

- [6] B. D. Santarsiero, M. N. G. James, M. Mahendran, R. F. Childs, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9416.  
 [7] W. Stöckenius, R. A. Bogomolni, *Ann. Rev. Biochem.* **1982**, 587.  
 [8] R. Gilardi, I. Karle, J. Karle, W. Sperling, *Nature (London)* **1971**, 232, 187.  
 [9] a) F. Terstegen, V. Buss, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, 369, 53; b) F. Terstegen, V. Buss, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, 430, 209.  
 [10] R. D. J. Froese, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 335.  
 [11] R. H. Callender, A. Doukas, R. Crouch, K. Nakanishi, *Biochemistry* **1976**, *15*, 1621.  
 [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN94, RevE.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.  
 [13] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülcher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, MOLCAS-4, Lund University (Schweden).  
 [14] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *79*, 291.  
 [15] R. R. Birge, L. P. Murray, M. B. Pierce, H. Akita, V. Balogh-Nair, L. A. Findsen, K. Nakanishi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 4117.  
 [16] M. Han, B. S. Decker, S. O. Smith, *Biophys. J.* **1993**, *65*, 899.

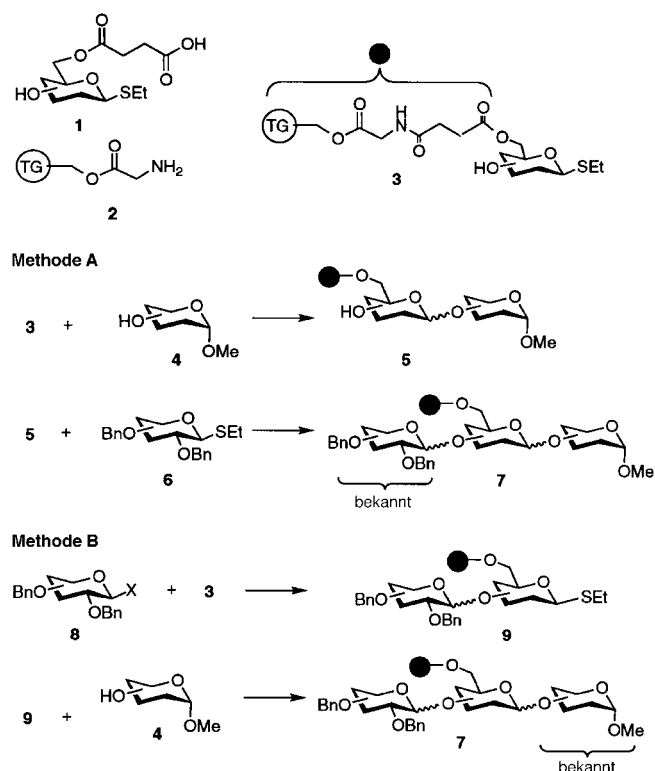
## Eine Strategie zur Glycosylierung in zwei Richtungen für die Festphasensynthese von Trisaccharidbibliotheken

Tong Zhu und Geert-Jan Boons\*

In den letzten Jahren konzentrierte man sich bei der Suche nach neuartigen pharmakologischen Wirkstoffen zunehmend auf die Herstellung von „chemischen Bibliotheken“ als mögliche Quellen für neue Leitstrukturen.<sup>[1a-c]</sup> Die kombinatorische Chemie wurde in erster Linie für die Herstellung von Substanzbibliotheken aus Peptiden, Nucleinsäuren und einigen weiteren kleinen Molekülen entwickelt,<sup>[1d]</sup> und nur sehr wenige Publikationen befassen sich mit kombinatorischer Kohlenhydratchemie.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier über die Synthese einer kombinatorischen Saccharidbibliothek an einem festen Träger, wobei alle erhaltenen Glycoside gezielt in Form von Anomerengemischen anfielen. Dieser Ansatz berücksichtigt auch solche Probleme, die mit der klassischen Festphasen-Oligosaccharidsynthese zusammenhängen.<sup>[3]</sup> Außerdem wird eine neuartige Strategie zur Glycosylierung in zwei Richtungen<sup>[4]</sup> zum Aufbau der Oligosaccharide an fester Phase eingesetzt, bei dem das immobilisierte Saccharid sowohl als Glycosyldonor als auch als -acceptor dienen kann.

