

- [3] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467–4470; b) R. D. Stephens, E. C. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313–3320.
- [4] a) Unseres Wissens gibt es keine andere Verbindung, die die 1-Phospha-2-oxabicyclo[3.3.0]octa-3,5,7-trien-Untereinheit enthält; ein Dihydroanalogon wurde beschrieben: J. Silberzahn, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 197–201; b) für ähnliche dipolare Strukturen siehe: B. Merk, M. Fath, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 1–8.
- [5] **8**: Rote Prismen aus Methanol, Schmp. 247 °C; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  = 430 nm,  $\epsilon$  = 7500; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$  [ $M^+$ ]: 420.12790; gef.: 420.1271; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ : C 79.98, H 5.04; gef.: C 79.77, H 5.20;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.75–7.65 (4H, m), 7.41–6.96 (12H, m), 6.73–6.64 (2H, m), 2.75 (3H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; ausgewählte Signale):  $\delta$  = 205.0 ( $^3J_{\text{PC}}$  = 22.9 Hz,  $\text{C}_b$ ), 159.5 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 1.9 Hz,  $\text{C}_i$ ), 146.6 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 16.5 Hz,  $\text{C}_c$ ), 146.0 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 29.2 Hz,  $\text{C}_a$ ), 136.4 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 24.8 Hz,  $\text{C}_b$ ), 133.7 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 141.8 Hz,  $\text{C}_c$ ), 125.3 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 124.0 Hz,  $\text{C}_d$ ), 117.8 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 23.5 Hz,  $\text{C}_e$ ), 31.0 ( $\text{C}_j$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –41.4. **9**: Rote Prismen aus Methanol, Schmp. 239 °C; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  = 422.0 nm,  $\epsilon$  = 9670; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{OP}$  [ $M^+$ ]: 378.11740; gef.: 378.1184; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{OP}$ : C 82.52, H 5.07, P 8.18; gef.: C 82.22, H 5.30, P 8.02;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.92 (1H, dd,  $^3J_{\text{PH}}$  = 52.8,  $J$  = 0.7 Hz), 7.74–7.66 (5H, m), 7.40–7.27 (7H, m), 7.22 (1H, tt,  $J$  = 7.5, 1.1 Hz), 7.16–7.11 (1H, m), 7.09–7.02 (1H, m), 7.00–6.98 (1H, m), 6.71 (1H, tt,  $J$  = 7.5, 1.5 Hz), 6.63 (1H, d,  $J$  = 7.9 Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; ausgewählte Signale):  $\delta$  = 159.4 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 1.9 Hz,  $\text{C}_i$ ), 146.5 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 31.2 Hz,  $\text{C}_b$ ), 139.3 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 26.1 Hz,  $\text{C}_a$ ), 134.3 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 17.2 Hz,  $\text{C}_c$ ), 133.3 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 141.1 Hz,  $\text{C}_e$ ), 129.2 ( $^1J_{\text{PC}}$  = 124.0 Hz,  $\text{C}_d$ ), 119.6 ( $^2J_{\text{PC}}$  = 23.5 Hz,  $\text{C}_g$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –39.8. Das Oxaphosphoran **9** war unter neutralen Bedingungen in wässriger Lösung stabil; in  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  reagierte es schnell zu einem gelben Phosphoniumsalz, das O-protoniertem **14** entspricht (UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  = 393 nm,  $\epsilon$  = 4870;  $^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 33.7). Setzte man dieses mit  $\text{Et}_3\text{N}/\text{CDCl}_3$  um, wurde **9** zurückerhalten.
- [6] a) W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2268–2272; b) R. D. Spratley, W. C. Hamilton, J. Ladell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2272–2278; c) R. Francke, W. S. Sheldrick, G. V. Roeschenthaler, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 301–306; d) H. J. Bestmann, C. Riemer, R. Doetzer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 225–229.
- [7] I. Kawamoto, T. Hata, Y. Kishida, C. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 1611–1614.
- [8] a) H. Schmidbaur, P. Holl, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 501–509; G. Buono, J. R. Llinas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4532–4540; b) S. Kay, S. Trippett, *J. Chem. Res. S* **1986**, 62–63; c) E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1519–1520; d) F. Bangerter, M. Karpf, L. A. Meier, P. Rys, P. Skrabal, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10653–10659.
- [9] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplemental publication no.“ CCDC-112758 (**8**), -112759 (**9**) und -112760 (**11**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: + (44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] T. Butters, I. Haller-Pauls, W. Winter, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 578–592.
- [11] a) F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 168–174; N. K. DeVries, H. M. Buck, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 31, 267–279; b) A. A. El-Kateb, L. S. Boulous, H. A. Abdel-Malek, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1993**, 83, 105–110.
- [12] Die C-Protonierung und die C-P-Bindungsbildung sind bei **10** mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach 2 min vollständig abgelaufen. Wenn das Phenol wie in **6** geschützt ist, findet mit  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur keine Reaktion statt (30 min). Ein *o,o'*-Dihydroxyanalogon von **10** ist recht stabil.<sup>[2e]</sup> Die Nucleophilie der Phosphanylgruppe sowie die Protonendonorfähigkeit des Phenols sind für die hohe Reaktivität von **10** ausschlaggebend.
- [13] Die Umlagerung eines Alkinyloxyphosphorans zu einem Benzophosphol ähnelt in struktureller Hinsicht der Titelreaktion: H. J. Bestmann, K. Roth, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 877; wir danken einem der Gutachter für den Hinweis auf diese Literaturstelle.

