

- berichtet: a) M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1997**, 119, 7893–7894; b) S. Yao, M. Johannsen, H. Audrain, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8599–8609.
- [7] Für Auxiliar- oder Katalysator-kontrollierte asymmetrische Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Enolethern siehe: a) G. Dujardin, S. Rossignol, E. Brown, *Synthesis* **1998**, 763–770; b) K. J. McRae, M. A. Rizzacasa, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1196–1197; c) E. Wada, W. Pei, H. Yasuoka, U. Chin, S. Kanemasa, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1205–1220, zit. Lit.; d) L.-F. Tietze, C. Schneider, A. Grote, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 139–148, zit. Lit.; e) L. D. Gaudenzi, S. Apparao, R. R. Schmidt, *Tetrahedron* **1990**, 46, 277–290, zit. Lit.
- [8] Für eine allgemeine Übersicht über Hetero-Diels-Alder-Reaktionen siehe: a) D. L. Boger in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 451–512; b) D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, **1987**.
- [9] J. Thorhauge, M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2543–2546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2404–2406. In dieser Untersuchung wurde die absolute Konfiguration der Produkte nicht bestimmt.
- [10] **4a–c** wurden über eine Aldolkondensation hergestellt: H. Sugimura, K. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 3209–3211. **4d** und **e** wurden durch Reaktion von Ethyl- oder Methylvinylether mit Ethylchloroacetat hergestellt: L.-F. Tietze, H. Meier, E. Voß, *Synthesis* **1988**, 274–277. **4f** wurde aus **4e** und Phenylmethanthiol in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumhydrogensulfat hergestellt. **4g** wurde durch Addition von 1-Propenylmagnesiumbromid an das Bis(Weinreb-Amid) von Oxalsäure hergestellt: M. P. Sibi, M. Marvin, R. Sharma, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5016–5023. Einzelheiten über die Synthese der Substrate werden in einer ausführlichen Veröffentlichung beschrieben werden.
- [11] Die Verwendung des Diaquakomplexes **3** ohne Molekularsieb vermindert die Reaktivität deutlich, was darauf hinweist, daß die Bildung des wasserfreien Komplexes **1** in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) erfolgt.
- [12] Bei -40°C : >99% ee; bei -20°C : 98% ee; bei 0°C : 97% ee; bei 25°C : 94% ee.
- [13] Für Übersichtartikel über das synthetische Potential der Weinreb-Amide siehe: a) M. Mentzel, M. R. Hoffman, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 517–524; b) M. P. Sibi, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, 25, 15–40.
- [14] Der Ligand kann durch wäßrige Aufarbeitung (3M NH_4OH) und nachfolgende säulenchromatographische Trennung vom Addukt zurückgewonnen werden (50%).
- [15] Für ein Beispiel von Katalysator-Rückgewinnung bei einer enantioselektiven Reaktion siehe: K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10924–10925.
- [16] Die Katalysatoraktivität ist bei nachfolgenden Reaktionsläufen leicht verringert. Ohne Florisil oder mit anderen Adsorbentien (SiO_2 , Al_2O_3) wird eine geringere Enantioselektivität und/oder Reaktivität festgestellt. Versuche zur Optimierung dieses Prozesses und zur Aufklärung der Rolle des Adsorbens sind Gegenstand einer laufenden Untersuchung.
- [17] Die Lactone wurden nach folgender Sequenz hergestellt: a) O_3 , $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1), -78°C ; NaBH_4 , 25°C ; b) 1M HCl (aq.), THF, 65°C ; c) Tetrapropylammoniumperuthenat (TPAP; kat.), 4-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO), Molekularsieb (4 Å), CH_2Cl_2 , 25°C . **9a** (3S): $[\alpha]_{\text{D}} = +38^{\circ}$ ($c = 0.34$, MeOH) (Lit: $[\alpha]_{\text{D}} = +51^{\circ}$; G. Helmchen, G. Nill, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 66–68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 65–66). **9b** (3S): $[\alpha]_{\text{D}} = -11^{\circ}$ ($c = 0.52$, CHCl_3) (Lit: $[\alpha]_{\text{D}} = +14.7^{\circ}$ (3R); C.-H. R. King, C. D. Poulter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1413).

