

- [4] M. Larbig, J. Tirré, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] D. Gudat, H. M. Schiffner, M. Nieger, D. Stalke, A. J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8857.
- [6] **Achtung:** Stickstoffwasserstoffsäure darf nur in Diethyletherlösung gehandhabt werden. Zu ihrer Herstellung löst man 0.96 g Azidotrimethylsilan (8.4 mmol) in 4 mL getrocknetem THF und versetzt die Mischung unter Rühren mit 0.39 g Ethanol (8.4 mmol); die Lösung ist sofort gebrauchsfertig. – **2:** 3.1 g **1** (7.29 mmol) werden in 10 mL THF gelöst und mit der stöchiometrischen Menge einer Stickstoffwasserstoffsäurelösung versetzt. Das Reaktionsende wird durch den Farbwechsel nach Gelb indiziert. Flüchtige Bestandteile werden entfernt und **2** aus *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Ausbeute: 1.61 g (47.2 %). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 126.2$  (s);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.36$  (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 14.6$  Hz,  $^5J(\text{H,H}) = 0.9$  Hz, 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 1.42 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.61 (s, 18H; *o*-*t*Bu), 1.87 (s, 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 2.04 (s, 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 2.14 (s, 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 4.91 (d,  $^2J(\text{P,H}) = 10.5$  Hz, 1H; NH), 7.54 (s, 2H, Aryl-H).
- [7] **Achtung:** Die Thermolyse von **2** wird unter speziellen Vorsichtsmaßnahmen hinter einer Plexiglas-Schutzwand im Abzug ausgeführt. – **2** (1.6 g, 3.4 mmol) wird im Vakuum für ca. 15 Minuten auf  $130^{\circ}\text{C}$  (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen in wenig Toluol aufgenommen und **7** kristallisiert innerhalb einiger Tage aus. Ausbeute: 0.4 g (26.5 %). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 49.1$  (s).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.16$  (m,  $^3J(\text{P,H}) + ^5J(\text{P,H}) = 20.6$  Hz), 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 1.21 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.43 (br s, 18H; *o*-*t*Bu), 1.69 (br s, 6H;  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 1.88 (s, 6H;  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 3.72 (m,  $^2J(\text{P,H}) + ^4J(\text{P,H}) = 13.9$  Hz, 2H; NH), 7.21 (s, 1H; Aryl-H). – MS (16 eV):  $m/z$  (%): 880 (8) [ $M^+$ ], 689 (5) [ $M^+ - t\text{Bu}$ ,  $-\text{Cp}^*$ ], 135 (100) [ $\text{Cp}^{*+}$ ].
- [8] J. Böske, E. Ocampo-Mavarez, E. Niecke, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2695.
- [9] Die Existenz von **7** wird aufgrund NMR-spektroskopischer Daten und durch kristallstrukturanalytische Charakterisierung eines vergleichbar substituierten Cyclodiphosph(v)azans belegt: J. Tirré, M. Nieger, A. V. Ruban, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] **7** (250 mg, 0.28 mmol) wird in 2 mL DME suspendiert und bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 0.35 mL einer 1.6 M Methyllithiumlösung (0.57 mmol) versetzt. Nach 12 h gibt man zu der Mischung 0.05 g *tert*-Butylalkohol in 2 mL DME und **5** wird aus DME auskristallisiert. Ausbeute: 235 mg (94 %). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -15.3$  (s).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.38$  (m,  $^3J(\text{P,H}) + ^5J(\text{P,H}) = 25.5$  Hz), 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 1.18 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.31 (br s, 18H; *o*-*t*Bu), 1.53 (br s, 6H;  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 6H;  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 3.98 (t,  $^2J(\text{P,H}) = 7.6$  Hz, 2H; NH), 7.00 (d,  $^3J(\text{P,H}) = 2.6$  Hz), 2H; Aryl-H). – MS (16 eV):  $m/z$  (%): 880 (8) [ $M^+$ ], 747 (2) [ $M^+ - \text{Cp}^*$ ], 486 (25) [ $M^+ - \text{Mes}^*$ ,  $-\text{Cp}^*$ ], 135 (100) [ $\text{Cp}^{*+}$ ]. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei  $25^{\circ}\text{C}$  in DME innerhalb weniger Tage.
