

Die Ergebnisse der Elementaranalysen von **1–5** (Ag, P, Se) stimmen mit den angegebenen Formeln überein.

Eingegangen am 15. Mai 1998 [Z11863]

Stichwörter: Cluster • Selen • Silber • Strukturaufklärung

- [1] *Clusters and Colloids. From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [2] I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637; L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037; J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 353.
- [3] D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmaker, M. Anthamatten, R. Glaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1011; B. J. Bonasis, G. P. Mitchell, F. J. Hollander, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1797; J. Zhao, D. Adcock, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4358; I. Dance, G. Lee, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1993**, 131; J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carrol, S. H. Stuczynski, P. Reynders, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 403.
- [4] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- [5] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303.
- [6] D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796.
- [7] S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429; S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746.
- [8] D. van der Putten, D. Olevano, R. Zanon, H. Krautscheid, D. Fenske, *J. Electron Spectrosc.* **1995**, *76*, 207.
- [9] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943; J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 1837; J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1176.
- [10] G. A. Wiegiers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1882; Z. G. Pinsker, C. Chiang-liang, R. M. Imamov, E. L. Lapidus, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1965**, *7*, 225.
- [11] S. Dehnen, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2287; S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407; S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Cluster Sci.* **1996**, *3*, 351; A. C. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS (Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung); Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93; empirische Absorptionskorrektur (Habitus). **1:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (190 K): $a=1770.4(4)$, $b=1849.1(4)$, $c=1856.1(4)$ pm, $\alpha=96.21(3)$, $\beta=101.49(3)$, $\gamma=93.34(3)^\circ$, $V=5900 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=5.901$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 22182 Reflexe, davon 16085 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.082$), 11914 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 667 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop und C isotrop). Max. Restelektronendichte: $2.7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.070$; $wR_2=0.18$. **2:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2025.0(4)$, $b=2521.2(5)$, $c=2643.1(5)$ pm, $\alpha=61.15(2)$, $\beta=80.10(3)$, $\gamma=67.36(3)^\circ$, $V=11629 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=7.85$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=52^\circ$, 64995 Reflexe, davon 41759 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.10$) und 21790 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1110 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop, C isotrop). Max. Restelektronendichte $2.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.098$; $wR_2=0.28$. **3:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2619.4(5)$, $b=2765.9(6)$, $c=2815.7(6)$ pm, $\alpha=116.39(3)$, $\beta=91.46(3)$, $\gamma=100.30(3)^\circ$, $V=17851.0 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=7.18$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 56227 Reflexe, davon 43345 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.10$), 20294 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1330 Parameter (Ag, Se anisotrop, P, C isotrop). Max. Restelektronendichte $2.7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.089$; $wR_2=0.22$. **4:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2824.0(6)$, $b=2980.0(6)$, $c=3225.0(6)$ pm, $\alpha=67.14(3)$, $\beta=68.02(3)$, $\gamma=67.94(3)^\circ$, $V=22333 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=9.09$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=48^\circ$, 99240 Reflexe, davon 64156 unabhängige Reflexe, 22753 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1933 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop, C isotrop). Max. Restelektronendichte $4.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$;

$R_1=0.12$; $wR_2=0.35$. Der schlechte R -Wert hängt damit zusammen, daß ein Teil der C-Atome der $n\text{Bu}$ -Gruppen nicht lokalisiert werden konnte. Außerdem ist die Zuordnung von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen nicht möglich. **5:** $5 \times 2 \text{ THF}$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2598.3(5)$, $b=2626.1(8)$, $c=2952.9(6)$ pm, $\alpha=112.85(3)$, $\beta=112.11(3)$, $\gamma=90.61(3)^\circ$, $V=16911 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=7.52$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 70408 Reflexe, davon 49109 unabhängige Reflexe, 35916 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1623 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop, C isotrop). Max. Restelektronendichte $3.1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.065$; $wR_2=0.18$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408688 bis CSD-408692 angefordert werden.

- [13] K. Eichkorn, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, *19*, 7557; C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 34; C. Ochsenfeld, J. Gauss, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7401; C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5977; C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1191.
- [14] I. G. Dance, K. J. Fisher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2563.