## Erkennung der Selektivität von Oxidationsreaktionen auf Katalysatorbibliotheken durch orts aufgelöste Massenspektrometrie\*\*

Matthias Orschel, Jens Klein, Hans-Werner Schmidt und Wilhelm F. Maier\*

Während sich die kombinatorische Chemie in der organischen, biochemischen und pharmazeutischen Chemie bereits als ein wichtiges Werkzeug zur Entwicklung neuer Wirkstoffe etabliert hat,<sup>[1–3]</sup> kommen nun auch in der Materialforschung und Katalysatorentwicklung immer mehr kombinatorische Methoden zum Einsatz.<sup>[4–6, 16]</sup> Wie bei der Entwicklung neuer Wirkstoffe scheint das Problem nicht mehr so sehr bei der Synthese neuer Bibliotheken zu liegen – 25 000 Materialien auf wenigen Quadratzentimetern sind heute schon realisiert<sup>[4]</sup> –, sondern bei der zuverlässigen Erfassung der gesuchten Eigenschaften der Bibliothekskomponenten.<sup>[7, 8]</sup>

Zur kombinatorischen Entwicklung neuer Katalysatormaterialien ist es notwendig, die katalytische Aktivität und Selektivität von Bibliothekskomponenten zuverlässig und effektiv zu bestimmen. Nur wenige Beispiele zur Erfassung des Reaktionsverhaltens der Komponenten innerhalb kombinatorischer Bibliotheken sind bisher bekannt. Eine hochempfindliche und effektive Methode zur Untersuchung der katalytischen Aktivität ist die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie,<sup>[9]</sup> die sowohl die Wärmetönung auf heterogenen Katalysatoren in Gasphasenreaktionen als auch die Wärmetönung von homogener Katalyse in Flüssigphasenreaktionen<sup>[10]</sup> zuverlässig und orts aufgelöst aufzeichnet. Die Verwendung solcher thermographischer Methoden hat den Nachteil, daß nur Aussagen über die Aktivität eines Katalysators, jedoch nicht über dessen Produktselektivität getroffen werden können. Ein speziell zur Hochgeschwindigkeitsrasterung für kombinatorische Anwendungen entwickeltes Massenspektrometer wurde von Weinberg et al. auf in situ über Verdampfungs-techniken erzeugte Katalysatorbibliotheken angewandt.<sup>[11, 12]</sup> Von Nachteil ist, daß dieses Gerät anderen Laboratorien nicht zur Verfügung steht und aufgrund der aufwendigen Konstruktion für routinemäßige Untersuchungen in akademischen Laboratorien zu teuer ist. Leider konnten bisher nur katalytische Aktivitäten und keine katalytischen Selektivitäten dokumentiert werden, so daß der Nachweis unterschiedlicher Selektivitäten von heterogenen Katalysatoren auf Bibliotheken durch orts aufgelöste Massenspektrometrie noch nicht erbracht werden konnte.

Ziel unserer Untersuchungen war der Nachweis unterschiedlicher Produktverteilungen auf einzelnen Komponenten einer Katalysatorbibliothek unter Gasphasenreaktionsbedingungen durch automatisierte orts aufgelöste Massenspektrometrie. Die von uns eingesetzten Komponenten sind

[\*] Prof. Dr. W. F. Maier, M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Fax: (+49) 208-306-2987  
E-mail: maier@mpi-muelheim.mpd.de

[\*\*] W.F.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die kontinuierliche Unterstützung.

laborübliche Gerätschaften (Pipettierroboter und Massenspektrometer). Die Grundidee war, die Dosiereinheit eines Syntheseroboters gegen die Quarzkapillare eines üblichen Gasanalysengerätes auszutauschen, um so die Ortsinformation über eine Materialbibliothek, die im Programm des Syntheseroboters bereits vorhanden ist, auch zur Produktanalyse nutzen zu können. Dies gelingt durch den einfachen Austausch der Pipette des Roboters durch die MS-Kapillare. Zur Eduktzuführung und Produktabführung mußte nur noch die MS-Kapillare mit entsprechenden Kapillaren für den Gasstrom gebündelt werden (Kapillarbündel).