Kombinatorische Materialbibliothek im μg -Maßstab am Beispiel der Hydrothermalsynthese**

Jens Klein, Christian W. Lehmann, Hans-Werner Schmidt und Wilhelm F. Maier*

Sir John Meurig Thomas zum 65. Geburtstag gewidmet

Wegen der vielen möglichen polynären Mischungen oxidischer Materialien sowie der vielen potentiell verwendbaren Template liegt es nahe, Methoden der kombinatorischen Chemie auf die Hydrothermalsynthese^[1] zu übertragen. Während sich die Kombinatorik in der organischen, biochemischen und pharmazeutischen Chemie als wichtiges Werkzeug zur Entwicklung neuer Verbindungen etabliert hat,^[2] sind auf dem Gebiet der anorganischen Materialforschung und der technischen Katalysatorentwicklung nur wenige Beispiele bekannt, bei denen kombinatorische Synthesen zum Einsatz kommen. Vor allem die Gruppen von P. G. Schultz sowie W. H. Weinberg arbeiten seit Mitte der 90er Jahre an der Entwicklung kombinatorischer Synthesen neuer Materialien. Dabei stand die Suche nach Verbindungen mit supraleitenden,^[3] magnetoresistenten^[4] oder lumineszierenden^[5] Eigenschaften im Mittelpunkt.

Allen Syntheseverfahren gemein ist, daß die Substanzen als dünne Filme über Elektronenstrahlverdampfung oder RF-Sputtering appliziert werden. Formgebend wirken dabei physikalische Masken mit Gittergrößen zwischen 100×100 und $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Materialbibliotheken mit 25000 Materialien können dabei schon routinemäßig hergestellt und untersucht werden, und neue Leitstrukturen wurden bereits „entdeckt“.^[3–5]

Die größten Probleme bereiten die Analyse und Charakterisierung sowie der Nachweis bestimmter Eigenschaften der Produkte. Wegen der geringen Größe der Reaktoren, die zur Erstellung großer Materialbibliotheken notwendig sind, stehen nur äußerst geringe Probenmengen zur Verfügung. Vor kurzem haben Akporiaye, Karlsson und Wendelbo^[6] die Anwendung kombinatorischer Methoden bei der Hydrothermalsynthese beschrieben. Sie entwickelten einen Autoklaven, mit dem 100 Hydrothermalsynthesen parallel bei Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt werden können, und zeigten anhand des in einem Versuch erhaltenen Phasendiagrammes eindrucksvoll die potentielle Stärke einer kombinatorischen Versuchsplanung bei Feststoffsynthesen. Sie verwendeten Flüssigkeitsmengen von etwa 0.5 mL. Die Phasenidentifizierung der Produkte mußte allerdings in Form von Einzelmessungen mit herkömmlichen Röntgenbeugungsmethoden nach manueller Produktentnahme durchgeführt werden. Die erforderlichen Probenmengen liegen dabei üblicherweise

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dipl.-Chem. J. Klein, Dr. C. W. Lehmann, 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

[**] Dem Applikationslabor der Fa. Bruker AXS, Karlsruhe, und insbesondere A. Iberl danken wir für die Benutzung eines AXS-Gerätes und für die Unterstützung bei der Datensammlung sowie R. Boese für hilfreiche Diskussionen.

zwischen 1 und 10 mg; die Autoren machten keine Angaben über Konzentrationen und tatsächlich erhaltene Produktmengen. Die Handhabung der Proben nach der Synthese erweist sich als sehr umständlich. Jede Probe muß einzeln für die Messung vorbereitet werden. Da wir uns seit einiger Zeit ebenfalls mit kombinatorischen Methoden zur Materialsynthese auseinandersetzen, nehmen wir die genannte Veröffentlichung zum Anlaß, den Stand unserer Arbeiten zu präsentieren.

Der Vorteil des von uns entworfenen Reaktors liegt in der direkten Herstellung einer Materialbibliothek, in gegenüber den in Lit. [6] angegebenen um den Faktor 250 kleineren Probenvolumina sowie in der durch das Gesamtkonzept ermöglichten direkten, vollautomatischen Identifizierbarkeit der gebildeten Substanzen durch Röntgenbeugung. In Abbildung 1 sind die Konstruktionszeichnung mit den Abmessungen des druckfesten Reaktors und darunter ein



Abb. 1. Konstruktionszeichnung des Vielkammerautoklaven (oben) sowie Foto der einzelnen Autoklaventeile (unten) mit Originalbibliothek (zweite Scheibe von links).