IR-thermographische Erkennung katalytischer Aktivität in kombinatorischen Bibliotheken heterogener Katalysatoren

Arnold Holzwarth, Hans-Werner Schmidt und Wilhelm F. Maier*

Der ständig zunehmende Bedarf an selektiven heterogenen Katalysatoren für die chemische Produktion kann nicht durch konventionelle Katalysatorentwicklung befriedigt werden. Kombinatorische Verfahren sind eine vielversprechende Alternative zur Auffindung neuer Katalysatormaterialien und sollten deswegen in Erwägung gezogen werden. Kombinatorische Synthese- und Testverfahren organischer Verbindungen werden bereits häufig zur Entwicklung neuer Pharmazeutika eingesetzt,^[1] während sich die kombinatorische Entwicklung neuer Festkörpermateriale noch in den Anfängen befindet. 1995 wurden die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der kombinatorischen Entwicklung neuer Materialien, z.B. neuer magnetoresistenter Materialien,^[2] sowie neuer Supraleiter^[3] veröffentlicht. 1997 wurde eine Methode zur naßchemischen Herstellung von Materialbibliotheken unter Anwendung von Tintenstrahltechnologie für die Entwicklung neuer lumineszierender Materialien^[4] eingesetzt. 1998 wurden dann mit kombinatorischen Methoden neue, blau photolumineszierende Materialien entdeckt.^[5] Das Potential kombinatorischer Methoden wird in einer Veröffentlichung deutlich, in der über Bibliotheken mit 25000 Proben auf einem 7.5 cm großen Träger berichtet wird.^[6] Die dünnen Schichten auf diesen Bibliotheken wurden unter Anwendung verschiedener Aufdampfungsverfahren hergestellt. Um ähnliche Techniken für die Entwicklung neuer Katalysatoren einzusetzen, bedarf es vor allem einer Methode zur räumlich aufgelösten Erkennung katalytischer Aktivität. Vielverspre-

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. A. Holzwarth, H.-W. Schmidt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2987
E-mail: maier@mpi-muelheim.mpg.de

chend sind hier neue Entwicklungen mit orts aufgelösten Ionisationsmethoden.^[7] Für die oben beschriebene Entwicklung neuer lumineszierender Materialien wurde eine Charge-coupled-detector (CCD)-Kamera mit hoher Auflösung eingesetzt.^[4-6] Für die gleichzeitige Erkennung von katalytischer Aktivität heterogener Katalysatoren auf einer Bibliothek wäre entsprechend eine IR-Kamera geeignet.

Die Anwendbarkeit IR-thermographischer Methoden in der heterogenen Katalyse wurde bereits 1987 beschrieben. Dabei wurden katalytische Oszillationen der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff auf einer 4 cm² großen Katalysatorplatte verfolgt.^[8a] Da es sich hierbei um eine sehr exotherme Reaktion handelt (241 kJ mol⁻¹), wurden sehr große Temperaturunterschiede von etwa 70 °C detektiert. Im selben Jahr konnten mit IR-thermographischen Methoden bei der Hydrierung von Cyclohexan an einem Platin/Siliciumdioxid-Katalysator wesentlich kleinere Temperaturunterschiede von etwa 5 °C aufgelöst werden.^[8b] Diese Technik wurde später auf ein kombinatorisches Testverfahren für die Knallgasreaktion an 16 Katalysatortabletten eingesetzt.^[9] Diese waren allerdings relativ groß (4 × 3 mm²), und es wurden nur relativ große Temperaturdifferenzen von etwa 80 °C detektiert. Das von den Autoren angewendete Verfahren läßt sich nicht ohne weiteres auf große Bibliotheken übertragen, da hier nur sehr geringe Katalysatormengen verwendet werden können. Für katalytische Reaktionen in Lösung wurde kürzlich ein vielversprechenderes kombinatorisches Testverfahren veröffentlicht, bei dem durch IR-Thermographie die Aktivität von Katalysatoren an kleinen codierten Polymerkügelchen detektiert werden konnte.^[10] Wir zeigen hier, daß auch bei heterogenen Gasphasenreaktionen durch IR-Thermographie an kleinsten Katalysatormengen (weniger als 200 µg) in einer Katalysatorbibliothek katalytische Aktivität detektiert werden kann.

Photographische Abbildungen im Bereich des sichtbaren Lichtes entstehen im wesentlichen durch Reflexion von Licht an den abzubildenden Objekten; daher ist eine externe Lichtquelle nötig. Im Gegensatz dazu emittieren alle Gegenstände IR-Strahlung, so daß keine externe Strahlungsquelle zum Abbilden nötig ist – sogar gasförmige Substanzen emittieren IR-Strahlung. Das IR-Bild eines beliebigen Objektes setzt sich aus emittierter und reflektierter Strahlung zusammen. Das Verhältnis von reflektierter und emittierter Strahlung ist dabei für jedes Objekt anders. Die verschiedenen Farben eines unkalibrierten IR-Bildes stellen verschiedene Photonenintensitäten emittierter und reflektierter Strahlung dar. Aus diesen Photonenintensitäten können Schwarzstrahlertemperaturen berechnet werden. Die echten Oberflächentemperaturen erhält man daraus, wenn das Emissionsvermögen des Objektes bekannt ist und wenn keine Reflexionen auftreten.