- [11] Kristallstrukturdaten von **5**:  $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{P}_2$ , farblose Kristalle, Kristalldimensionen  $0.10 \times 0.05 \times 0.05$  mm;  $M_r = 881.26$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.8354(11)$ ,  $b = 12.2683(11)$ ,  $c = 12.9324(14)$  Å,  $\alpha = 64.466(6)^{\circ}$ ,  $\beta = 83.540(5)^{\circ}$ ,  $\gamma = 73.735(6)^{\circ}$ ,  $V = 1351.6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.12$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 123(2)$  K,  $F(000) = 484$ . Auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 10 923 Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$  gemessen, von denen 4734 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop, H-Atome mit einem Reitermodell, verfeinert (Programme: SHELXS-97,<sup>[12a]</sup> SHELXL-97<sup>[12b]</sup>). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F^2)$  betrug 0.162 mit einem konventionellen  $R(F) = 0.068$  für 288 Parameter und 1 Restraint. – Kristallstrukturdaten von **7**:  $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{P}_2$ , farblose Kristalle, Kristalldimensionen  $0.35 \times 0.35 \times 0.30$  mm;  $M_r = 881.26$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 10.0227(2)$ ,  $b = 12.3369(3)$ ,  $c = 12.8896(3)$  Å,  $\alpha = 63.980(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 83.314(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 72.876(2)^{\circ}$ ,  $V = 1368.60(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.12$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 173(2)$  K,  $F(000) = 484$ . Auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 21 195 Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 56.5^{\circ}$  gemessen, von denen 5034 unabhängige Reflexe für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop, H-Atome mit einem Reitermodell, verfeinert (verwendete Programme: SHELXS-97,<sup>[12a]</sup> SHELXL-97<sup>[12b]</sup>). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F^2)$  betrug 0.123 mit einem konventionellen  $R(F) = 0.045$  für 316 Parameter und 142 Restraints. Die *p*-*tert*-Butylgruppe in einem  $\text{Mes}^*$ -Substituenten ist fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-160512 (**5**) und -160511 (**7**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] a) SHELXS-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [13] „Cyclic Phosphorus-Nitrogen Compounds - Three-, Four-, and Five-Membered Ring-Systems“, L. Riesel in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, P-Phosphorus, Suppl. Vol. C5a*, Springer, Heidelberg, **1996**.
- [14] R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494.
- [15] **6**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Xylol}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 36.6$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 25.4$  Hz), 0.6 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 25.4$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Xylol}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.71$  (d,  $^3J(\text{P,H}) = 21$  Hz, 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 0.73 (d,  $^3J(\text{P,H}) = 23$  Hz, 3H;  $\text{PCCCH}_3$ ), 4.12 (d,  $^2J(\text{P,H}) = 15.4$  Hz, 1H; NH), 4.50 (br, 2H; NH), 7.18 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 1H; Aryl-H), 7.29 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H; Aryl-H), 7.32 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H; Aryl-H), 7.44 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 1H; Aryl-H). Die Zuordnung einiger Signale wurde durch 2D  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -HMOC-Spektren unterstützt; die übrigen Signale konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.
- [16] Vgl.: J. Böske, E. Niecke, B. Krebs, M. Läge, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2631.