Foto mit dem Reaktor, der Originalbibliothek, der durchbohrten Teflonscheibe, dem Teflondeckel und dem obersten Stahldeckel gezeigt. Zur einfacheren Darstellung enthält das hier vorgestellte Modell nur 37 Reaktorkammern (je 1.4 mm Durchmesser mit einer Höhe von 4 mm). Durch Verwenden von Bohrungen mit geringerem Durchmesser läßt sich problemlos die Lochzahl erhöhen, so daß auf einer Fläche von ca. $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 100 Kammern untergebracht werden können. Als Reaktorboden fungiert der Si-Probenträger, die Reaktorwände (durchbohrte Teflonscheibe) werden mit einer ebenfalls durchbohrten Stahlscheibe dicht auf den Si-Boden gedrückt. Appliziert werden maximal 2 μL Lösung mit einer Mikro-

literpipette oder einem Roboter. Die theoretisch erhaltbaren Feststoffprobenmengen liegen dabei zwischen 50 und 150 μg , die Konzentrationen der aufgetragenen Reaktionslösungen betragen etwa $1 \mu\text{mol} \mu\text{L}^{-1}$. Durch Verdünnen der Reaktionslösungen kann sichergestellt werden, daß die Viskosität die Dosierung solcher kleiner Probenmengen nicht beeinträchtigt. Die gefüllten Reaktorkammern werden mit einer Teflonscheibe verschlossen, deren Anpreßdruck über die obere Stahlscheibe eingestellt werden kann, und dann wird der Mikroautoklav auf die bei Hydrothermalsynthesen typischen Reaktionstemperaturen erwärmt. Nach der Reaktion wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionslösung mit kleinen porösen Stiften und einem passenden Werkzeug von dem auf dem Si-Probenträger verbleibenden Produktbrei abgetrennt. Hierbei treten Materialverluste durch Adsorption von Kristallen an den Reaktorwänden und dem porösen Stäbchen auf. Dieses Verfahren dient nicht der quantitativen Produktgewinnung, sondern ausschließlich der qualitativen Charakterisierung der entstandenen Produkte, wofür ein Bruchteil der gebildeten Kristalle ausreicht. Das Produkt kann im Mikroreaktor mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Der offene Autoklav wird bis 100°C ausgeheizt und danach zerlegt. Der Si-Probenträger mit den angetrockneten Produkten kann bei der gewünschten Temperatur calciniert werden. Nach der Calcinierung sind die Produkte auf dem Si-Träger angesintert, auf dem sich nun die gewünschte Materialbibliothek befindet. Die Produkte lassen sich direkt auf dem Reaktorboden mit einem GADDS-Mikrodiffraktometer der Firma Bruker AXS charakterisieren. Die Pulverdiffraktogramme werden mit einem 500- μm -Kollimator integral über die gesamte Punktfläche aufgenommen. Mit gebogenen Göbel-Spiegeln^[8] kann der Röntgenstrahl bis auf 50 μm mit hoher Röntgenintensität fokussiert werden, was zusätzlich einzelne Partikel im Mikrometerbereich einer röntgenanalytischen Untersuchung zugänglich macht. Der Si-Probenträger wird auf dem xyz-Probentisch des Gerätes befestigt, und die Proben werden nach Eingabe der Rasterparameter und Speicherung der zu messenden Punkte vollautomatisch in Reflexion gemessen. Die bei der Röntgendiffraktometrie sonst übliche Probenvorbereitung entfällt ebenso wie der Zeitaufwand, der zur Vorbereitung jeder einzelnen Probe nötig ist. Wegen der geringen Meßzeiten pro Probe können in wenigen Stunden viele Diffraktogramme, auch einzelner Partikel, aufgenommen werden.