Bei der Anwendung IR-thermographischer Methoden zur Temperaturmessung auf einer inhomogenen Oberfläche, z. B. einer Katalysatorbibliothek, können die lokalen Unterschiede des Emissions- und Reflexionsvermögens im IR-Bild Temperaturunterschiede vortäuschen, auch wenn die tatsächlichen Oberflächentemperaturen identisch sind. Nur wenn man sehr große Temperaturunterschiede – z. B. 80 °C^[8,9] – auflösen will, kann man diese Emissionsunterschiede vernachlässigen. Will man dagegen sehr kleine Temperaturunterschiede nachweisen, so müssen diese lokalen Unterschiede

des Emissionsvermögens berücksichtigt werden. Damit im Zusammenhang steht, daß die während der katalytischen Reaktion erzielbaren Temperaturdifferenzen mit abnehmender Masse des Katalysatormaterials auf der Bibliothekplatte geringer werden. Man sollte auch berücksichtigen, daß die IR-Emissionen von Reaktanten und Produkten mit steigender Temperatur zunehmen. Die emittierte IR-Strahlung kann an der Oberfläche der Bibliothekplatte reflektiert werden und so eine Verfälschung der IR-Aufnahmen verursachen. Deswegen können IR-emittierende Substanzen wie die von uns verwendeten Kohlenwasserstoffe zu Verfälschungen beitragen.

Die heute gängigen FPA-Detektoren (FPA = focal plane array) für IR-Kameras beruhen im wesentlichen auf einem der folgenden drei Halbleitermaterialien: Indiumantimonid (InSb), Cadmiumquecksilbertellurid (CMT) und Platinsilicid (PtSi). Die auf InSb und CMT basierenden FPA-Detektoren zeichnen sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit aus. Nachteilig sind bei ihnen jedoch der nichtlineare Signalverlauf und die geringe Langzeitstabilität der Signale. Im Hinblick auf Korrigierbarkeit und Langzeitstabilität des Signals sind PtSi-Detektoren den anderen Materialien überlegen.^[11] Daher haben wir uns für ein IR-Kamerasystem mit einem PtSi-FPA-Detektor entschieden. Wir haben eine AEGAI-IR-Kamera der Firma AIM verwendet, die mit einem 256 × 256-PtSi-FPA-Detektor und einem Objektiv mit 50 mm Brennweite ausgestattet war.

Das primäre Interesse dieser Untersuchung war, durch katalytische Aktivität erzeugte Temperaturdifferenzen zu erkennen. Hierfür wurde eine lineare Korrektur des Detektors durchgeführt und ein IR-Bild vor dem Start der Reaktion aufgenommen, das dann als Hintergrund (Offset) von allen folgenden IR-Aufnahmen während des katalytischen Experimentes abgezogen wurde. In Abbildung 1a ist eine solche IR-Aufnahme gezeigt. Die einzelnen Katalysatorpunkte in den Vertiefungen auf der Bibliothekplatte sind wegen der Unterschiede im Emissionsvermögen gut sichtbar. Nach Korrektur der Emissivitätsunterschiede und Subtraktion erhält man dann das in Abbildung 1b gezeigte Bild. Die lokalen Unterschiede des Emissionsvermögens auf der Oberfläche der Bibliothek sind nicht mehr zu sehen. Die katalytisch bedingte Wärmeentwicklung kann jetzt sehr gut sichtbar gemacht werden.

Um Reflexionen an der Bibliothekoberfläche zu vermeiden, wurde eine Schieferplatte mit geringem IR-Reflexionsvermögen als Substrat für die Katalysatorbibliothek gewählt. Die Effekte der thermischen Emissionen der als Ausgangsverbindung eingesetzten Kohlenwasserstoffe wurden durch Einsatz eines IR-Filters verringert, der für IR-Strahlung der Wellenlängen < 3.6 µm undurchlässig ist.

Dank der rasanten Entwicklung der kombinatorischen Chemie ist die Herstellung großer Bibliotheken mit Aufdampfungstechniken^[2,3,5,6] und naßchemischen Methoden^[4] sogar unter Druck^[12] bereits hinlänglich bekannt. Unsere Modellbibliothek mit neuen Katalysatormaterialien wurde mit einem Sol-Gel-Verfahren für die Herstellung amorpher mikroporöser Mischoxide (AMM) hergestellt. AMM-Materialien haben monomodale enge Porenverteilungen, große Oberflächen, hohe Porositäten und homogen verteilte katalytisch aktive Zentren im Material (keine Domänen). Viele katalytisch aktive Elemente können atomar dispergiert in

