. J. F. Haw, P. W. Goguen, Dr. T. Xu, Dr. T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang
The Laboratory for Magnetic Resonance and Molecular Science
Department of Chemistry
Texas A&M University
College Station, TX 77843 (USA)
Fax: (+1) 409-845-7638
E-mail: haw@chemvx.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt (CHE-9528959).