Die praktische Umsetzung dieser kombinatorischen Materialsynthese wurde am Beispiel von Hydrothermalbedingungen untersucht. Eine Rezeptur zur Synthese des bekannten titanhaltigen Silicalits TS-1^[7] diente als Referenz, variiert wurden die Template und in einigen Fällen die Oxidzusätze. Erwartet wurden lediglich Informationen darüber, ob die Produkte kristallin oder amorph sind, sowie qualitative Hinweise auf die Materialklasse, die entstanden sein könnte. In Abbildung 2 sind das Raster der Maske sowie die Abstände gezeigt. In diese Maske wurden die Reaktionslösungen pipettiert (2 μL), die molaren Verhältnisse der Mischungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Reaktor wurde verschlossen, die Synthese wie oben beschrieben durchgeführt, und die Produkte wurden auf dem Si-Pro-

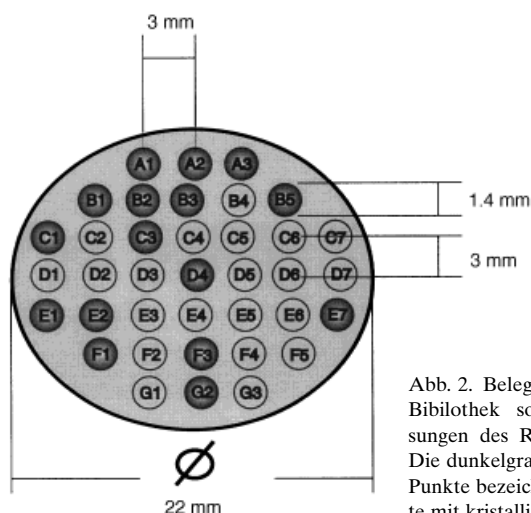


Abb. 2. Belegungsplan der Bibilothek sowie Abmessungen des Reaktorblocks. Die dunkelgrau unterlegten Punkte bezeichnen Produkte mit kristallinen Anteilen.

Tabelle 1. Befüllung des in Abb. 2 gezeigten Rasters.^[a]

Loch	Mischung	Loch	Mischung
A1	Si:Ti:NPr ₄ OH 1:0.03:0.45	D5	Al:Ti:CTAB 1:0.05:0.1
A2	Si:Ti:NBu ₄ OH 1:0.03:0.45	D6	Al:Zr:NBu ₄ OH 1:0.2:0.4
A3	Si:Ti:NEt ₄ OH 1:0.03:0.45	D7	Al:Zr:NMe ₄ OH 1:0.2:0.4
B1	Si:Ti:NMe ₄ OH 1:0.03:0.45	E1	Al:Zr:NEt ₄ OH 1:0.2:1
B2	Si:Ti:C ₄ H ₉ N 1:0.03:0.45	E2	Al:Zr:CTAB 1:0.2:0.1
B3	Si:Ti:CTAB 1:0.03:0.045	E3	Ti:Zr:NBu ₄ OH 1:1:0.4
B4	Si:Ti:Hexadecylamin 1:0.03:0.045	E4	Ti:Zr:NBu ₄ OH 1:1:0.4
B5	Si:Ti:Hexadecylamin:NaOH 1:0.03:0.045:0.45	E5	Ti:Zr:NMe ₄ OH 1:1:0.4
C1	Si:Al:NPr ₄ OH 1:0.033:0.43	E6	Ti:Zr:NEt ₄ OH 1:1:1
C2	Si:Al:NPr ₄ OH 1:0.066:0.43	E7	Ti:Zr:CTAB 1:1:0.1
C3	Si:Zr:NPr ₄ OH 1:0.03:0.98	F1	Si:Ti:NPr ₄ OH 1:0.03:0.45
C4	Si:V:NPr ₄ OH 1:0.03:0.45	F2	Si:V:NPr ₄ OH 1:0.03:0.45
C5	Si:Zr:NBu ₄ OH 1:0.03:0.4	F3	Si:Ti:NEt ₄ OH 1:0.03:0.45
C6	Si:Zr:NMe ₄ OH 1:0.03:0.4	F4	Si:Zr:NPr ₄ OH 1:0.01:0.98
C7	Al:Ti:NBu ₄ OH 1:0.05:0.4	F5	Si:Al:NPr ₄ OH 1:0.1:0.43
D1	Al:Ti:NMe ₄ OH 1:0.05:0.4	G1	Si:Ti:NPr ₄ OH 1:0.03:0.45
D2	Al:Ti:NEt ₄ OH 1:0.05:1	G2	Al:Si:NPr ₄ OH 1:0.2:0.43
D3	Al:Ti:NEt ₄ OH 1:0.05:1	G3	Al:Si:NPr ₄ OH 1:0.1:0.43
D4	Al:Ti:CTAB 1:0.05:0.1		