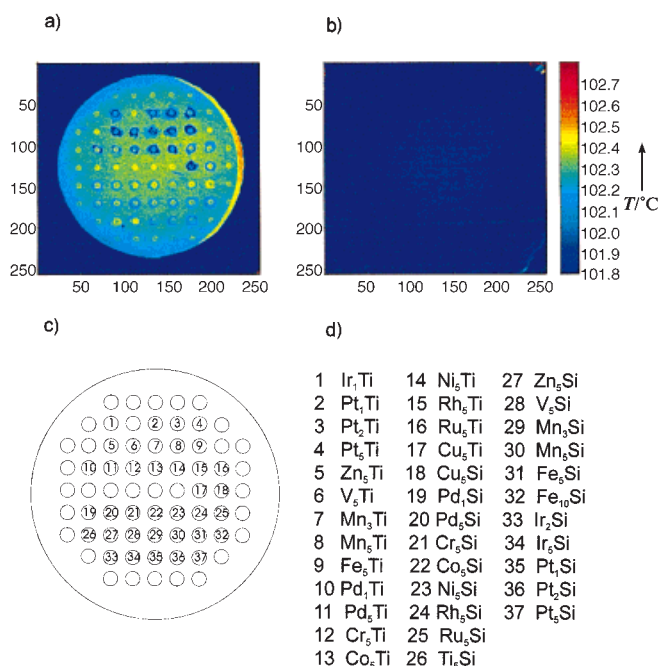


Abb. 1. a) IR-Aufnahme der Katalysatorbibliothek ohne Korrektur der Emissivität. b) Bezüglich der Emissivität korrigierte IR-Aufnahme der Katalysatorbibliothek vor dem Start der katalytischen Reaktion. Neben dem Balken sind die zu den jeweiligen Farben gehörenden Temperaturen [°C] angegeben. c) Anordnung der Katalysatoren auf der Bibliothek. d) Zusammensetzung der Oxidkatalysatoren gemäß der AMM-Notation (die molaren Anteile des aktiven Metall- und des Basismetalloxids werden in % angegeben, z.B. steht AMM-Ti₃Si für 3 Mol-% Titandioxid in 97 Mol-% Siliciumdioxid).

formselektiv auf Substrate wirkenden Mikroporen verteilt werden. Diese Materialien haben bemerkenswerte Eigenschaften als Pulverkatalysatoren oder als katalytische Membranen in selektiven Oxidationen, Hydrocrackreaktionen und Hydrierungen sowie Veretherungen und Veresterungen. Da viele verschiedene AMM-Materialien herstellbar sind,^[13] eignet sich diese Klasse von Katalysatoren hervorragend für kombinatorische Katalysatortests. Die einzelnen Sole, die in Abbildung 1 aufgeführt sind, wurden in Mengen von 1–5 µL – dies entspricht einer Katalysatormenge von weniger als 200 µg – in die Bohrungen einer Schieferplatte eingebracht. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde die ganze Platte calciniert. In den Abbildungen 1c und 1d sind die Bibliothek bzw. die einzelnen Katalysatoren gezeigt. Der Reaktor war mit einem großen IR-transparenten BaF₂-Fenster ausgestattet (Abb. 2). Die Bibliothek wurde vor dem katalytischen Experiment im Reaktor bei 300 °C 3 h in einem konstanten Wasserstoffstrom reduziert. Als Testreaktionen wurden die Hydrierung von 1-Hexin bei 100 °C und die Oxidation von Isooctan sowie Toluol bei 350 °C untersucht.

In Abbildung 3 ist ein korrigiertes Bild der Bibliothek während der Hydrierung von 1-Hexin bei 100 °C gezeigt. Von den 37 Katalysatoren sind nur vier katalytisch aktiv: die Katalysatoren AMM-Pd₁Si und AMM-Pd₅Si auf der linken sowie AMM-Pt₂Si und AMM-Pt₅Si auf der rechten Seite. Die Auflösung der während dieser Reaktion erhaltenen IR-Aufnahme ist bemerkenswert hoch, gemessen daran, daß sie auf nur 2–20 µg katalytisch aktiven Palladiums und Platins zurückzuführen ist. Temperaturunterschiede von nur 0.1 °C

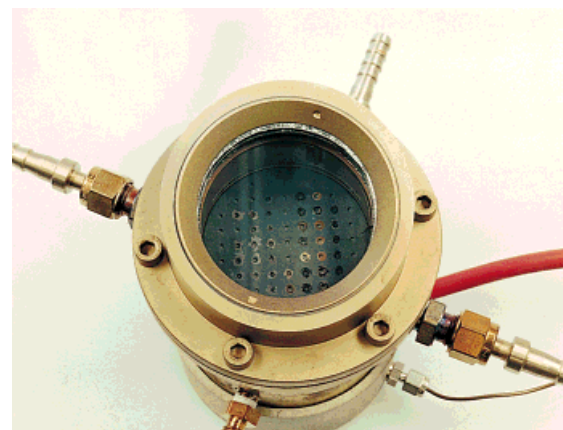


Abb. 2. Photographie des Reaktors mit einer Katalysatorbibliothek.