In Abbildung 1 ist schematisch der Versuchsaufbau wiedergegeben. Bei dem verwendeten kommerziellen Pipettierroboter (Ortsauflösung in  $x,y,z$ -Richtung 0.1 mm) wird die

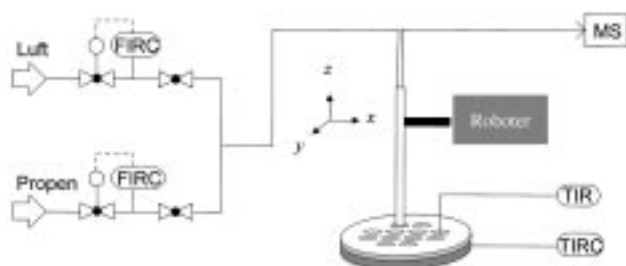


Abbildung 1. Schematische Aufbauskinne zur orts aufgelösten Messung der Massenspektren auf einer Katalysatorbibliothek durch Steuerung des Kapillarbündels mit einem Syntheseroboter. FIRC = Massendurchflußregler, TIR = Temperaturmessung, TIRC = Temperaturregler.

Pipettiernadel des Roboters gegen das Kapillarbündel (Abbildung 2) ausgetauscht. Das Kapillarbündel (Länge 15 cm) besteht aus einer äußeren Stahlkapillare (Außendurchmesser 2 mm, Innendurchmesser 1.5 mm). Im Inneren befinden sich zwei weitere Stahlkapillaren (Außendurchmesser 0.7 mm,

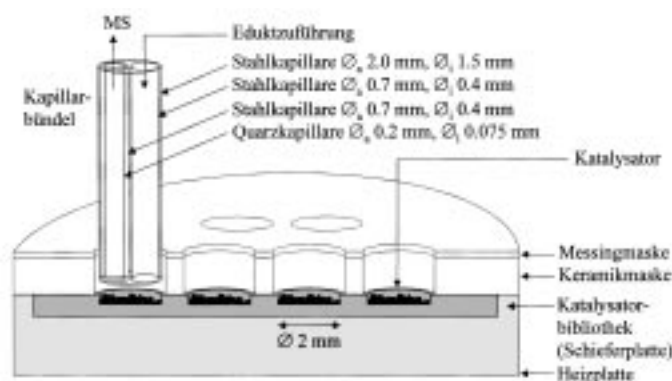


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Positionierung des Kapillarbündels über den Komponenten einer Bibliothek.

Innendurchmesser 0.4 mm, siehe auch Abbildung 2) und die MS-Kapillare (Quarzkapillare, Außendurchmesser 0.2 mm). Die Nutzung der innenliegenden Kapillaren ist je nach Reaktionsführung frei wählbar. Aus Gründen der Einfachheit nutzen wir hier eine der innenliegenden Kapillaren als Reaktionsgaseinlaß, die andere als Führung für die MS-Kapillare. Als Massenspektrometer diente ein kommerzielles Gasanalysengerät (Pfeiffer/Balzers, Steuerprogramm Quad-

star), das über eine 2 m lange Quarzkapillare (Innendurchmesser 75  $\mu\text{m}$ ) kontinuierlich Proben zieht.

In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau einer Messung an einer Katalysatorbibliothekskomponente gezeigt. Auffällig ist hier der offene Aufbau des Systems, in dem die Eduktgasmischung direkt auf den Katalysator strömt und das Massenspektrometer das Gemisch aus Edukten und Produkten ansaugt und analysiert. Die Luft im Komponentenkompartiment wird durch das Kapillarbündel und das Eduktgas verdrängt. Das Produktgemisch verläßt die Katalysatorbibliothek in dieser einfachsten Anordnung durch den Zwischenraum zwischen dem Kapillarbündel und den Lochwänden der Bibliothek. Die Materialbibliothek wird über eine elektrische Heizplatte von unten beheizt. Die Temperatur wird über Thermoelemente im Heizblock und in einer Bohrung direkt auf der Bibliothek überwacht. Die Temperaturabstrahlung über dem Trägermaterial der Bibliothek wird über eine Keramikmaske minimiert. Diese liegt auf der Bibliothek, läßt aber die einzelnen Bibliothekspunkte infolge der identischen Lochmaskenanordnung frei. Gleichzeitig vergrößert diese Keramikmaske (Lochdurchmesser 2.4 mm) den „Reaktorraum“ über dem Katalysator, wodurch das Kapillarbündel tiefer in die Bibliothek eintauchen kann und damit den Gasraum über der Bibliothek sehr effektiv von der Raumatmosphäre abschirmt. Über der Keramikmaske befindet sich noch eine Messingmaske mit der identischen Lochanordnung, deren Löcher sich nach oben konisch öffnen, so daß sie dem Roboter das Absenken des Kapillarbündels in die Öffnungen erleichtern. Das Kapillarbündel ist dabei auf dem oberen Ende der Bibliotheksbohrung positioniert, so daß ein gleichmäßiger Abstand von 2 mm zum Ende der Bohrungen eingehalten wird. Durch diese Anordnung wurde die Bibliothek in ein Array von Mikroreaktoren einfachster Bauart umgewandelt, in dem Aktivität und Selektivität der einzelnen Komponenten (Katalysatoren) sehr einfach und schnell überprüft werden können. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß gegenwärtig zunehmende Aktivitäten auf dem Gebiet der Mikroreaktoren nicht nur auf allgemeines Interesse als neue Reaktortechnologie<sup>[13]</sup> stoßen, sondern auch durchaus Bedeutung in zukünftigen Entwicklungen der kombinatorischen Chemie erlangen können.