Die strategischen Überlegungen für die Herstellung von Trisaccharidbibliotheken sind in Schema 1 zusammengefaßt. Thioglycosylbausteine **1** werden auf einem festen Träger

durch die Knüpfung einer Amidbindung zwischen der Carbonsäurefunktion eines Bernsteinsäurefragments und der Aminogruppe eines Glycin-modifizierten Polymers immobilisiert. Dabei gingen wir davon aus, daß die Bildung einer Amidbindung zu einer sehr zuverlässigen Immobilisierung führen würde. Dennoch kann ein Produkt später leicht vom festen Träger freigesetzt werden, indem man unter basischen Bedingungen die Esterbindung zwischen dem Kohlenhydratrest und der Bernsteinsäuregruppe spaltet. Als fester Träger wurde mit Glycin derivatisiertes TentaGel(TG)-Hydroxyharz **2** gewählt, um die große Flexibilität und Beweglichkeit seiner Polyethylenglycoleinheiten zu nutzen und so eine hohe Reaktivität der immobilisierten Verbindungen sicherzustellen.<sup>[5]</sup> Ein polymergebundenes Saccharid **3** kann zunächst als



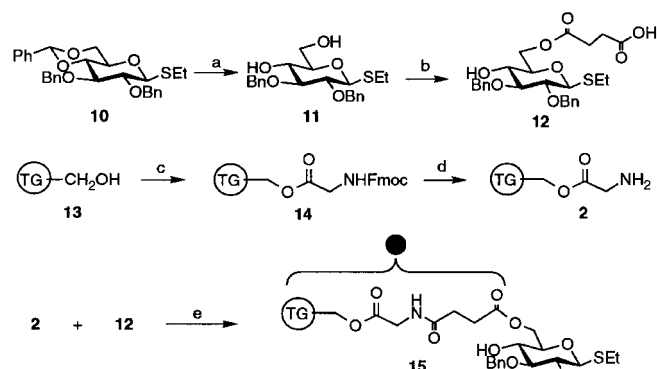
Schema 1. Eine Zweiwege-Strategie für die Synthese von Trisaccharidbibliotheken.

Glycosyldonor, mit einem gelösten Glycosylacceptor **4** zu einem Disaccharid **5** reagieren. Dabei soll eine Oligomerisierung durch einen ausreichenden Abstand zwischen den immobilisierten Substrateinheiten verhindert werden. Das erhaltene Disaccharid kann sofort in einem nächsten Schritt als Glycosylacceptor mit einem Thioglycosid **6** in Lösung zu einem polymergebundenen Trisaccharid **7** umgesetzt werden. Eine Substanzbibliothek erhält man durch „Mischen und Teilen“ (mix and split). So kann **3** in einzelnen Glycosylierungsreaktionen an eine Reihe von Acceptoren gekuppelt werden, die Produkte werden dann gemischt und in gleiche Portionen von polymergebundenen Acceptorgemischen aufgeteilt. Diese Gemische werden dann jeweils mit einem Donor glycosyliert und ergeben nach Abspaltung von der Festphase und Entfernen der Schutzgruppen eine Substanzbibliothek mit jeweils bekannter Untereinheit am nichtredu-

[\*] Prof. G.-J. Boons, T. Zhu  
 School of Chemistry, The University of Birmingham  
 Edgbaston, Birmingham B152TT (Großbritannien)  
 Fax: (+44) 121-414-4403  
 E-mail: gjboons@chemistry.bham.ac.uk

