

Ein neues Verfahren, um Heterogenkatalysator-Bibliotheken schnell zu durchsuchen, ermöglicht es, die Selektivität *und* die Aktivität eines potentiellen Katalysators in weniger als einer Minute zu bestimmen. Mehr dazu findet sich auf den folgenden Seiten.

Kombinatorische Parallelsynthese und Hochgeschwindigkeitsrasterung von Heterogenkatalysator-Bibliotheken

Peijun Cong, Robert D. Doolen, Qun Fan, Daniel M. Giaquinta, Shenheng Guan, Eric W. McFarland, Damodara M. Poojary, Kyle Self, Howard W. Turner und W. Henry Weinberg*

Die kombinatorische Chemie hat in den letzten Jahren in pharmazeutischer Industrie und Biotechnologie für die Wirkstoffforschung eine enorme Bedeutung erlangt, und sie wird neuerdings auch in den Materialwissenschaften für die Suche nach neuen funktionalen Feststoffen eingesetzt.^[1–6] Heterogenkatalysatoren sind dabei eine offensichtliche und attraktive Klasse von anorganischen Materialien, für deren Entwicklung der Einsatz kombinatorischer Methoden bestens geeignet ist, denn sie spielen in der modernen chemischen und petrochemischen Industrie eine zentrale Rolle, ihre Entwicklung und Optimierung aber erfolgt üblicherweise durch langwierige und zeitaufwendige Prozeduren, die hauptsächlich auf dem Prinzip von Versuch und Irrtum basieren. Kombinatorische Synthesetechniken ermöglichen die schnelle Präparation einer großen Zahl chemisch verschiedener Stoffe. Wenn deren katalytische Eigenschaften mit vergleichbar hohem Probendurchsatz gemessen werden können, dann sollte die Entwicklung neuer Heterogenkatalysatoren deutlich schneller gelingen. Es gibt bereits einige Arbeiten, die sich mit einem schnelleren Probendurchsatz bei der Bewertung von Heterogenkatalysator-Bibliotheken befassen.^[7–9] Dabei wurden Techniken angewendet, die entweder auf der Infrarot-Thermographie^[7, 9] oder auf der Resonanz-verstärkten Multiphotonen-Ionisation basieren.^[8] Mit der Infrarot-Thermographie lassen sich exotherme Reaktionen identifizieren, aber es kann keine chemisch spezifische Information erhalten werden, so daß die Methode nur von begrenztem Wert ist. Beim Einsatz der Resonanz-verstärkten Multiphotonen-Ionisation zur Rasterung einer aus acht Proben bestehenden Katalysatorbibliothek für die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol durch Senkan^[8] wurde nur das entstandene Benzol vermessen, so daß keine Selektivitätsdaten ermittelt werden konnten.

Um das vielversprechende Potential der kombinatorischen Chemie in der heterogenen Katalyse voll auszuschöpfen, ist ein systematisches und integriertes Vorgehen notwendig. Wir berichten hier über erste Ergebnisse bei der Entwicklung eines solchen Vorgehens, wobei die katalytische CO-Oxidation und die NO-Reduktion durch Metallegierungen aus Rh, Pd, Pt und Cu als Beispiele dienen. Die Oxidation von CO mit O₂ oder NO ist eine der am gründlichsten studierten heterogenkatalytischen Reaktionen^[10–12] und daher ein ideales System zum Austesten und Evaluieren kombinatorischer Synthese- und Abtasttechniken.