Die genaue Dosierung der Reaktanten erfolgt durch elektronische Massendurchflußregler. Dadurch lassen sich sehr geringe Eduktströme ( $> 100 \mu\text{L min}^{-1}$ ) einstellen. Die Mischung der Edukte kann vor der Zuführung in das modifizierte Kapillarsystem oder über die Zuführung in getrennten Kapillaren direkt über dem zu testenden Material erfolgen. Die über die Kapillarezugänge zugeführten Reaktionsprodukte gelangen jeweils nur zu einem Punkt der Bibliothek. Die Edukte werden über flexible Kunststoffschläuche mit einem Innendurchmesser von 2 mm in das Kapillarbündel dosiert, um die Beweglichkeit des Roboters nicht zu beeinträchtigen. Über die MS-Kapillare kann die Zusammensetzung des Produktgemisches kontinuierlich überwacht werden. Wahlweise kann die Materialbibliothek komplett Punkt für Punkt oder nach einer gezielten Auswahl der Bibliothekskomponenten untersucht werden. In dieser Arbeit wurde die Produktbildung auf jeder Bibliothekskomponente 15 bis 180 s massenspektrometrisch untersucht. Die Aufnahme und Regi-

strierung der Massenspektren erfolgt über einen Computer mit handelsüblicher Software.

Um die Leistungsfähigkeit der Anordnung zu demonstrieren, wurde die selektive Oxidation von Propen mit synthetischer Luft als Reaktion von technischem Interesse ausgewählt. Neben Produkten der Totaloxidation ( $\text{CO}_2$ ) treten bei dieser Reaktion vorzugsweise folgende Produkte auf: Acrolein, 1,5-Hexadien, Benzol, Allylalkohol und Propenoxid. Als Referenz dienten die für konventionell durchgeführte Einzeluntersuchungen von Orzesek et al. beschriebenen Selektivitäten amorpher, mikroporöser Mischoxid-Katalysatoren (AMM-Katalysatoren) bei der Gasphasenoxidation von Propen unter Normaldruck in einem Strömungsrohr.<sup>[14]</sup> Zur Durchführung dieser Reaktion im kombinatorischen Maßstab wurde eine Sol-Gel-Bibliothek auf einer Schieferplatte hergestellt, wie sie in Tabelle 1 zu sehen ist. Die Schieferplatte weist Bohrungen von 2 mm Durchmesser und 2 mm Tiefe auf, ähnlich der Bibliothek, die bereits von uns beschrieben wurde.<sup>[5]</sup> Die Löcher wurden mit je 2 mg AMM-Katalysatoren gefüllt. Eine Matrix mit 33 Katalysatoren wurde für die Untersuchung ausgewählt. Die molaren Zusammensetzungen der Katalysatoren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Über die Massendurchflußregler wurde ein Verhältnis Propen/synthetische Luft von 0.4 bei einem Gesamtfluß von bis zu  $7 \text{ mL min}^{-1}$  in der zuführenden Kapillare eingestellt. Wegen der niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten der Eduktgase sind keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen nötig.

In Abbildung 3 sind die Massenspektren (Differenzspektren, erhalten nach Abzug des Eduktspektrums) des Cu-haltigen Katalysators (AMM- $\text{Cu}_6\text{Si}$ ) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt. Die Temperaturachse ist nicht linear, da keine konstante Aufheizgeschwindigkeit gewählt wurde. Die Untersuchung begann bei  $550^\circ\text{C}$  und wurde bis zur Abkühlung auf  $250^\circ\text{C}$  verfolgt (Gesamtzeit 15 Minuten). Die selektive Oxidation von Propen setzt bei etwa  $255^\circ\text{C}$  ein.