[a] Unter der Mischung ist das molare Verhältnis der eingesetzten Metallalkoxide (und damit auch das der oxidischen Materialien im Produkt) und des Templates angegeben. Als Quellen für SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃ wurden Tetraethoxysilan (Si(OEt)₄, TEOS), Ti(OEt)₄, Ti(OiPr)₄ oder Ti(OnPr)₄, Zr(OnPr)₄ und Al(OsBu)₃ verwendet. Da nach Abdampfen der Alkohole die extern hergestellten Proben mit destilliertem Wasser auf 7.5 mL aufgefüllt wurden, liegt in allen Proben zur Hydrothermalsynthese ein Wasserüberschuß (Wasser:Metall = 40:1) vor.

beträger vollautomatisch durch Röntgenbeugung analysiert.^[9]

Dunkelgrau unterlegt sind in Abbildung 2 die Punkte, in denen kristalline Bestandteile nachgewiesen werden konnten. In Abbildung 3 ist die Aufnahme eines einzelnen Materialpunktes auf der Platte gezeigt. Sie gibt einen guten Eindruck

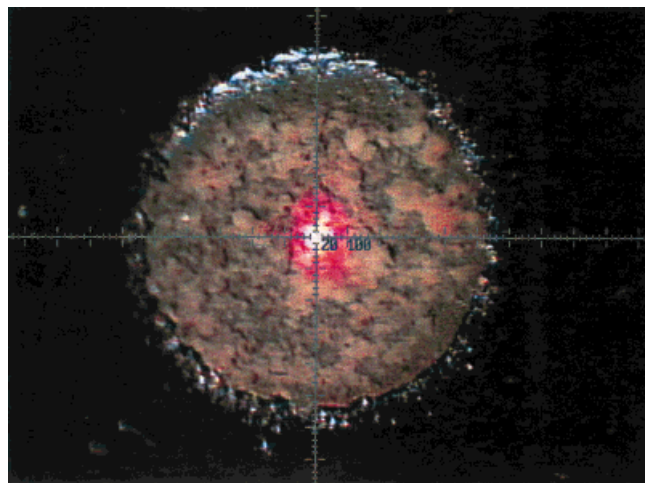


Abb. 3. Mikroskopische Aufnahme des Punktes B5 der Bibliothek mit Laserspot in der Mitte (57fache Vergrößerung).

von der Morphologie der auf der Si-Oberfläche aufliegenden Materialien. In der Mitte des Fadenkreuzes ist ein roter Laserpunkt zur Justierung des Röntgenstrahls für die automatischen Messungen gut zu erkennen. Abbildung 4 zeigt ein

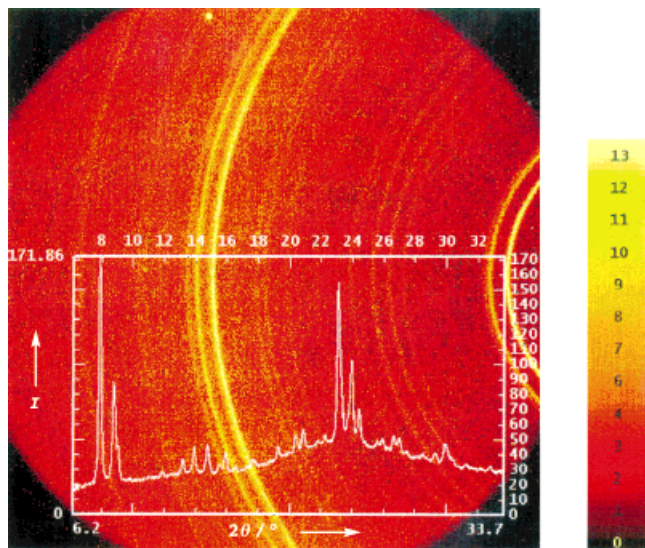


Abb. 4. Typisches Beugungsmuster (Flächenzähler) mit darübergelegtem integrierten Reflexprofil (Punkt A1).

typisches Beugungsbild und das dazugehörige Diffraktogramm nach Integration, die zum Ausmitteln von Vorzugsorientierungs- und Teilcheneffekten, die infolge sehr kleiner Probenvolumina auftreten können, dient. Reflexe des Sili-

ciumprobenträgers werden wegen der verwendeten Meßgeometrie nicht beobachtet.