Eine dreieckige Bibliothek mit einer Kantenlänge von 15 Einheiten, die 120 verschiedene Katalysatoren umfaßte, wurde präpariert, indem drei Metalle (z. B. Rh, Pd und Pt) mittels Radiofrequenz-Kathodenzerstäubung (Sputtern) durch Masken auf eine Quarzscheibe (Durchmesser 75 mm, Dicke 1.5 mm) abgeschieden wurden; jedes Katalysatorelement hatte einen Durchmesser von 1.5 mm und eine Dicke von ca. 100 nm. Die Eckelemente enthielten jeweils ein Reinformmetall, dessen Konzentration mit zunehmender Entfernung von der Ecke linear abnahm und auf der gegenüberliegenden Dreiecksseite den Wert Null hatte; diese gegenüberliegende Seite enthielt jeweils binäre Mischungen der beiden anderen Metalle. Eine Reihe aus 16 leeren Kontrollelementen wurde einer Seite des Dreiecks angefügt, um den systembedingten Untergrund ermitteln zu können. Die Metallabscheidung wurde in zehn identischen Schritten bewerkstelligt, wobei in jedem Schritt pro Katalysatorelement 10 nm Material mit den gewünschten Metallkonzentrationen abgeschieden wurden, und dauerte etwa eine Stunde. Die auf diese Weise erzielte Überstruktur der Filme ist wichtig für die gute Durchmischung der drei Metalle. Röntgenpulverdiagramme,^[13] die nach zwei Stunden Tempern der Bibliothek bei 773 K in einem Gasstrom aus 5% H₂ und 95% Ar aufgenommen wurden, zeigen keine Beugungssignale der Mischungen, die von den reinen Metallen herrühren. Dies belegt die gute Durchmischung der Metalle in den einzelnen Legierungskatalysatoren. Aus der Dichte der Edelmetalle (10–20 g cm⁻³) sowie dem Durchmesser (1.5 mm) und der Dicke (100 nm) der Katalysatorelemente ließ sich die Beladung pro Element zu ca. 2–4 µg berechnen. Die Rh-Pt-Cu- und Rh-Pd-Cu-Bibliotheken wurden auf ähnliche Weise hergestellt. Zusätzlich wurde eine Rh-Pd-Pt-Bibliothek Sol-Gel-technisch mit automatisierten Flüssigkeitsdosierrobotern synthetisiert. Die Ergebnisse sind identisch mit denen, die für die gesputterten Bibliotheken erhalten wurden.

Ein schematischer experimenteller Aufbau zum schnellen Rastern der katalytischen Aktivität ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Substrat mit der Katalysatorbibliothek wird auf einem

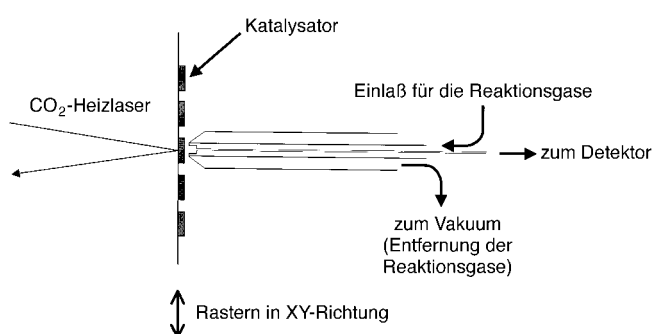


Abbildung 1. Schematischer experimenteller Aufbau zum schnellen Durchrastern einer Heterogenkatalysator-Bibliothek auf ihre katalytische Aktivität. Siehe Text und Lit. [14] für Einzelheiten.

[*] W. H. Weinberg, P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner
Symyx Technologies
3100 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051 (USA)
Fax: (+1) 408-748-0175
E-mail: hweinberg@symyx.com

zweidimensionalen Tisch direkt unter der Sonde mit den konzentrisch angeordneten Röhren für die Gaszu- und -abfuhr und die Probennahme montiert.^[14] Nur dasjenige Katalysatorelement, das gerade getestet wird, ist dabei dem Reaktantenstrom ausgesetzt, und der Überschuß an Reak-