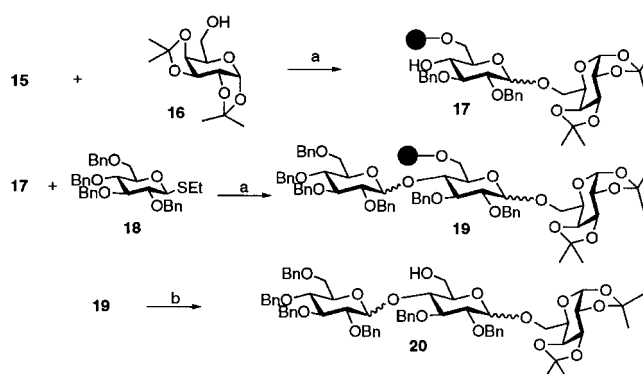
zierenden Ende (Methode A). Alternativ kann **3** als Acceptor agieren: Die Kupplung mit einem Donor **8** ( $X = F$ , SOPh oder  $OCNHCCl_3$ ) liefert einen polymergebundenen Glycosyldonor **9**, der anschließend mit einem Acceptor **4** zu einem Trisaccharid gekuppelt wird. Durch Mischen und Teilen wird eine Trisaccharidbibliothek mit jeweils bekannter Untereinheit am reduzierenden Ende der Saccharide erhalten (Methode B). Ein wesentliches Prinzip ist dabei, daß jede Glycosylierung unter Bedingungen stattfindet, unter denen Anomerengemische entstehen. Wir entwickelten dazu vor kurzem<sup>[6]</sup> eine durch *N*-Iodsuccinimid/Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (NIS/TMSOTf) vermittelte Glycosylierung<sup>[7]</sup> von Thioglycosiden bei Raumtemperatur in Dichlormethan, die zuverlässig zu Anomerengemischen führt.

Die Umsetzung des Dibutylzinnacetals des Diols **11** mit Bernsteinsäureanhydrid lieferte **12** in der sehr guten Ausbeute von 85 %<sup>[8]</sup> (Schema 2). Durch Anbindung von 9-Fluorenyloxycarbonyl(Fmoc)-geschütztem Glycin an Tenta-Gel-Hydroxyharz **13** (0.37 mmol pro Gramm Harz) unter Standardbedingungen<sup>[9a]</sup> und anschließende Entfernung der Fmoc-Gruppen mit Piperidin erhielt man das Polymer **2**. An diesem wurde **12** durch Knüpfung einer Amidbindung in Gegenwart von Benzotriazol-1-yloxytris(*N*-pyrrolidinyl)-phosphonium-hexafluorophosphat (PyBOP) immobilisiert, so daß das polymergebundene Monosaccharid **15** erhalten wurde<sup>[9b]</sup> (Schema 2). Dieses wurde mit **16** in Gegenwart von



Schema 2. Synthese des polymergebundenen Thioglycosids **15**. a) Trifluoressigsäure (TFA),  $CH_2Cl_2$ , 95 %; b)  $Bu_4Sn(OMe)_2$ , Benzol, Dean-Stark-Bedingungen, dann Bernsteinsäureanhydrid, Pyridin, 85 %; c) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), Fmoc-GlyOH, DMF; d) Piperidin (20 % in DMF), >90 % Gesamtausbeute; e) PyBOP, Diisopropylethylamin (DIPEA), DMF.

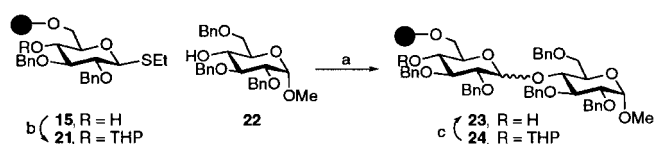
NIS/TMSOTf zum gewünschten Disaccharid **17** gekuppelt, welches nach dem Waschen als Acceptor mit dem perbenzylierten Thioglycosyldonor **18** unter Bildung des Trisaccharids **19** glycosyliert wurde (Schema 3). Wegen der Unvollständigkeit der Reaktion (die 4'-OH-Gruppe von **17** ist nicht ausreichend reaktiv) wurde der letzte Kupplungsschritt wiederholt. Die Vollständigkeit jedes Reaktionsschritts wurde dünnschichtchromatographisch und durch matrixunterstützte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-MS-Analyse der Rohprodukte abgesichert, die dafür jeweils durch basische Behandlung von einigen Polymerperlen (3–5 mg) freigesetzt wurden. Durch Umsetzung von **19** mit MeONa/



Schema 3. Synthese des Trisaccharids **20** (Methode A). a) NIS/TMSOTf,  $CH_2Cl_2$ , 4Å-Molekularsieb; b) MeONa, MeOH, 1,4-Dioxan, dann DOWEX50( $H^+$ )-Ionenaustauscherharz.