In Abbildung 5 sind die Diffraktogramme der beiden Produkte gezeigt, die dem von konventionell synthetisiertem TS-1 entsprechen sollten. Trotz der sehr geringen Probenmengen sowie des extrem kleinen Probenrasters konnte ein

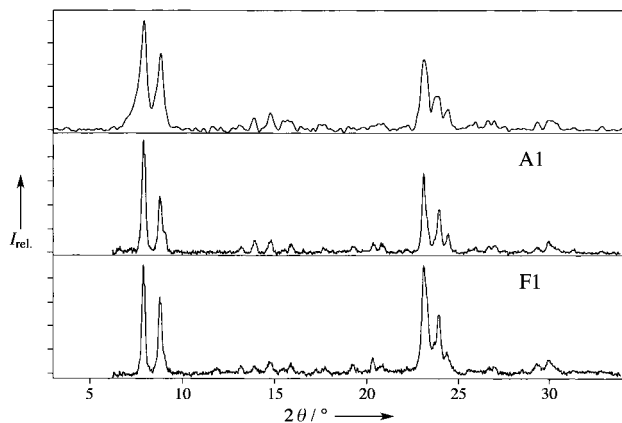


Abb. 5. Röntgendiffraktogramm einer durch konventionelle Synthese erhaltenen TS-1-Probe (oben) und Diffraktogramme der Bibliothekspunkte A1 und F1 (Mitte bzw. unten).

dem Diffraktogramm^[7] von TS-1 identisches Beugungsmuster erhalten werden, was belegt, daß Zeolithsynthesen im µg-Bereich durchaus möglich und sinnvoll sind. In Abbildung 6 sind weitere Diffraktogramme von Materialien gezeigt, die

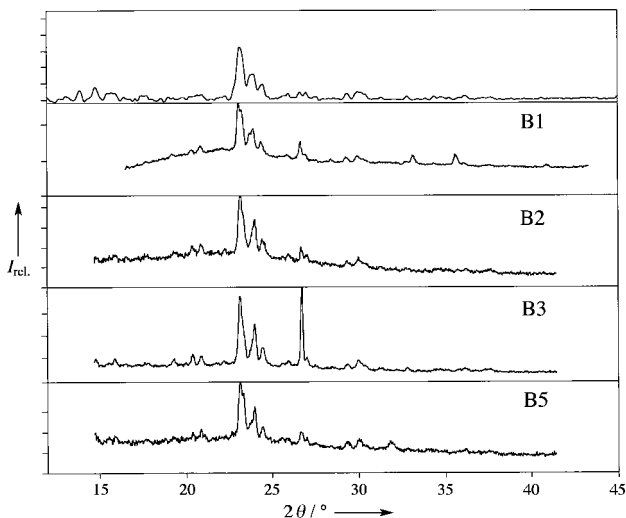


Abb. 6. Diffraktogramme der Bibliothekspunkte B1–B5 mit der für Silicalite typischen MFI-Struktur. Das Diffraktogramm von konventionell synthetisiertem TS-1 ist oben gezeigt.

alle den für die MFI-Struktur typischen Verlauf aufweisen. Die zur Synthese verwendeten Reaktionslösungen unterschieden sich lediglich durch die Template von denen, die bei der Originalsynthese verwendet wurden. Interessant ist, daß trotz signifikant verschiedener Template identische Mikrostrukturen entstanden. Dies überrascht nicht, da die MFI-Struktur mit sehr unterschiedlichen Templaten wie Diamin-

noalkanen, Tetraalkylammoniumsalen und *n*-Alkylaminen erhalten werden kann.^[10]

Die Abbildungen 3–6 zeigen auch, daß mit über größere 2θ-Bereiche aufgenommenen Diffraktogrammen vollständige Phasenbestimmungen möglich sind. Überraschend sind auch die übrigen nach einer Vorbehandlung bei einer Temperatur von immerhin 600 °C amorph verbleibenden Proben. Der intensive Reflex bei 26.65° der Probe B3 könnte zwar der (101)-Reflex von Quarz, aber auch ein durch eine Vorzugsorientierung der Silicalitkristalle bedingter Zeolithreflex sein. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen kann die Oxidation des Si-Probenträgers ausgeschlossen werden, was durch das Fehlen von Si-Reflexen bei dieser und allen anderen Proben der Bibliothek belegt wird. Eine Untersuchung der Oberfläche des Si-Trägers an den Materialpunkten der Bibliothek vor und nach dem Entfernen der Kristalle mit dem Lichtmikroskop ergab keine Hinweise auf chemische Veränderungen der Einkristalloberfläche. Für eine vollständige Charakterisierung der einzelnen Materialien müssen die durch Röntgenstreuung identifizierten interessanten Mikroansätze nun im Labormaßstab hergestellt und konventionell untersucht werden.