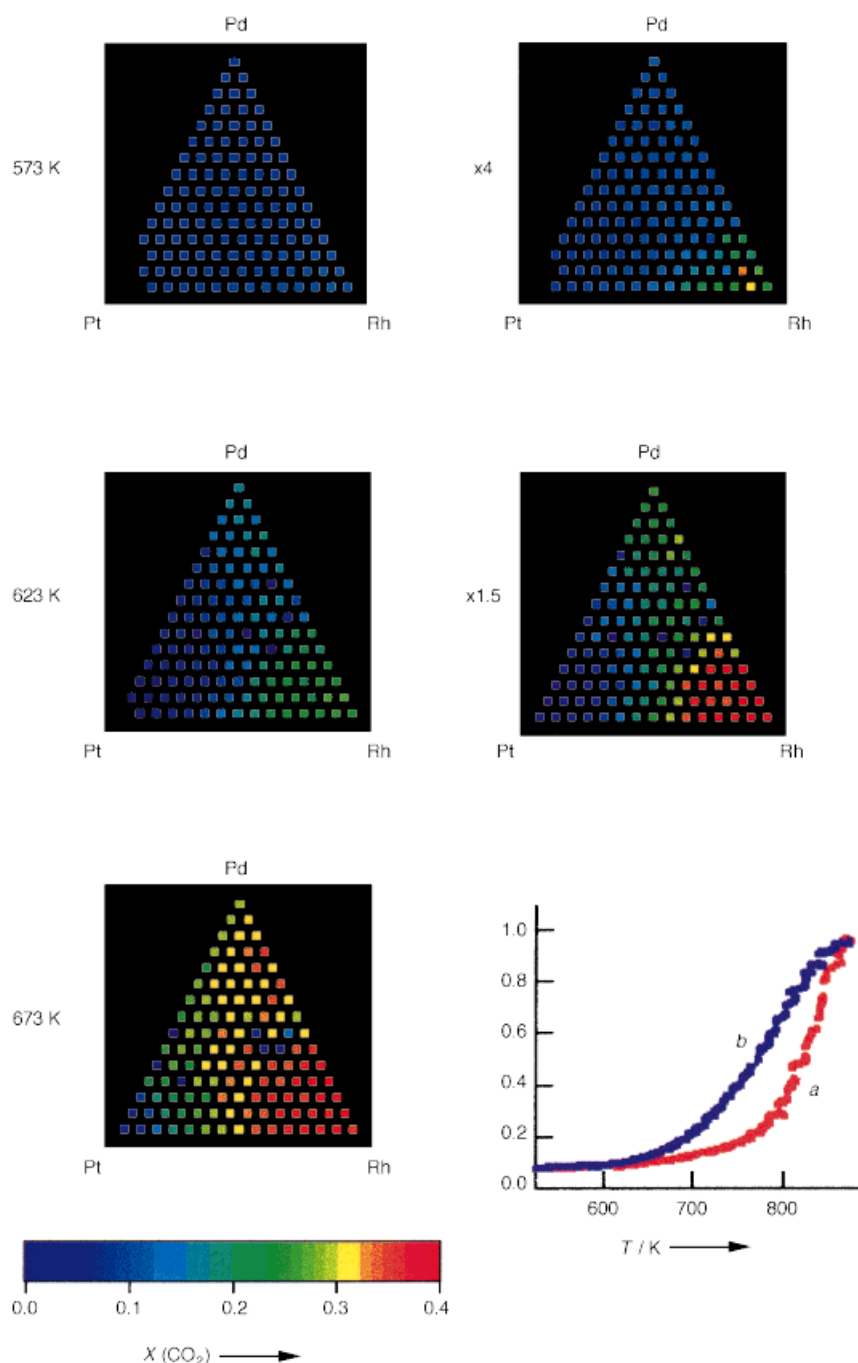


Abbildung 2. CO_2 -Bildung mit einer ternären Rh-Pd-Pt-Bibliothek. Der farbig gemäß der Skala unten links kodierte Ionenstrom (in 10^{-10} A) ist um die Veränderung des vom Filament emittierten Ionenstroms in der Ionenquelle korrigiert. Zur besseren Differenzierung zwischen den Katalysatorelementen wurden die Daten bei 573 und 623 K neu skaliert und sind in der rechten Bildhälfte mit höherer Auflösung wiedergegeben. Einzelheiten finden sich im Text. Unten rechts ist die Hystereseschleife für eines der Elemente aus der Bibliothek (reines Pt) gezeigt. Auf der Ordinate ist der Ionenstrom des gebildeten CO_2 in Einheiten von 10^{-10} A aufgetragen. Die Aufheiz- (a) und Abkühlgeschwindigkeiten (b) betrugen 1 K s^{-1} .

tanten wird über eine Vakuumleitung aus dem System entfernt. Das zu vermessende Katalysatorelement wird mit einem CO_2 -Laser auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, bevor die Messung begonnen wird. Durch die lokal begrenzte Aufheizung und die ebenfalls lokal begrenzte Reaktantenzufuhr ist sichergestellt, daß kein anderes Katalysatorelement der Wärmezufuhr oder dem Reaktantenstrom ausgesetzt ist,

wodurch die Vermessung der Anfangsaktivität (und -selektivität) eines jeden einzelnen Katalysatorelements möglich wird. Die Bestimmung der Produkt- und Eduktkonzentrationen erfolgt durch Probenahme aus der Gasmischung und Überführung in ein Massenspektrometer oder einen optischen Detektor via eine Kapillarttransferleitung. Eine vollständige Messung dauert ca. eine Minute. Insgesamt