Unter  $300^\circ\text{C}$  bildet sich bei geringen Umsätzen ausschließlich Acrolein ( $m/z = 55, 56$ ). Ab ca.  $300^\circ\text{C}$  entsteht als Produkt der Totaloxidation zusätzlich  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), wobei die Totaloxidation über den gesamten Bereich Nebenreaktion bleibt. Bei ca.  $400^\circ\text{C}$  setzt die Benzolbildung ein. Bei der höchsten Reaktionstemperatur von  $550^\circ\text{C}$  tritt neben den

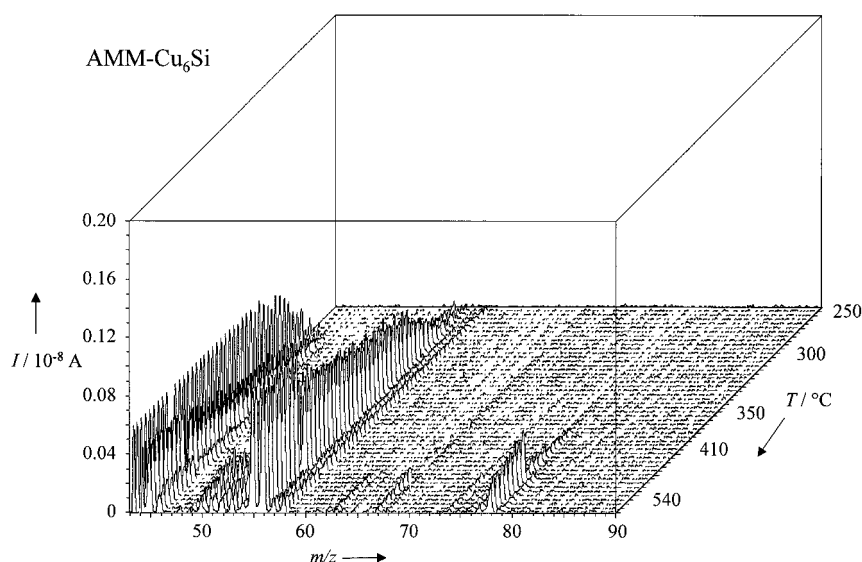


Abbildung 3. Änderung der Massenspektren mit der Temperatur über dem AMM- $\text{Cu}_6\text{Si}$ -Katalysator auf der Bibliothek. Deutlich zu sehen ist das Anwachsen der für Acrolein typischen Massenpeaks  $m/z$  55 und 56 mit der Temperatur.

bereits erwähnten Produkten auch 1,5-Hexadien ( $m/z = 67$ ) in Spuren auf. In weiteren Experimenten wurde die katalytische Aktivität bei  $500^\circ\text{C}$  über die Zeit verfolgt. Die anfänglich hohe Aktivität für die Bildung von Acrolein fiel innerhalb von 4 Minuten auf etwa 40 % ab und blieb dann über die nächsten 4 Minuten konstant. Danach wurde der Katalysator bei  $500^\circ\text{C}$  mehrere Minuten zur Regenerierung der Luft ausgesetzt. Die danach gemessene Aktivität für Acrolein begann bei etwa 80 % des ursprünglichen Wertes und spielte sich wieder innerhalb 4 min auf 40 % ein. Dies zeigt, daß auch Aktivierungs-, Regenerierungs- und Desaktivierungsverhalten ausgewählter Bibliothekskomponenten untersucht werden können.

Die entsprechende Auftragung (Abbildung 4) für den In-haltigen Katalysator (AMM- $\text{In}_3\text{Si}$ ) zeigt eine völlig andere Produktzusammensetzung beim Abfahren des Temperaturintervalls von  $380$  bis  $550^\circ\text{C}$  (diesmal wurde die Bibliothek mit maximaler Geschwindigkeit aufgeheizt, Gesamtdauer 8 Minuten). Erste Produkte waren bei ca.  $380^\circ\text{C}$  zu erkennen:  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) und Acrolein ( $m/z = 56$ ). Im Unterschied zum Cu-haltigen Katalysator dominiert bei diesem Katalysator die Totaloxidation. Ab  $420^\circ\text{C}$  bilden sich Spuren von 1,5-Hexadien ( $m/z = 67$ ) und Benzol ( $m/z = 78$ ). Gegenüber dem Cu-Katalysator ist die Selektivität beim In-haltigen Katalysator bezüglich der 1,5-Hexadienbildung aber deutlich höher. Diese Ergebnisse stimmen mit Versuchen unter herkömmlichen Bedingungen im Strömungsrohr überein.<sup>[14, 15]</sup> Diese bevorzugte Bildung von 1,5-Hexadien am In-haltigen Katalysator ist bereits im Detail unter konventionellen Bedingungen untersucht worden.<sup>[15]</sup>

Diese Untersuchungen des katalytischen Verhaltens individueller Komponenten belegen, daß auch Zeit- und Temperaturverhalten von Bibliothekskomponenten über beliebig ausdehnbare Bereiche automatisiert erfaßt werden können, eine Option von potentieller Bedeutung für die Erfassung von Induktions-, Regenerations- und Desaktivierungsphänomenen. Allerdings sollten solch zeitaufwendige Untersuchungen

Tabelle 1. AMM-Katalysatorbibliothek.