## Parallelanalyse der Reaktionsprodukte von Katalysatorbibliotheken\*\*

Chris M. Snively, Gudbjorg Oskarsdottir und Jochen Lauterbach\*

Die kombinatorische Chemie hat in den vergangenen Jahren viel versprechende Ergebnisse in mehreren wissenschaftlichen Disziplinen gezeigt. Das besondere Potential liegt in Bereichen, bei denen Systeme optimiert werden, die große Parameterräume aufweisen. In den letzten Jahren ist dieses Konzept auch im Feld der Materialwissenschaften eingeführt worden.<sup>[1]</sup> Das entscheidende Ziel der kombinatorischen Methode ist, leistungsfähig zu optimieren und neue Formulierungen zu entdecken, sowohl für pharmazeutische Produkte und Katalysatoren als auch für eine Vielzahl anderer Materialien. In der Praxis wird dies durch eine systematische Erforschung des Parameterraumes erreicht, der die Eigenschaften des abschließenden Produktes kontrolliert.

Die zwei Schlüsselemente für die erfolgreiche kombinatorische Analyse sind die kontrollierte Synthese von Materialien mit systematischer Veränderung ihrer Eigenschaften sowie das Hochdurchsatz-Screening der Bibliotheken dieser

[\*] Dr. C. M. Snively, G. Oskarsdottir, Prof. Dr. J. Lauterbach  
School of Chemical Engineering, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907-1283 (USA)  
Fax: (+1) 765-494-0805  
E-mail: jochen@ecn.purdue.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die US National Science Foundation (CTS-0071020) gefördert.

Materialien. Dabei ist natürlich auch die Geschwindigkeit der Parallelsynthese und -analyse entscheidend für den Erfolg. In diesem Beitrag beschreiben wir die erste analytische Methode für ein tatsächlich paralleles Hochdurchsatz-Screening von Bibliotheken heterogener Katalysatoren.

Verschiedene Methoden wurden in den letzten Jahren für das Hochdurchsatz-Screening von Katalysatoren vorgestellt. Alle diese Methoden basieren auf konventionellen seriellen Methoden, welche automatisiert wurden, um die Analysezeit zu verkürzen. Katalysatorbibliotheken können beispielsweise in einem Rasterverfahren massenspektrometrisch analysiert werden; eine der massenspektrometrischen Methoden verwendet eine einzelne Prüfsonde, die aus coaxialen Kapillaren für Gaszufuhr und Gasanalyse besteht.<sup>[2]</sup> Der Reihe nach wird die Kapillare über jedes Element einer Bibliothek bewegt und die Reaktionsprodukte analysiert. Diese Methode ist für eine erste Analyse von Bibliotheken anwendbar, die Bibliotheken müssen wegen der Gaszu- und abfuhr auf flachen, nicht-porösen Substraten aufgebracht werden. Eine andere Screening-Methode für katalytisch aktive Materialien verwendet Mikroreaktorfelder, die mit einer Mikroprobenkapillare verbunden sind.<sup>[3]</sup> Die Reaktanten, Produkte und das Trägergas werden von jedem Mikroreaktor mit einer Probenkapillare aufgenommen. Durch die Wiederholung dieses Arbeitsganges für jeden Mikroreaktor kann eine Katalysatorbibliothek vollständig untersucht werden. Eine weitere Screening-Methode basiert auf der Photoionisation von Reaktionsprodukten mit einem UV-Laser.<sup>[4]</sup> Die resultierenden Photoionen können dann mit einer Mikroelektrode, die in der Nähe des Laserstrahls platziert ist, detektiert werden. Ein Nachteil dieser Technik ist, dass die Laserfrequenz für jedes Produktmolekül bekannt und auch experimentell zugänglich sein muss. Im Allgemeinen haben alle diese Techniken das Problem, dass die Analysezeit proportional zur Größe der Katalysatorbibliothek ist.