werden also nur wenig mehr als zwei Stunden benötigt, um die komplette Bibliothek aus 136 Elementen durchzurastern. Das gleiche mit individuell mit Katalysator beladenen Mikroreaktoren zu erreichen würde dagegen einige hundert (wenn nicht sogar tausend) Stunden erfordern.

Abbildung 2 zeigt die CO_2 -Bildung mit der Rh-Pd-Pt-Bibliothek bei drei Temperaturen. Die Reaktion wurde mit einer Mischung aus CO, O_2 und Ar im Verhältnis von ca. 2:1:4 bei einem Druck von etwa 1 atm durchgeführt. Es ist klar ersichtlich, daß für die Aktivitätsrangfolge bei allen drei Temperaturen $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ gilt. Dieser Befund stimmt gut mit Ergebnissen überein, die sowohl an Einkristalloberflächen als auch an Trägerkatalysatoren erhalten wurden.^[11, 12, 15] Die CO-Oxidation über den Metallen der Platingruppe verläuft in zwei Bereichen: Bei Temperaturen unterhalb des Zündpunktes ist die Reaktion verhältnismäßig langsam und wird durch die Desorption von CO limitiert. Bei Erreichen der Zündtemperatur erfolgt ein kinetischer Phasenübergang, wobei CO desorbiert. Oberhalb dieser Temperatur läuft die Reaktion viel schneller ab. Die beiden Bereiche unterscheiden sich in den scheinbaren Aktivierungsenergien und kinetischen Reaktionsordnungen in CO und O_2 . Es kann auch eine Hysterese auftreten, d.h., die Reaktionsgeschwindigkeit kann bei derselben Temperatur zwei

verschiedene Werte haben, je nachdem ob der Katalysator aufgeheizt oder abgekühlt wird. Die Hysteresekurve für reines Pt ist in Abbildung 2 unten rechts zu finden.