	1	2	3	4	5	6
1	$\text{Sc}_2\text{Si}$	$\text{Y}_2\text{Si}$	$\text{V}_5\text{Si}$	$\text{Ta}_2\text{Si}$	$\text{Cr}_2\text{Si}$	$\text{Fe}_2\text{Si}$
2	$\text{Co}_2\text{Si}$	$\text{Rh}_2\text{Si}$	$\text{Ni}_2\text{Si}$	$\text{Cu}_6\text{Si}$	$\text{Ag}_2\text{Si}$	$\text{Au}_2\text{Si}$
3	$\text{In}_2\text{Si}$	$\text{Si}$	$\text{Sn}_3\text{Si}$	$\text{Bi}_{10}\text{Si}$	$\text{Te}_2\text{Si}$	$\text{W}_3\text{Ti}$
4	$\text{W}_3\text{Zr}$	$\text{Mo}_3\text{Ti}$	$\text{Mo}_3\text{Zr}$	$\text{Sb}_3\text{Ti}$	$\text{Sb}_3\text{Zr}$	$\text{Cu}_3\text{Ti}$
5	$\text{Cu}_3\text{Zr}$	$\text{In}_3\text{Ti}$	$\text{In}_3\text{Zr}$	$\text{Re}_3\text{Ti}$	$\text{Re}_3\text{Zr}$	$\text{Cr}_3\text{Ti}$
6	$\text{Cr}_3\text{Zr}$	$\text{Fe}_3\text{Ti}$	$\text{Fe}_3\text{Zr}$			

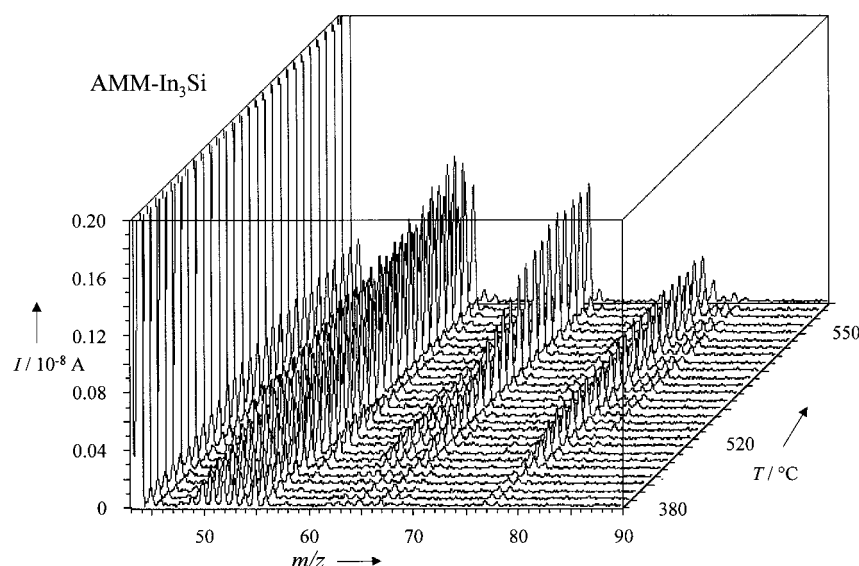


Abbildung 4. Änderung der Massenspektren mit der Temperatur über dem AMM-In<sub>3</sub>Si-Katalysator auf der Bibliothek. Deutlich zu sehen ist das Anwachsen des für 1,5-Hexadien typischen Massenpeaks  $m/z$  67 mit der Temperatur.

vorzugsweise unter konventionellen Bedingungen durchgeführt werden, denn erst die Zukunft wird zeigen, ob es wirklich sinnvoll ist, solche Aspekte kombinatorisch zu erfassen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Katalysatorbibliothek auf 500 °C aufgeheizt und mit einer Meßzeit von je einer Minute pro Meßpunkt automatisch vermessen. Die Gesamtmeßzeit für alle untersuchten Katalysatoren betrug also nur 33 Minuten. Obwohl aufgrund der hohen Reaktionstemperatur und der gewählten Bedingungen Totaloxidation die Produktverteilung dominiert, ist die Reproduktion der aus herkömmlichen Gasphasenreaktionen bekannten Selektivität<sup>[14]</sup> der einzelnen Katalysatoren perfekt. Die in Abbildung 5 gezeigten ausgewählten Spektren zeigen eindrucksvoll diese Selektivitätsunterschiede. Zum Vergleich ist auch die fehlende Produktbildung bei der Propenoxidation mit reinem mikroporösem Siliciumdioxid gezeigt. Neben dem AMM-Cu<sub>6</sub>Si (Abbildung 3) und AMM-Cr<sub>2</sub>Si zeigt der AMM-Te<sub>2</sub>Si-Katalysator die größte Selektivität bezüglich der Acroleinbildung. Diese Selektivität war für Cr- und Cu-haltige Katalysatoren bereits bekannt, aber für Te-haltige Siliciumoxide noch nicht. Anders als AMM-Cr<sub>2</sub>Si zeigt der Cr-haltige Titandioxidkatalysator AMM-Cr<sub>2</sub>Ti-Katalysator nur noch Totaloxidation. Dies weist auf einen starken Matrixeffekt für die Aktivität und Selektivität isolierter Chromzentren hin. Ein völlig anderes Reaktionsverhalten zeigt der Rhodiumkatalysator AMM-Rh<sub>2</sub>Si: Im Unterschied zu allen anderen untersuchten Katalysatoren bildet er neben Acrolein mit hoher Selektivität Benzol, ein Hinweis auf oxidative Dehydrocyclisierung.