Im Unterschied dazu erfassen tatsächliche Parallelanalysen gleichzeitig die Informationen von allen Komponenten in einer Bibliothek. Dieses gelingt bisher nur mit temperatur-empfindlichen Methoden. IR-Thermographie und Thermistorsysteme messen die Wärme, die von aktiven Katalysatoren der Bibliothek bei exothermen Reaktionen entwickelt wird.<sup>[5]</sup> Mit diesen Methoden ist jedoch keinerlei chemische Analyse der Reaktionsprodukte möglich, was gerade bei Untersuchungen katalytischer Reaktionen besonders wichtig ist. Sie können deshalb auch nicht die Selektivität eines Katalysators messen. Auch die Annahme, dass die Wärmeentwicklung nur von der gewünschten Reaktion kommt, und nicht von anderen, unvorhergesehenen Reaktionen, begrenzt diese Methode auf die Untersuchung von sehr einfachen und bekannten Reaktionen.

Fourier-Transformations(FT)-IR-Bildgebung dagegen kann Informationen über die Aktivität der Katalysatoren einer Bibliothek gleichzeitig erfassen. Unsere Arbeitsgruppe hat die FT-IR-Bildgebung für die Parallelanalyse von Festphasenreaktionen eingesetzt.<sup>[6]</sup> Die IR-Spektroskopie ist sehr gut geeignet für die Analyse von Gasmischungen; die untere Nachweisgrenze hängt von mehreren Faktoren ab, z. B. der Stärke der Absorptionsbanden, der Länge der Probenzelle, der Konzentration der zu untersuchenden Substanzen sowie

der Stärke und Struktur der Absorptionsbanden anderer Gase in der Gasmischung. Ein Vorteil der FT-IR-Bildgebung für das Hochdurchsatz-Screening ist die Fähigkeit, Produktströme von mehreren Reaktoren gleichzeitig zu untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir ein neues Reaktorsystem entwickelt, welches uns erlaubt, die Reaktionsprodukte von 16 an fester Phase gebundenen Katalysatoren gleichzeitig zu untersuchen.

Die Anwendbarkeit der FT-IR-Bildgebung für die parallele Produktanalyse wird hier anhand der temperaturabhängigen Oxidation von Propen gezeigt. Diese hauptsächlich von Metallen der Platingruppe katalysierte Reaktion ist besonders wichtig im Zusammenhang mit Automobilkatalysatoren.<sup>[7]</sup>

In dieser Studie wurden sowohl kommerziell erhältliche Katalysatoren als auch selbst hergestellte Katalysatoren getestet. Einige der Reaktoren wurden mit reinem Trägermaterial gefüllt. Es wurden ungefähr 0.2 g von jedem Katalysator in die Zellen des 16-Katalysator-Parallelreaktors geladen, und dann wurden alle Proben gleichzeitig durch wechselnde Oxidations- und Reduktionszyklen vorbehandelt. Anschließend wurden die Reaktionsgase zugeführt und die Temperatur mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  erhöht, wobei in einem Temperaturbereich von 300 K bis 670 K alle 30 s ein Spektrum der ausströmenden Gase aller 16 Proben aufgenommen wurde. Abbildung 1 zeigt ein repräsentatives Spektrum der ausströmenden Gase bei 300 K. Das Spektrum wird durch die