Im Hinblick auf eine Effizienzsteigerung bei der Entwicklung neuer Materialien und eine Automatisierung der Charakterisierung von durch kombinatorischen Methoden hergestellten Proben bietet unser Reaktions/Analyse-System ein enormes Potential und ist sicher nicht auf Synthesen unter Hydrothermalbedingungen beschränkt. So ist mit der unteren Fokussierungsgrenze des Röntgenstrahldurchmessers von 50 µm die minimale Größe des Durchmessers der Mikroreaktoren durch die Analysenmethode vorbestimmt. Bedingt durch die Materialauswahl des Reaktors sind Reaktionen bis ca. 300 °C möglich, durch die Wahl eines anderen Kunststoffs als Abdichtung sollten weitaus höhere Temperaturen möglich sein. Eine Vergrößerung des Reaktors auf einen Gesamtdurchmesser von ca. 10 cm sowie eine Verkleinerung der Rasterabstände der Maske ist technisch ohne Probleme zu bewerkstelligen.

Der manuelle Aufwand beim Herstellen der Ausgangslösung ebenso wie beim Füllen der Mikroreaktoren kann mit kommerziell erhältlichen Pipettierrobotern minimiert werden. Auch die Direktsynthese im Reaktor ist unter Anwendung von Ultraschall zum Durchmischen der kleinen Proben volumina einfach durchführbar. Generell sollte jede Feststoffsynthese in flüssiger Phase unter Druck und erhöhten Temperaturen möglich sein. Diese Reaktorordnung ist ideal für die kombinatorische Erschließung neuer mikrokristalliner oder sinterstabiler amorpher Festkörper, da der Reaktorboden austauschbar ist und die Bibliotheken direkt auf dem gewünschten Material hergestellt werden können.

Experimentelles

Die Standardversuchsbedingungen für die Herstellung der Materialbibliothek wurden der Originalliteratur von Taramasso et al. entnommen.^[7] Da nur sehr geringe Probenmengen zum Befüllen der Maske nötig sind, wurden die Ansätze 200fach verkleinert und in 10-mL-Gläschen durchgeführt. Die Ansätze wurden gemäß Tabelle 1 abgewandelt. Die Kammern

A1 und F1 enthalten jeweils den im Patent als Beispiel 1 beschriebenen Originalansatz.

Die Reaktion wurde im geschlossenen Reaktor bei 200 °C in 36 h durchgeführt. Nach der Reaktion wurde die Mutterlauge in situ im Mikroreaktor von den Produkten abgetrennt, diese wurden mehrfach mit 2 µL destilliertem Wasser auf dieselbe Weise gewaschen. Die Flüssigkeit in den Reaktorkammern wurde mit einem porösen Stäbchen entfernt (Absaugen durch Kapillarkräfte). Dann wurden die Substanzen bei ca. 100 °C im geöffneten Mikroreaktor getrocknet. Nach Entfernen der Lochmaske wurden die Proben direkt auf der Si-Scheibe bei 600 °C 10 h calciniert.

Eingegangen am 30. April 1998 [Z11806]

Stichwörter: Hydrothermalsynthesen • Kombinatorische Chemie • Materialwissenschaften • Röntgenpulverdiffraktometrie • Zeolithe