MeOH in 1,4-Dioxan erhielt man schließlich das Trisaccharid **20** (ca. 65 % Gesamtausbeute bezogen auf die Beladung des Harzes; Schema 3). Das NMR- und das MS-Spektrum zeigten klar, daß keine Oligomerisierung stattgefunden hatte und daß alle Glycoside in Form von Anomerengemischen gebildet worden waren (Glc(1-4)Glc:  $\alpha:\beta \approx 2:1$ ; Glc(1-6)Gal:  $\alpha:\beta \approx 1:1$ ). Die NIS/TMSOTf-vermittelte Glycosylierung von Thioglycosiden in Dichlormethan harmoniert demnach bestens mit der verwendeten Festphase und der eingesetzten Ankergruppe. Bemerkenswerterweise sind die Glycosylierungsgeschwindigkeiten im Vergleich zu denen der entsprechenden Reaktionen in Lösung (Reaktionszeit 5–10 min) deutlich herabgesetzt (Reaktionszeit 4 h). Dies beeinträchtigt die Zuverlässigkeit dieser Glycosylierungsmethode jedoch nicht.

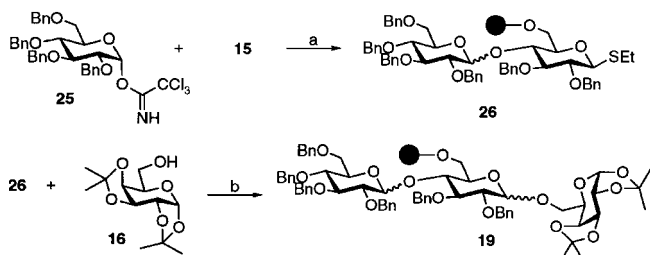
Ermutigt durch diese Ergebnisse untersuchten wir den Glycosylacceptor **22**, der eine unreaktive 4-Hydroxygruppe aufweist. Leider lieferte die Kupplung von **15** mit **22** in Gegenwart von NIS/TMSOTf das mit geringen Mengen (5–10 %) oligomerer Nebenprodukte verunreinigte Produkt **23** (Schema 4). Ein ähnliches Ergebnis wurde bei Verwendung des weniger flexiblen Merrifield-Harzes (1 % vernetzt) als Festphase erhalten. Daher haben wir die Hydroxygruppe von **15** als Tetrahydropyranyl(THP)-Ether geschützt, um eine Oligomerisierung zu verhindern. Die entsprechende Umsetzung von **15** mit 3,4-Dihydro-2-pyran (DHP) in Gegenwart von Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS)<sup>[10]</sup> lieferte **21** in nahezu quantitativer Ausbeute; dieses wurde erfolgreich mit **22** zum Disaccharid **24** umgesetzt (Schema 4). Die THP-Schutzgruppe von **24** wurde leicht mit Essigsäure/Wasser unter Bildung von **23** abgespalten.



Schema 4. Synthese des polymergebundenen Trisaccharids **23**. a) NIS/TMSOTf,  $CH_2Cl_2$ , 4Å-Molekularsieb; b) DHP, PPTS; c) AcOH, THF,  $H_2O$ .

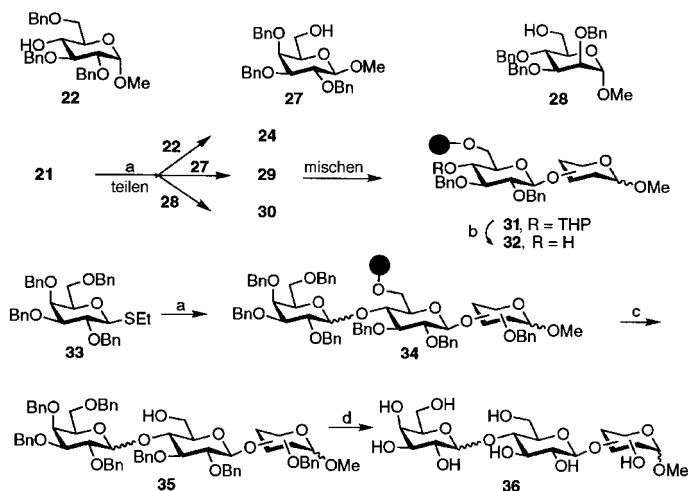
Immobilisiertes **12** war bei der Kupplung mit einem perbenzylierten Trichloracetimidatdonor ebenfalls ein guter Glycosylacceptor. So lieferte die TMSOTf-vermittelte Kupp-

lung von **15** mit einem Überschuß an **25** das polymergebundene **26**, das weiter mit dem Acceptor **16** zum Trisaccharid **19** gekuppelt wurde (60 % Gesamtausbeute, bezogen auf die Beladung des Polymers; Schema 5).