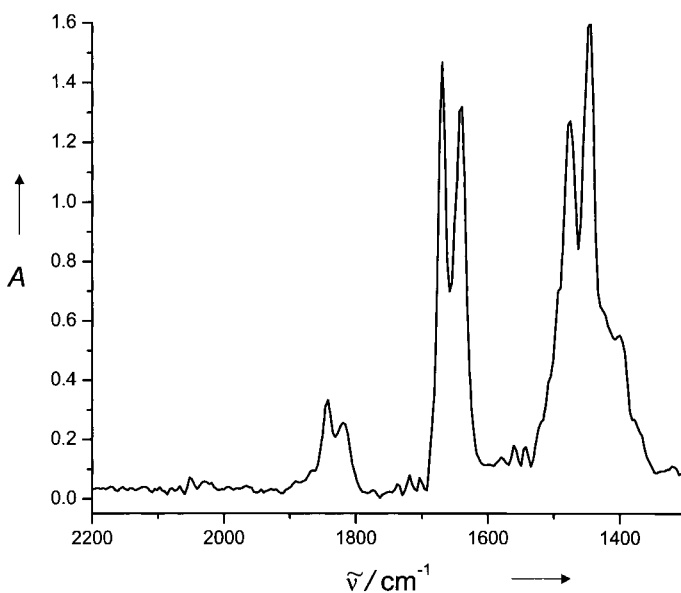


Abbildung 1. FT-IR-Gasphasenspektrum von Propen, aufgenommen mit einem FT-IR-Bildgebungs-Spektrometer, das mit einem Gasphasenarray ausgestattet war.

Absorptionsbanden von Propen beherrscht. Die Abbildung zeigt das Spektrum eines Scans, es wurde keine Spektren addiert und dementsprechend keine gemittelten Spektren erzeugt. Dies zeigt, dass mit diesem Versuchsaufbau Spektren ausgezeichneter Qualität aufgenommen werden können.

Abbildung 2 zeigt Absorptionsbilder für die Vibrationsbande von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase bei Temperaturen von 440 K

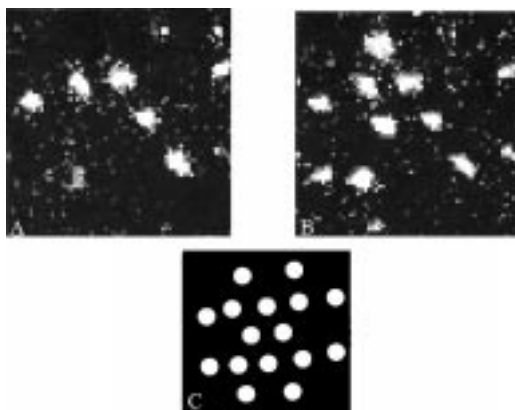


Abbildung 2. Absorptionsspektren für die Vibrationsbande ( $2360\text{ cm}^{-1}$ ) von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase bei Temperaturen von 440 K (A) und 650 K (B). Zwischen diesen beiden Temperaturen werden einige Elemente der Bibliothek für die Reaktion aktiv. C stellt schematisiert die Position der einzelnen Zellen in den Bildern A und B dar.

und 650 K. Hohe Intensität im Bild zeigt einen für die Umwandlung von Propen in  $\text{CO}_2$  aktiven Katalysator an. Jedes Pixel im Bild enthält ein volles IR-Spektrum von  $2600\text{ cm}^{-1}$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Bei 440 K sind sieben Katalysatoren für die Oxidation von Propen aktiv, während bei 650 K bereits zwölf Katalysatoren  $\text{CO}_2$  produzieren. Alle inaktiven Bibliothekskomponenten enthalten nur das reine Silicium- und Aluminium-Trägermaterial, welches erwartungsgemäß keine Reaktivität zeigt. Ein gesamter Datensatz (d.h., 4096 IR-Spektren mit  $8\text{ cm}^{-1}$  Auflösung) wurde in etwa 20 Sekunden aufgenommen und verarbeitet. Inzwischen ist die Methode so weit entwickelt, dass mehr als zehn Datensätze pro Minute aufgenommen werden können.

Integration der IR-Banden, die zu den gewünschten Reaktionsprodukten der einzelnen Testsysteme gehören, ermöglicht die quantitative Analyse des Produktstromes. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion als Funktion der Reaktortemperatur ist in Abbildung 3 für sieben ausgewählte Katalysatoren gezeigt. Die reinen Trägermaterialien zeigen, wie erwartet, keine messbare Reaktivität. Die gestrichelte Linie zeigt die Abnahme des Propens für den  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit 5 Gew.-% Pt, die der  $\text{CO}_2$ -Zunahme folgt. Die Gesamtsumme von Propen und  $\text{CO}_2$  bleibt mit einem Fehler unterhalb von 5 % konstant. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, zeigt sich an den beiden Kurven (Abbildung 3) der identischen kommerziell erhältlichen Katalysatoren. Die zeitliche Auflösung unserer analytischen Methode ermöglicht es, den Effekt von Parametern wie Temperatur oder Gaszusammensetzung auf einer Zeitskala von Sekunden zu untersuchen. Mit dieser Methode ist ein Hochdurchsatz-Screening der Katalysatoraktivität möglich, so dauert es z.B. nur 30 min, um die Reaktivität von 16 Katalysatorproben über einen Temperaturbereich von 350 K zu erfassen.