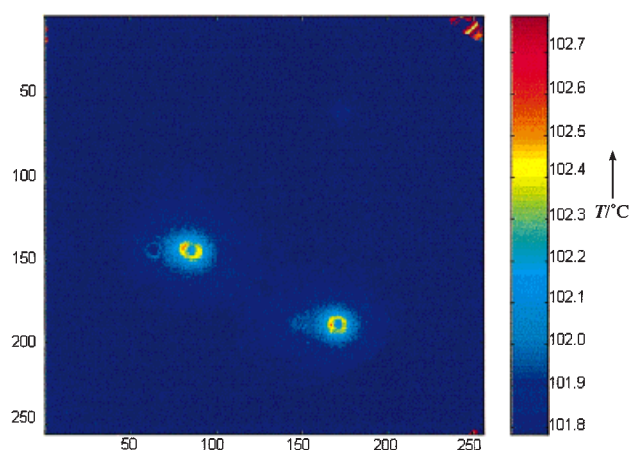


Abb. 3. Bezüglich der Emissivität korrigierte IR-thermographische Aufnahme der Katalysatorbibliothek während der Hydrierung von 1-Hexin in der Gasphase bei 100 °C. Die Temperatur der Bibliothek beträgt der IR-thermographischen Messung zufolge 101.8 °C.

können aufgelöst werden, und die größte Temperaturdifferenz übersteigt nicht 0.7 °C.

Auf derselben Bibliothek wurden die Eigenschaften der Katalysatoren in Oxidationen getestet, indem zunächst Argon und dann Luft sowie Isooctan durch den Reaktor geleitet wurden. Das Ergebnis ist Abbildung 4a zu entnehmen. Bei dieser Reaktion sind die auf Titandioxid basierenden AMM-Katalysatoren aktiver als die Silica-AMM-Katalysatoren. Bei der Isooctan-Oxidation sind die Katalysatoren AMM-Pt₁Ti, -Pt₂Ti, -V₁Ti, -Pd₁Ti, -Ru₁Ti und -Cu₁Ti aktiv. Da sich aromatische Kohlenwasserstoffe bei katalytischen Reaktionen oft anders verhalten, haben wir auch die katalytische Oxidation von Toluol untersucht (Abb. 4b). Der Unterschied gegenüber der Oxidation von Isooctan war größer als erwartet: Abbildung 4b ist zu entnehmen, daß AMM-Pd₁Ti, das bei der Oxidation von Isooctan stark aktiv war, nun inaktiv ist, während AMM-Pt₅Si, das bei der Isooctan-Oxidation inaktiv war, nun einer der aktivsten Katalysatoren ist. AMM-Pt₅Ti, das inaktiv bei der Isooctanoxidation war, ist bei der Oxidation von Toluol schwach aktiv. Wie bei der Isooctanoxidation sind die Katalysatoren AMM-Pt₁Ti, -Pt₂Ti, -V₁Ti und -Cu₁Ti bei der Oxidation von Toluol aktiv. Bei beiden Oxidationen liegen die nachgewiesenen Temperaturdifferenzen zwischen 0.5 °C