Einige der auffälligen Diskontinuitäten in der katalytischen Aktivität (z.B. wenig aktive Elemente in Abbildung 2 umgeben von weit aktiveren Elementen) sind möglicherweise durch solche kinetischen Instabilitäten bedingt. Thermische

Beschädigung scheidet als Ursache vermutlich aus, da bei jedem Testlauf andere Katalysatoren geringe Aktivitäten aufwiesen. Trotz dieser Diskontinuitäten ist ein globaler Trend deutlich erkennbar und reproduzierbar: Die aktiveren Elemente befinden sich in der Rh-reichen Region. Das Katalysatorelement mit der höchsten Aktivität unterhalb 623 K hat die Zusammensetzung 86 % Rh, 7 % Pd und 7 % Pt. Bei 673 K verschiebt sich das Aktivitätsmaximum ein oder zwei Gradientschritte weiter von der Rh-Ecke weg und liegt bei 79–71 % Rh. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit kaum vom verbleibenden Pt:Pd-Verhältnis abhängig. Die Aktivitätssteigerung gegenüber reinem Rh, die mit dem besten ternären Katalysatorelement erzielt werden kann, liegt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zwischen 10 und 30 %.

Obgleich der Nachweis der kleinen, aber signifikanten Steigerung in der katalytischen Aktivität durch die Legierungsbildung von Interesse ist, bedeutet dieser Befund keinen größeren Durchbruch bei der Auffindung überlegener CO-Oxidationskatalysatoren. Wenn dagegen eines der teuren Edelmetalle unter Aufrechterhaltung einer hohen Oxidationsaktivität durch ein erheblich billigeres Metall ersetzt werden könnte, könnte sich eine andere Situation ergeben. Darum wandten wir uns Systemen zu, in denen Cu anstelle eines der Edelmetalle zugemischt wurde. In Abbildung 3 sind

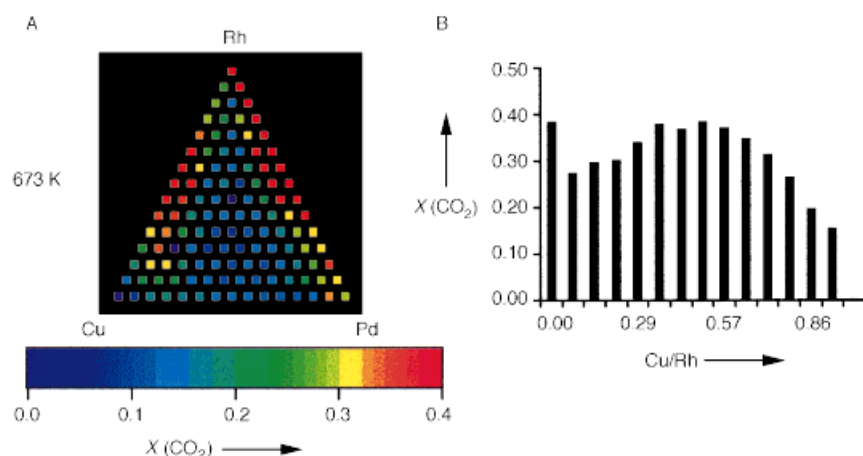


Abbildung 3. A) CO_2 -Bildung mit einer ternären Rh-Pd-Cu-Bibliothek bei 673 K, verfolgt anhand des farbig kodierten Ionenstroms (in 10^{-10} A). B) Schnitt durch die Bibliothek entlang der binären Rh-Cu-Achse; auf der Abszisse ist der Molenbruch von Cu aufgetragen.

die Ergebnisse für eine Rh-Pd-Cu-Bibliothek wiedergegeben. Diese Bibliothek wurde in gleicher Weise wie die Rh-Pd-Pt-Bibliothek hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß die gesamte Filmdicke 800 statt 1000 Å betrug (acht Beschichtungsschritte anstelle von zehn).

Die katalytische Leistungsfähigkeit binärer Rh-Cu-Mischungen verdient besondere Aufmerksamkeit (siehe Abbildung 3). Bei 673 K ist der Katalysator, der Cu und Rh im Verhältnis 1:1 enthält, ebenso aktiv wie der reine Rh-Katalysator. Während die Aktivität von reinem Cu wenigstens zwei Größenordnungen geringer ist als die von Rh, kann eine Mischung aus 93 % Cu und 7 % Rh noch 40 % der Aktivität von reinem Rh aufrechterhalten, und dieser Trend wird auch bei tieferen Temperaturen beobachtet. Auch binäre Pt-Cu- und Pd-Cu-Mischungen zeigen ähnliche Aktivitäts-