Mit dieser Methode ist es zum ersten Mal gelungen, Gasphasen-Reaktionsprodukte einer Katalysatorbibliothek tatsächlich parallel zu untersuchen. Mit größeren Multielement(FPA)-Detektoren wird es möglich, hunderte von Katalysatoren auf einer Zeitskala von Sekunden zu testen. Zusätzlich ist die Rapid-Scan-FT-IR-Bildgebung für die Analyse

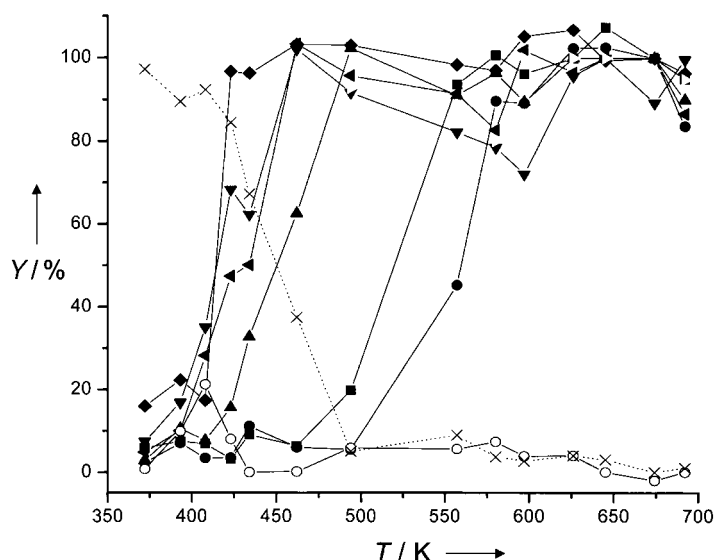


Abbildung 3. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion während der Oxidation von Propen mit vier  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit 1 Gew.-% Pd ( $\blacksquare$ , 520 K), 1 Gew.-% Pt ( $\bullet$ , 560 K), 5 Gew.-% Pt ( $\blacklozenge$ , 450 K), 5 Gew.-% Ru ( $\diamond$ , 420–435 K), einem  $\text{SiO}_2$ -Katalysator mit 2.67 Gew.-% Pd ( $\blacktriangle$ , 560 K), reinem Trägermaterial ( $\circ$ ) und zwei kommerziell erhältlichen Katalysatoren, ( $\blacktriangledown$ ,  $\blacktriangleleft$ , 420–435 K). Bei den in Klammern angegebenen Temperaturen oder Temperaturbereichen setzt die Aktivität der Katalysatoren ein.  $\times$  symbolisiert die Entstehung von Propen bei der Verwendung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators mit 5 Gew.-% Pt. Y = Umsatz [%].

verschiedener kombinierter Systeme sehr flexibel verwendbar, da die Technik unabhängig vom Reaktoraufbau ist.