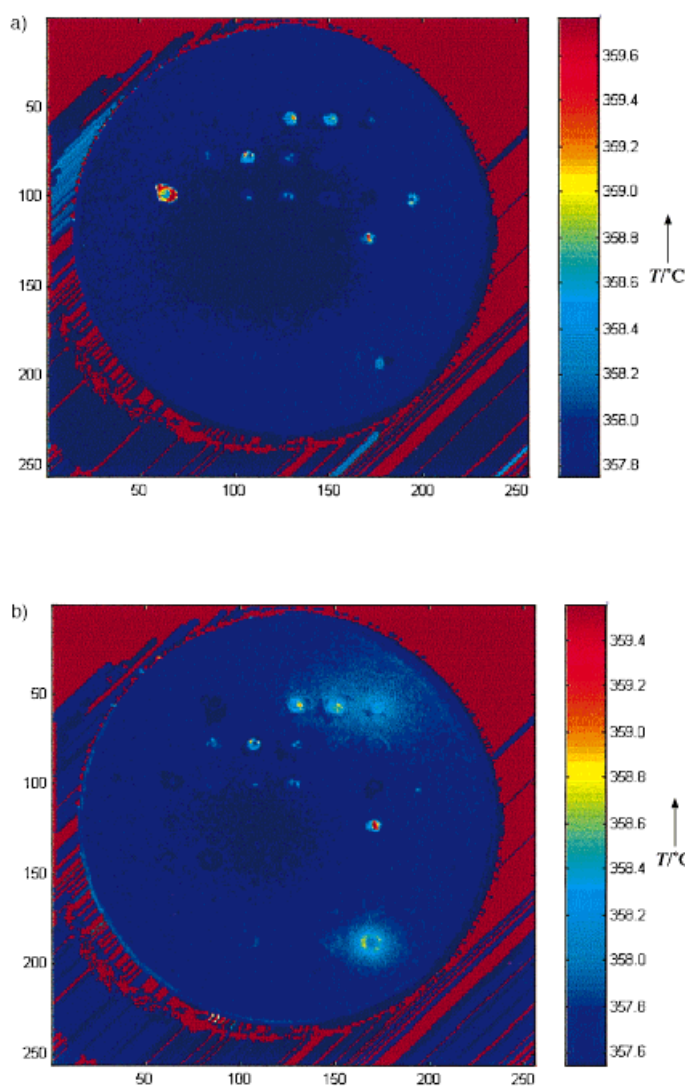


Abb. 4. Bezüglich der Emissivität korrigierte IR-thermographische Aufnahme der Katalysatorbibliothek für die Oxidation von Isooctan in der Gasphase bei 350 °C (a) und die Oxidation von Toluol in der Gasphase bei 350 °C (b). Die Temperatur der Bibliothek beträgt der IR-thermographischen Messung zufolge 357,7 °C.

und 2 °C; das ist wesentlich mehr als bei der Hydrierung und in Einklang mit der größeren Wärmetönung von Oxidationen.

Wir haben also gezeigt, daß IR-Thermographie nach Entfernung von Artefakten eine sehr leistungsfähige Technik zur Erkennung katalytischer Aktivität auf kombinatorischen Bibliotheken ist. Temperaturdifferenzen von 0,1 °C konnten zuverlässig sichtbar gemacht und die Wärmetönung katalytischer Gasphasenreaktionen an kleinsten Katalysatormengen (< 200 µg) detektiert werden. Es wurden Reaktionen bei Temperaturen bis zu 350 °C untersucht, wodurch gezeigt wurde, daß die Methode über einen großen Temperaturbereich anwendbar ist. Die Methode wurde auch erfolgreich als Testverfahren für enantioselektive Katalysatoren in der Flüssigphase angewendet (siehe folgenden Beitrag).^[14]

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Experimente sollte es jetzt leicht möglich sein, unter Anwendung IR-thermographischer Methoden große Katalysatorbibliotheken auf katalytische Aktivität hin zu untersuchen. Wir sind momentan damit beschäftigt, Techniken zu entwickeln, mit denen eine

automatisierte Herstellung der Katalysatorbibliothek sowie eine automatisierte Quantifizierung der Wärmetönungen einzelner Katalysatoren auf der Bibliothek ermöglicht werden kann. Außerdem arbeiten wir an einer Verbesserung der Empfindlichkeit des von uns verwendeten Kameraaufbaus. Die Erkennung katalytischer Aktivität mit kombinatorischen Methoden spart vor allem bei der Suche nach neuen potentiellen Katalysatoren Zeit und dient damit der Vorauswahl. Die als aussichtsreich identifizierten neuen Katalysatoren müssen mit konventionellen Techniken charakterisiert und getestet werden.

Experimentelles

Für die Herstellung der Sole wurde Tetraethoxyorthosilicat (TEOS) als Silicavorstufe und Titanetraäisopropoxid als Titandioxidvorstufe eingesetzt. Die folgenden Vorstufen wurden für die anderen Elemente verwendet: PdCl₂, [Pd(acac)₂], Na₂[PtCl₆], IrCl₄·xH₂O, RuCl₃·xH₂O, CoCl₂·6H₂O, [Fe(acac)₃], [Mn(acac)₃], (iPrO)₃VO, CrCl₃·6H₂O, [Cu(acac)₂], [Ni(acac)₂], ZnCl₂, [Pd(acac)₂].

Herstellung der Sole: Silicasole wurden nach der Standardvorschrift von Klein et al. hergestellt.^[13] Tetraethoxyorthosilicat diente als Siliciumdioxidvorstufe. Die Gehalte an Fremdmetallen wurden entsprechend der AMM-Notation zugegeben.