Wir konnten hier erstmals zeigen, daß signifikant unterschiedliche Selektivitäten auf Katalysatorbibliotheken mit massenspektrometrischen Methoden vollautomatisch erkannt werden können. Vorteil der hier vorgestellten Methode sind die relativ niedrigen Investitionskosten durch Verwendung eines kommerziellen Gasanalysegerätes, die direkte Analyse auf der Bibliothek ohne Verwendung eines speziellen Reak-

tors und der Einsatz eines Syntheseroboters zur Orts- und Zeitsteuerung der MS-Analyse. Letzteres ermöglicht die Nutzung der Ortsauflösung von Syntheseprogrammen als Teil des Screening-Verfahrens. Die Nutzung einer solch schnellen Abrasterung der Katalysatoreigenschaften setzt natürlich voraus, daß die untersuchten Katalysatoren keine Induktionsperioden aufweisen. Neue Katalysatoren, die einer zeitaufwendigen Aktivierung bedürfen, werden mit solch schnellen Methoden nicht entdeckt werden können. Allerdings ist dies nicht unbedingt von Nachteil, denn neue selektive Katalysatoren, die sofort „anspringen“, sind durchaus von Interesse.

Nachteilig ist, daß nur Reaktionen unter Normaldruck durchgeführt werden können. Daß die gesamte Bibliothek beheizt wird, kann für Oxidationen von Vorteil sein (Regenerierung aller Kataly-

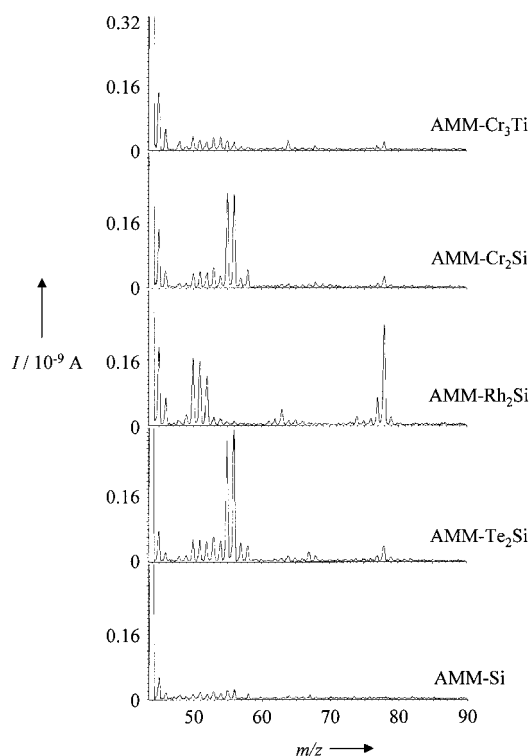


Abbildung 5. Typische Massenspektren, erhalten bei 500 °C in der Reaktion von Propen mit Luft an ausgewählten Komponenten der Bibliothek, die das unterschiedliche Selektivitätsverhalten der verschiedenen Bibliothekskomponenten dokumentieren.

satoren, die gerade nicht vermessen werden), sich auf Reduktionen aber nachteilig auswirken, da die Katalysatoren möglicherweise vor der Reaktion reduziert werden müssen, um hydrieraktiv zu sein. Einfache Hydrierreaktionen sind jedoch mit dieser Anordnung problemlos durchführbar, wie erste Ergebnisse unserer gegenwärtigen Untersuchungen

bereits gezeigt haben. Vermutlich werden die winzigen Katalysatormengen auf der Bibliothek schnell und effektiv im Wasserstoffstrom reduziert.

Diese Arbeit eröffnet neue Möglichkeiten für die kombinatorische Katalysatorentwicklung. Besonders attraktiv erscheint uns die direkte Kombination von IR-Thermographie mit der orts aufgelösten Massenspektrometrie, da hier auf relativ großen Bibliotheken nur die aktiven Komponenten mit dem Massenspektrometer zur Aufklärung der Selektivität untersucht werden müssen. Natürlich läßt sich der Aufbau beliebig modifizieren und ermöglicht über den Einbau entsprechender Kapillaren in das Kapillarbündel des Roboters den Einsatz einer Vielzahl von Analysetechniken wie GC, GC-MS, IR-, UV/Vis und Raman-Spektroskopie oder Kapillarelektrophorese.