Schema 5. Synthese des polymergebundenen Trisaccharids **19** (Methode B). a) TMSOTf,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4Å-Molekularsieb; b) NIS/TMSOTf,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4Å-Molekularsieb.

Um die hier vorgeschlagene Strategie zu überprüfen, synthetisierten wir eine relativ kleine Bibliothek aus 12 Trisacchariden (Schema 6). Die drei Glycosylacceptoren **22**, **27** und **28** wurden in separaten Reaktionen unter Verwendung von NIS/TMSOTf mit **21** zu den drei, als Anomerengemische anfallenden Disacchariden **24**, **29** bzw. **30** gekuppelt. Die Harzperlen der drei Ansätze wurden vereinigt, die THP-Gruppen mit  $\text{HOAc}/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$  (4/2/1)<sup>[11]</sup> entfernt, und die Mischung dieser Disaccharidacceptoren wurde mit dem Glycosyldonor **33** unter erneuter Verwendung von NIS/



Schema 6. Synthese der Trisaccharidbibliothek **36**. a) NIS/TMSOTf,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4Å-Molekularsieb; b)  $\text{AcOH}/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$  (4/2/1), 50 °C; c)  $\text{MeONa}$ ,  $\text{MeOH}$ , 1,4-Dioxan, dann DOWEX50( $\text{H}^+$ )-Ionenaustauscherharz; d)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{EtOH}$ .

TMSOTf gekuppelt. Die Trisaccharidbibliothek wurde vom Polymer abgespalten, nachdem die Disaccharide laut Dünnschichtchromatogramm und MALDI-TOF-MS vollständig umgesetzt worden waren. Die Bibliothek wurde durch Ausschluß-Säulenchromatographie (LH-20;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 1/1 (v/v)) gereinigt, und die Benzylgruppen wurden durch Hydrierung an  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  entfernt. Man erhielt die entschützte Bibliothek **36** (Gesamtausbeute 55 %, bezogen auf die Beladung des Harzes).<sup>[12]</sup>

Die Zusammensetzung dieser Verbindungsbibliothek wurde in bezug auf die enthaltenen Monosaccharide analysiert. Ein Teil der Trisaccharidbibliothek wurde dazu mit wäßriger Trifluoressigsäure (2M) 4 h bei 100 °C behandelt. Die HPLC-Analyse (Dionex, PA1-Säule, gepulste amperometrische Detektion) des entstandenen Monosaccharidgemisches ergab, daß Galactose, Glucose und Mannose ungefähr im erwarteten Verhältnis vorlagen.<sup>[13]</sup>

Wir haben hier eine hocheffiziente Methode zur Synthese von Oligosaccharid- und Saccharidbibliotheken an fester Phase beschrieben. Saccharide können zuverlässig durch Knüpfung einer Amidbindung zwischen einer Succinimid-Ankergruppe und einem Glycin-modifizierten TentaGel-Hydroxyharz immobilisiert werden. Die Produkte jedes Reaktionsschritts können nach Spaltung der basenlabilen Esterfunktion der Ankergruppe einer kleinen Harzmenge durch MALDI-TOF-MS und Dünnschichtchromatographie analysiert werden. Die Glycosylierungen erfolgen in zwei Richtungen: Das immobilisierte Thioglycosid reagiert zunächst als Donor; das Produkt, das eine freie Hydroxygruppe enthält, wird in einer anschließenden Glycosylierung als Acceptor verwendet und mit einem Thioglycosyldonor glycosyliert. Durch Anwendung der Mischen-und-Teilen-Strategie erhielt man eine Substanzbibliothek mit einem bekannten Monosaccharid am nichtreduzierenden Ende. Immobilisiertes **12** kann ebenso als Glycosylacceptor eingesetzt werden; die erhaltenen Disaccharide sind geeignete Glycosyldonoren.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die NIS/TMSOTf-vermittelte Glycosylierung an fester Phase: Der polymergebundene Thioglycosyldonor (0.1 mmol) wurde in einem Rundkolben mit Dichlormethan gerade eben bedeckt und 15 min gequollen. Der Glycosyldonor (0.5 mmol) in Dichlormethan sowie 4Å-Molekularsieb (200 mg, Perlen) wurden zugegeben, und die Suspension wurde bei Raumtemperatur 15 min geschüttelt. Anschließend wurden NIS (0.5 mmol) und TMSOTf (0.05 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 2–4 h geschüttelt. Nach dem Abdekantieren des Molekularsiefs wurde das Harz nacheinander mit DMF (3 × 20 mL), Dichlormethan (3 × 20 mL) und Methanol (3 × 20 mL) gewaschen und 24 h bei vermindertem Druck über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11529]