Titandioxidsol wurden hergestellt, indem unter ständigem Rühren Titanisopropoxid (1 mL, 3,36 mmol) in 3,33 mL wasserfreiem Ethanol gelöst wurde. Nach 30 min Rühren wurden 8,33 µL 8 N HCl zugegeben. Nach weiteren 5 min wurden in 20 min 46,7 µL 12 M HCl langsam hinzugefügt, danach 833 µL Ethanol und zuletzt 833 µL einer Ethanol-Lösung der Metallverbindung.

Herstellung der Katalysatorbibliothek: Die Katalysatorbibliothek wurde hergestellt, indem die Siliciumdioxid- und Titandioxidsol in die dafür vorgesehenen Bohrungen auf der Schieferplatte einpipettiert wurden. Damit in jeder Bohrung ähnliche Mengen an Katalysatormaterial vorhanden waren, wurden im Falle der Siliciumdioxidsol 1,5 µL (entsprechend 192 µg Siliciumdioxid) und im Falle der Titandioxidsol 5 µL (entsprechend 182 µg Titandioxid) einpipettiert. Der Belegungsplan der Katalysatorbibliothek ist in Abb. 1c und 1d gezeigt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die Platte calciniert (Temperaturprogramm: 1. Raumtemperatur bis 65 °C mit 1 °Cmin⁻¹, 2. Temperatur 30 min halten, 3. 65 °C bis 250 °C mit 1 °Cmin⁻¹, 4. Temperatur 3 h halten, 5. auf Raumtemperatur abkühlen).

Aufbau der Kamera, Korrektur des Detektors und Temperaturkalibrierung: Die Inhomogenität des Detektors wurde durch eine Zweipunktkorrektur korrigiert. Dazu wurden IR-Aufnahmen der Katalysatorbibliothek 5 °C unterhalb und oberhalb der Reaktionstemperatur (Hydrierung: 100 °C, Oxidation: 350 °C) aufgenommen. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde vor dem Start der Reaktion eine weitere IR-Aufnahme der Katalysatorbibliothek gemacht. Diese IR-Aufnahme wurde dann von allen folgenden IR-Aufnahmen subtrahiert (Offset), so daß nur Temperaturveränderungen infolge katalytischer Aktivität an den Katalysatorpunkten durch entsprechende Farbveränderungen sichtbar wurden. Die Temperaturkalibrierung des Systems wurde durch Einlesen der Katalysatorbibliothek im Reaktor bei sechs Temperaturen und anschließende nichtlineare Regression der Daten der einzelnen Pixel durchgeführt.

Eingegangen am 19. Mai 1998 [Z11883]

Stichwörter: Heterogene Katalyse • IR-Thermographie • Kombinatorische Chemie

- [1] a) S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry – Synthesis and Application*, Wiley, **1997**; b) Sonderausgabe: *Combinatorial Chemistry, Acc. Chem. Res.* **1996**, 29; c) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeldt, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2289–2337.
[2] B. Gabriel, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273–275.

- [3] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738–1740.
- [4] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1046–1049.
- [5] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, 279, 1712–1714.
- [6] a) E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X.-D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944–948; b) E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X.-D. Wu, *Science* **1998**, 279, 837–839.
- [7] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 104–110; S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350–353.
- [8] a) P. C. Pawlicki, R. A. Schmitz, *Chem. Eng. Prog.* **1987**, 2, 40–45; b) G. Georgiadis, V. A. Self, P. A. Sermon, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1050–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1042–1044.
- [9] a) F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4801–4803, b) R. C. Willson (Technology Licensing Co.), US-A 02756, **1997**, WO-A 97 32208 [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 250453].
- [10] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267–270.
- [11] W. Gross, T. Hierl, M. Schulz, SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering and Instrumentation, San Diego, **1998**.
- [12] J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [13] a) S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* **1996**, 163, 476–488; b) S. Bukeikhanova, H. Orzesek, U. Kolb, K. Kühlein, W. F. Maier, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 93–105; c) S. Storck, W. F. Maier, I. M. Miranda Salvado, J. M. F. Ferreira, D. Guhl, W. Souverijns, J. A. Martens, *J. Catal.* **1997**, 172, 414–426.
- [14] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2792–2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2647–2650.