Eingegangen am 26. April,

veränderte Fassung am 5. Juli 1999 [Z13311]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2791–2794

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Massenspektrometrie • Mikroreaktoren • Oxidationen

- [1] Sonderband „Combinatorial Chemistry“: *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29.
- [2] G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 309.
- [3] S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry – Synthesis and Application*, Wiley, **1997**.
- [4] D. R. Liu, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 36; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 37.
- [5] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3369.
- [6] P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 153.
- [7] T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 323.
- [8] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 104.
- [9] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2647.
- [10] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2647.
- [11] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 484.
- [12] W. H. Weinberg, E. W. McFarland, P. Cong, S. Guan (Symyx Technologies), WO-A 98/15969 A2, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 289491]
- [13] T. Zech, D. Hoenicke, *Erdoel Erdgas Kohle* **1998**, 114, 578.
- [14] H. Orzesek, R. P. Schulz, U. Dingerdissen, W. F. Maier, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22, 691.
- [15] S. Bukeikhanova, H. Orzesek, U. Kolb, K. Kühlein, W. F. Maier, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 93.
- [16] Aktueller Aufsatz: B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494.

## Hochdurchsatz-Screening von Heterogenkatalysator-Bibliotheken unter Verwendung eines Mehrkammerreaktor-systems und der Massenspektrometrie\*\*

Selim Senkan,\* Kevin Krantz, Sukru Ozturk, Veyssel Zengin und Isik Onal

Die kombinatorische Chemie verspricht, die Geschwindigkeit, mit der Heterogenkatalysatoren entwickelt und optimiert werden können, beträchtlich zu erhöhen, was zum besseren Verständnis katalytischer Reaktionen beiträgt. Um dieses Potential nutzen zu können, müssen auf zwei Gebieten Fortschritte gemacht werden: 1) bei der schnellen Generierung und Verarbeitung vieler strukturell und hinsichtlich der Zusammensetzung verschiedener fester Materialien und 2) beim Durchsatz, mit dem derartige Katalysator-Bibliotheken auf ihre Katalyseeigenschaften hin untersucht werden können.<sup>[1]</sup>

Feststoff-Bibliotheken können durch Methoden hergestellt werden, die sich im wesentlichen in zwei Kategorien einteilen lassen: 1) die auf dem Abscheiden dünner Filme basierende Synthesemethode<sup>[2–4]</sup> und 2) in Lösungen durchgeführte Synthesen kombinatorischer Bibliotheken.<sup>[5–7]</sup> Diese Techniken wurden zur Entwicklung und Optimierung von supraleitenden,<sup>[2a]</sup> magnetoresistiven<sup>[2b]</sup> und lumineszierenden Materialien<sup>[3–5, 8]</sup> sowie elektrochemischen<sup>[6]</sup> und Heterogenkatalysatoren genutzt.<sup>[7, 9]</sup>

Sind Feststoff-Bibliotheken erst einmal hergestellt, müssen die Katalysatoreigenschaften (Aktivität, Selektivität, Standzeit, Vergiftungsresistenz) der enthaltenen Materialien untersucht werden, um herauszufinden, welche Katalysatoren als für die Praxis verwertbar erscheinende Leitverbindungen dienen können. Es wurden mehrere Methoden zum Screening von Heterogenkatalysator-Bibliotheken vorgestellt: 1) optische In-situ-Methoden, die auf IR-Thermographie,<sup>[10, 11]</sup> Fluoreszenzuntersuchungen<sup>[6]</sup> und Resonanz-verstärkter Multiphotonenionisations-Spektroskopie (REMPI)<sup>[7, 12]</sup> basieren, und 2) automatische Probenentnahme nach massenspektrometrischer Untersuchung.<sup>[9]</sup>

Die optischen Methoden liefern durch Hochgeschwindigkeitsdatensammlung Informationen über die Aktivitäten der Katalysatoren, ohne daß Proben entnommen werden müssen. Allerdings steht man bei der Verwendung dieser Methoden vor einigen Herausforderungen. Im Fall der IR-Thermographie etwa erhält man keine Informationen über die Selektivität und spezielle Reaktionsprodukte. Beim Fluoreszenzscreening müssen entweder die Produkte fluoreszieren, oder es müssen produktspezifische Fluoreszenzindikatoren für jedes Produkt verfügbar oder herstellbar sein. Unter den optischen Methoden ist die REMPI-Spektroskopie die am umfassendsten einsetzbare Screeningmethode für Katalysa-

[\*] Prof. Dr. S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal  
Department of Chemical Engineering  
University of California, Los Angeles, CA 90095-1592 (USA)  
Fax: (+1) 310-267-0177  
E-mail: senkan@seas.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von LCS Inc. und ATG Inc. unterstützt. Wir danken für die Erlaubnis, die Einrichtungen dieser Firmen zu nutzen.