### Experimentelles

Das optische System besteht aus einem FT-IR-Spektrometer (Nicolet Magna 860),  $\text{BaF}_2$ -Optik, einem optischen Langpassfilter, einem KBr-Diffuser und einem  $64 \times 64$  MCT(Hg/Cd/Te)-FPA-Detektor; eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus findet sich in Lit. [8]. Der Reaktor hat 16 einzelne Kanäle, in denen sich jeweils eine gepulverte Katalysatorprobe befindet. Die Gasauslässe sind mit 16 Stahlrohren verbunden, die einen eigenen Ein- und Auslass haben und an deren Enden sich Zellen mit abgedichteten IR-transparenten Fenstern befinden. Die Zellen sind so angeordnet, dass alle 16 gleichzeitig vom IR-Spektrometer erfasst werden können. Das gesamte System besteht aus rostfreiem Stahl, Teflon, Buna-gummi und  $\text{CaF}_2$ , alles Materialien, die bei den Versuchstemperaturen nicht katalytisch aktiv sind. Jede Zelle hat eine Länge von 15 cm. Durch Verwendung eines parallelen IR-Strahles ist es möglich, die Zellen problemlos zu verlängern, z.B. wenn Gaskonzentrationen unter der gegenwärtigen Nachweisgrenze (für Propen ca. 1000 ppm) gemessen werden sollen oder wenn man Mischungen von Gasen mit ähnlichen IR-Spektren studiert. In diesem Falle müssen schwache Schwingungsbanden gewählt werden, um verschiedene Bestandteile der Gasmischung zu unterscheiden. Die Auswahlregeln für IR-Schwingungsspektren erlauben es nicht, Gase wie  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  zu detektieren.

Folgende Katalysatoren wurden verwendet:  $\text{SiO}_2$  coimprägniert mit 1.33 Gew.-% Pt, 2.67 Gew.-% Pd, 1.33 Gew.-% Pd, 2.67 Gew.-% Pt und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit 1 Gew.-% Pt, 1 Gew.-% Pd (alle selbst hergestellt), 5 Gew.-% Pt (von Alfa Aesar), 5 Gew.-% Pd (von Alfa Aesar), 5 Gew.-% Ru (von Alfa Aesar), reines  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial sowie ein kommerziell erhältlicher Automobilkatalysator. Alle Katalysatoren wurden an der Luft bei 573 K für 6 Stunden calciniert und bei 473 K mit 20 %  $\text{H}_2$  in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre für 12 Stunden reduziert. Sie wurden vor der Reaktion gleichzeitig mit  $\text{O}_2$  in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 625 K 90 Minuten vorbehandelt. Die Reaktion wurde mit einem Propen: $\text{O}_2$ : $\text{N}_2$ -Verhältnis von 0.1:0.57:1 und einem Gesamtfluss von  $210\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$  betrieben.

Eingegangen am 28. Februar 2001 [Z16698]

- [1] a) W. F. Maier, G. Kirsten, M. Orschel, P. A. Weiss, *Chim. Oggi* **2000**, 18, 15–19; b) S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 322–341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 312–329; c) J. R. Engstrom, W. H. Weinberg, *AIChE J.* **2000**, 46, 2–5; d) W. H. Weinberg, E. W. McFarland, *TIB-TECH* **1999**, 17, 107–115; e) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494–2542; f) B. Jandeleit, H. W. Turner, T. Uno, J. A. M. van Beek, W. H. Weinberg, *CATTECH* **1998**, 2, 101–123.
  - [2] a) P. Cong, A. Dehestani, R. Doolen, D. M. Giaquinta, S. Guan, V. Markov, D. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 11 077–11 080; b) P. Cong, R. 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, 508–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 484–488.
  - [3] S. Senkan, S. Ozturk, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 867–871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 791–795.
  - [4] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350–353.
  - [5] 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) W. F. Maier, A. Holzwarth, H. W. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2644–2647; c) A. R. Connolly, J. D. Sutherland, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4438–4441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4268–4271.
  - [6] C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *J. Comb. Chem.* **2000**, 2, 243–245.
  - [7] T. M. Mailet, J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. A* **1996**, 9, 251–266.
  - [8] C. M. Snively, S. Katzenberger, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *Opt. Lett.* **1999**, 24, 1841–1843.
-