**Stichwörter:** Festphasensynthesen • Glycosylierungen • Kombinatorische Chemie • Oligosaccharide

- [1] a) M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1233–1251; b) E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *ibid.* **1994**, 37, 1385–1401; c) N. K. Terrett, M. Gardner, D. Gordon, R. J. Kobylecki, J. Steele, *Tetrahedron* **1995**, 51, 8135–8173; d) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2288–2337.
- [2] a) O. Kanie, F. Barresi, Y. Ding, J. Labbe, A. Otter, L. S. Forsberg, B. Ernst, O. Hindsgaul, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2912–1915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2720–2722; b) G. J. Boons, B. Heskamp, F. Hout, *ibid.* **1996**, 108, 3053–3056 bzw. **1996**, 35, 2845–2847; c) R. Liang, L. Yan, J. Loibach, M. Ge, Y. Uozumi, K. Sekanina, N. Horan, J. Glidersleeve, C. Thompson, A. Smith, K. Biswas, W. C. Still, D. Kahne, *Science* **1996**, 274, 1520–1522; P. Ayra, R. N. Ben, *Angew.*

- Chem.* **1997**, *109*, 1335–1337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1280–1282.
- [3] Für neuere Fortschritte auf dem Gebiet der Festphasen-Oligosaccharidsynthese siehe z.B.: a) G. H. Veeneman, S. Notemans, R. M. J. Liskamp, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6695–6698; b) S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5095–5097; c) D. M. Whitfield, S. P. Douglas, J. J. Krepinsky, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6795–6798; d) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, *260*, 1307–1309; e) J. T. Randolph, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1470–1473; f) M. Schulster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1135–1136; g) L. Yan, C. M. Taylor, R. Goodnow, Jr., D. Kahne, *ibid.* **1994**, *116*, 6593–6594; h) S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *ibid.* **1995**, *117*, 2116–2117; i) J. T. Randolph, K. F. McClure, S. J. Danishefsky, *ibid.* **1995**, *117*, 5712–5719; j) J. Rademann, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3989–3990; k) M. Adinolfi, G. Barone, L. De Napoli, A. Iadonisi, G. Piccialli, *ibid.* **1996**, *37*, 5007–5010; l) Y. Ito, O. Kanie, T. Ogawa, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2691–2693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2510–2512; m) K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Pastor, F. DeRoose, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 449–450; n) L. O. Kononov, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1599–1602; o) R. Rodebaugh, B. Fraser-Reid, H. M. Geysen, *ibid.* **1997**, *38*, 7653–7656.
- [4] a) G. J. Boons, T. Zhu, *Synlett* **1997**, *7*, 809–811; b) G. J. Boons, S. Bowers, D. M. Coe, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3773–3776; c) T. Zhu, G. J. Boons, *ibid.* **1998**, *39*, 2187–2190.
- [5] E. Bayer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 117–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 113–129.
- [6] A. Demchenko, T. Stauch, G. J. Boons, *Synlett* **1997**, *7*, 818–820.
- [7] a) G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331–1334; b) P. Konraslton, U. E. Udodong, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1990**, *31*, 4313–4316.
- [8] G. J. Boons, G. H. Castle, J. A. Calse, P. Crice, S. V. Ley, C. Pinel, *Synlett* **1993**, *12*, 913–914.
- [9] a) Die Menge des gebundenen Glycins wurde photometrisch über die Menge des mit Piperidin/DMF freigesetzten Fmoc-Chromophors bestimmt. b) Der Verlauf der Kupplungsreaktion wurde anhand des Kaiser-Tests verfolgt; für Einzelheiten siehe: Novabiochem, *Catalog & Peptide Synthesis Handbook* 97/98.
- [10] a) D. Tanner, P. Somfai, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4395–4406; b) M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3772–3774.
- [11] K. F. Bernady, M. B. Floyd, J. Poletto, M. J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1438–1447.
- [12] Alle Saccharide der Substanzbibliothek wurden als Einzelverbindungen hergestellt; jedes Trisaccharid wurde als Anomerengemisch mit  $\alpha:\beta = 1:1-2:1$  gebildet.
- [13] Erwartetes Produktverhältnis Gal:Glc:Man = 1:1:0.25, gef.: 1:0.9:0.25.