- [1] E. P. Feijen, J. A. Martens, P. A. Jacobs in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 84, **1994**, S. 3–21; A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373–2419.
- [2] a) „Combinatorial Chemistry“: *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29 (Sonderheft); b) G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 309–317; c) S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry—Synthesis and Application*, Wiley, **1997**.
- [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] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273–275.
- [5] a) E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, Xin Di 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, Xin Di Wu, *Science* **1998**, 279, 837–839.
- [6] a) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 609; b) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, zum Patent angemeldet, norwegische Antragsnummer 97.0788.
- [7] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Snamprogetti), UK-GB 2071071 B, **1979**.
- [8] M. Schuster, H. Göbel, *J. Phys. D* **1995**, 28, A270–A275.
- [9] Alle Diffraktogramme wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Meßzeit variierte zwischen 5 und 80 min pro Meßpunkt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 19.8 cm, und der Meßbereich lag zwischen 6.2 und 33.2° (2θ). Während der Aufnahme wurde die Probe um 2° oszilliert, der Einfallswinkel des Primärstrahls betrug 16°. Die hinsichtlich Abbildungsfehler korrigierten Rohdaten wurden entlang Kreisbögen mit konstantem 2θ -Wert (Laue-Kegel) integriert.
- [10] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites* **1983**, 3, 282–291.

Einzigartige Bildung einer Kristallphase mit cyclischen Oligomeren und helicalen Polymeren des gleichen Monomers

Norberto Masciocchi,* G. Attilio Ardizzoia,*
Girolamo LaMonica, Angelo Maspero und
Angelo Sironi*

Während der letzten Jahre arbeiteten wir aktiv auf dem Gebiet der Metallocen, mit dem Ziel, wirkungsvolle und selektive Oxidationskatalysatoren zu finden.^[1] In unseren Untersuchungen nahmen wir das Problem in Angriff, die Struktur der Ausgangsverbindungen der eigentlichen Katalysatoren, binäre Verbindungen, die man nur als feine, unlösliche, pulverförmige Proben erhält, aufzuklären. Es gelang uns, ein geeignetes Ab-initio-Verfahren zur Strukturermittlung ausgehend von Pulverröntgenbeugungs(XRPD)-Daten zu entwickeln,^[2] das zur vollständigen Charakterisierung unter anderem von α -[Cu(pz)]_n, β -[Cu(pz)]_n, [Ag(pz)]_n, [Ag(pz)]₃, [Ag(dmpz)]₃, [Cu(dmpz)]₃, [Ag(imz)]_n und [Ag(pymo)]₆ (Hpz = Pyrazol, Hdmpz = 3,5-Dimethylpyrazol, Hdmpz = 3,5-Dimethyl-4-nitropyrazol, Himz = Imidazol, Hpymo = 2-Hydroxypyrimidin) führte.^[3, 4]

Zu den vielen interessanten Eigenschaften einiger dieser Verbindungen gehört das Auftreten oligomerer cyclischer und polymerer Verbindungen der gleichen monomeren Einheit und die leichte Zugänglichkeit durch selektive Syntheserouten. Zu unserer Überraschung wandelt sich das Hexamer [Ag(pymo)]₆ bei Hydrierung/Dehydrierung reversibel in das Polymer [Ag(pymo)]_n · 2 H₂O um.^[5] Wir berichten hier über die Synthese und XRPD-Strukturaufklärung des Kupfer-Analogons.^[6]

Die Behandlung einer heißen Lösung äquimolarer Mengen von [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] und Hpymo in Ethanol mit NEt₃ führt zum sofortigen Ausfallen eines gelben, mikrokristallinen Pulvers, bei dem es sich laut Analyse um [Cu(pymo)] **1** handelt. Diese sehr unlösliche Verbindung konnte nur IR-spektroskopisch^[7] und, dank seines ausreichend kristallinen Charakters, mit der neu entwickelten Ab-initio-XRPD-Technik charakterisiert werden.^[8] Anders als bei [Ag(pymo)]₆ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$)^[4] zeigt das IR-Spektrum von **1** mindestens zwei verschiedene CO-Umgebungen ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1614, 1590 \text{ cm}^{-1}$), was auf eine komplexere Struktur schließen läßt. Differentialkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA) von **1** unter einer N₂-Atmosphäre zeigten bis zu ca. 350 °C, wo die Zersetzung zu metallischem Kupfer eintrat, weder Phasenübergänge noch eine Lösungsmitteldesorption. Wir versuchten, verschiedene Kristallphasen herzustellen,

[*] Prof. A. Sironi, Dr. N. Masciocchi

Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica
Università di Milano
via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+39) 02-7063-5288
E-mail: angelo@csmto.mi.cnr.it

Dr. G. A. Ardizzoia, Prof. G. LaMonica, Dr. A. Maspero
Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica
Centro C.N.R.
Università di Milano
via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
E-mail: attilio@csmto.mi.cnr.it