Zeitaufgelöste IR-thermographische Detektion und Screening von enantioselektiven katalytischen Reaktionen

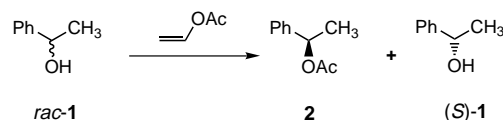
Manfred T. Reetz,* Michael H. Becker,
Klaus M. Kühling und Arnold Holzwarth

Professor Gernot Boche zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von chiralen homogenen Metallkatalysatoren und Biokatalysatoren für die enantioselektive Synthese optisch aktiver Verbindungen ist von großem akademischem und industriellem Interesse.^[1] Traditionell werden solche Katalysatoren einzeln hergestellt und getestet, was mühselig und zeitraubend ist. Nach der Einführung kombinatorischer Methoden in der pharmazeutischen Forschung^[2] wurden einige Versuche zur Übertragung bestimmter Aspekte der kombinatorischen Chemie auf die asymmetrische Katalyse unternommen.^[3] Bislang sind die Erfolge begrenzt, was unter anderem mit dem Fehlen effizienter Methoden zum raschen Screening enantioselektiver Reaktionen zu tun hat. Kürzlich berichteten wir über die Anwendung der In-vitro-Evolution zur Herstellung von Katalysatorbibliotheken aus mutierten Lipasen zur Anwendung in der asymmetrischen Hydrolyse von chiralen Estern. Das zugrundeliegende Prinzip ist die

Kombination von Methoden zur Zufallsmutagenese, Genexpression und Screening.^[4] Entsprechend wurde ein Photometer-Test zur raschen Bestimmung der Enantioselektivität entwickelt, der allerdings auf chirale Ester beschränkt ist und nicht zur Analyse von chiralen Alkoholen, Diolen, Aminen, Aminoalkoholen oder Epoxiden angepaßt werden kann.^[4, 5] Wir berichten hier über die erstmalige Verwendung einer IR-Kamera^[6] zum thermographischen Screening der Enantioselektivität von bio- und Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.

Bei allen Versuchen wurde dasselbe Gerät^[7] und dieselbe Methode verwendet wie in der vorhergehenden Veröffentlichung über die Detektion von heterogenen Katalysatoren bei Gasphasenreaktionen.^[8] Wir verwendeten für unser System eine modifizierte Mikrotiterplatte.^[9] Als Modellreaktion wählten wir die enantioselektive Acylierung von 1-Phenylethanol **1** mit Vinylacetat unter Bildung des Esters **2**. Diese Umwandlung verläuft in Gegenwart von katalytischen Mengen der immobilisierten Lipase aus *Candida antarctica* (Novo SP 435) mit einer Enantioselektivität von 99% zum (*R*)-Ester **2** (Schema 1).^[10]



Schema 1. Lipase-katalysierte enantioselektive Synthese von **2** aus *rac*-**1**.

In den Vertiefungen der modifizierten Mikrotiterplatte stellten wir zunächst Lösungen von Vinylacetat mit jeweils (*R*)-**1**, (*S*)-**1** und *rac*-**1** her.^[11] Vor der Initiierung der Reaktionen durch Zugabe des Enzyms wurde in einem Temperaturbereich von 25–35 °C kalibriert. In Abbildung 1a sind die Reaktionsbehälter mit den unterschiedlich konzentrierten Lösungen bei 30 °C gezeigt. Dann wurde das immobilisierte Enzym (5 mg) zugegeben und die Platte geschüttelt (5 s). Temperaturänderungen in den Reaktionsgefäßen wurden

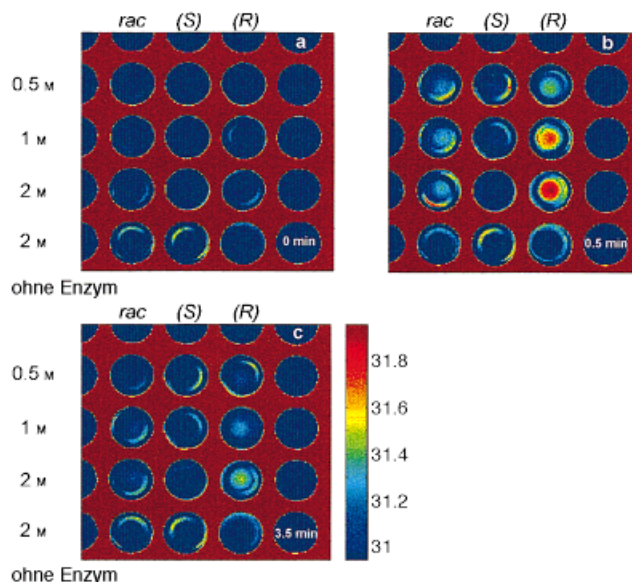


Abb. 1. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahme der Lipase-katalysierten enantioselektiven Acylierung von **1** nach a) 0, b) 0.5 und c) 3.5 min. In der jeweils untersten Reihe ist der Kontrollversuch ohne Enzym gezeigt. Neben dem Balken sind die zu den jeweiligen Farben gehörenden Temperaturen [°C] angegeben.

[*] Prof. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. M. H. Becker,
Dipl.-Chem. K. M. Kühling, Dr. A. Holzwarth
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2985
E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de