## Verringerung des NO<sub>x</sub>-Gehalts in Abgasen aus Magermixmotoren durch NO<sub>2</sub>-Reduktion an silberhaltigen Zeolithkatalysatoren\*\*

Johan A. Martens,\* Anne Cauvel, Agna Francis, Chris Hermans, François Jayat, Marc Remy, Michael Keung, Jan Lievens und Pierre A. Jacobs

Benzin- und Dieselmotoren, die Treibstoffe in denen in Gegenwart von Luft im Überschuß verbrannt werden, sind heutzutage die bedeutendsten Fahrzeugmotoren,<sup>[1]</sup> doch sind die Emissionen an Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) unvermeidbar hoch.<sup>[2]</sup> Obwohl die katalytische, selektive NO<sub>x</sub>-Reduktion mit Kohlenwasserstoffen im Abgas oder im Brennstoff unter oxidierenden Bedingungen (Lean DeNO<sub>x</sub>) intensiv untersucht wurde,<sup>[3–7]</sup> stehen dem Durchbruch dieser interessanten Technologie die niedrigen Aktivitäten, der schmale Temperaturbereich und die ungenügende Beständigkeit der Katalysatoren entgegen.<sup>[8]</sup> Wir berichten hier darüber, daß durch den partiellen Austausch von Protonen gegen Silberionen erhaltene Zeolithe einzigartige Redoxsysteme sind, die die bekannten Katalysatoren zur NO<sub>2</sub>-Reduktion übertreffen, ohne deren Nachteile aufweisen. In Gegenwart von Sauerstoff im Überschuß sind Silberionen die einzigen Übergangsmetallionen, die sich nicht vom Zeolith ablösen,<sup>[9]</sup> so daß die Katalysatorstabilität ausschließlich von der Dampfstabilität des H-Zeoliths abhängt. Das Zeolithgerüst, dessen Brønsted-Acidität sowie das spezifische, durch den Zeolith bedingte Redoxverhalten der Silberionen sind die drei Hauptfunktionen des Katalysators, die bei der Stickstoffbildung zusammenspielen. Dabei werden die Stickstoffatome von NO<sub>2</sub>-Molekülen über intermediäre Nitro-, Amino- und Diazoniumverbindungen zusammengeführt.

Unterhalb von 400 °C sind Silberkatalysatoren zur Reduktion von NO in Abgasen aus Magermixmotoren recht inaktiv, wenn keine sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel zugesetzt werden.<sup>[10]</sup> Bei der Reduktion von NO mit Kohlenwasserstoffen weisen Silberzeolithe gegenüber Kupfer- und Cobaltzeolithen keine Vorteile auf.<sup>[11]</sup> Wir verwendeten eine synthetische Gasmischung, die zur Nachahmung der realen Abgaszusammensetzung als NO<sub>x</sub>-Komponente NO<sub>2</sub> enthielt, und setzten diese an einem Festbettkatalysator bei hohem Gasstrom um. In Abbildung 1 sind die an Übergangsmetallionen-beladenen Ferrierit(FER)- und Mordenit(MOR)-Zeolithen erhaltenen Kurven der Reduktionen von NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Bei allen Temperaturen sind die Silberzeolithe superaktiv. Der Ag/H-FER-Katalysator setzt zwischen 250 und 450 °C sogar mehr als 60 % NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> um.

[\*] Prof. Dr. Ir. J. A. Martens, Dr. A. Cauvel, Dr. A. Francis, Ir. C. Hermans, Dr. Ir. F. Jayat, Dr. M. Remy, Dr. M. Keung, Dr. Ir. J. Lievens, Prof. Dr. Ir. P. A. Jacobs  
 Departement Interfasechemie  
 Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse, KU Leuven  
 Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)  
 Fax: (+32)16321998  
 E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union im Rahmen der Brite-Euram-Projekte LeaNOxI und II sowie Didtreat unterstützt. A. C. und F. J. danken der Europäischen Union für TMR-Stipendien.