steigerungen gegenüber den jeweiligen reinen Metallen, und die Steigerung fällt bei tieferen Temperaturen deutlicher aus als bei hohen. Die Maxima liegen auf der Cu-reichen Seite der binären Legierungen bei einem Cu:Pt(Pd)-Verhältnis von annähernd 60:40. Diese Befunde sind in Einklang mit denen von Cu-modifizierten (durch Aufdampfen beschichteten) Rh-,^[16] Pt-^[17] und Pd-Einkristalloberflächen.^[18] Ein erster Alterungstest wurde mit der 1:1-Rh-Cu-Legierung durchgeführt, indem die Aktivität über mehr als 60 Minuten bei 1 atm und 673 K beobachtet wurde. Dabei nahm die Aktivität um 30 % ab, was weniger ist als der von Szanyi and Goodman^[16] für eine Rh(100)-Fläche mit Cu-Überzug angegebene Aktivitätsverlust.

Verglichen mit der CO-Oxidation durch O_2 ist die durch NO ($\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2$) erheblich komplexer, da die Reaktionswahrscheinlichkeiten erheblich geringer sind^[15] und zudem unvollständige Reduktion von NO zu N_2O stattfinden kann. Um massenspektrometrisch zwischen durch die Reaktion entstandenem N_2 und nicht abgereagtem CO sowie zwischen N_2O und CO_2 unterscheiden zu können, wurde ^{15}NO verwendet. Die Rh-Pd-Pt-Bibliothek, die bei der Oxidation mit O_2 Verwendung gefunden hatte, wurde auch für die Umsetzung mit NO eingesetzt, nachdem sie mit 5 % $\text{H}_2/95\%$ Ar bei 500 °C zwei Stunden regeneriert worden war. Die

Ergebnisse sind in Abbildung 4 zusammengestellt. Wegen der geringeren Reaktionswahrscheinlichkeiten wurden die Umsetzungen bei 673, 773 und 873 K durchgeführt. Die Reaktantenmischung aus CO, NO und Ar im Verhältnis 1:1:6 wurde bei ca. 1 atm zugeführt. Für die N_2 - und die nicht gezeigte CO_2 -Bildung ergab sich wieder die Aktivitätsreihenfolge Rh > Pd > Pt. Dieser Trend ist auch in der Literatur gut belegt.^[15, 19, 20] Im allgemeinen waren die binären Rh-Pt-Mischungen aktiver als die Rh-Pd-Legierungen. Die N_2O -Bildung weist jedoch einen interessanten Trend auf: Bei 673 K lieferten reines Rh und Rh-Pt-Legierungen am meisten N_2O , bei 773 K verschob sich dieses Maximum zu Rh-Pd-Legierungen, und bei 873 K fiel die N_2O -Bildung hinter die dann dominante vollständige Reduktion

von NO zu N_2 zurück, und das Aktivitätsmaximum verschob sich entlang der binären Pd-Rh-Achse noch weiter in die Pd-reiche Region. Was die Selektivität der einzelnen Katalysatorelemente bei vorgegebener Temperatur angeht, läßt sich folgender Trend angeben: Bei 673 K beträgt das Verhältnis von N_2 zu N_2O für Rh 1.2:1 (nachdem die Ionenströme um die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der Ionisation korrigiert worden sind), bei 873 K 22:1; für Pd nimmt es von 2.5:1 auf 1.5:1 ab. Offensichtlich ist die N_2 -Bildung an Rh und Rh-reichen Katalysatoren bei hohen Temperaturen begünstigt, während an Pd und Pd-reichen Katalysatoren die N_2O -Bildung bei hohen Temperaturen an Bedeutung gewinnt. Dieser Befund korreliert gut mit den von Vesecky et al.^[21] für dieselbe Reaktion auf Pd-Einkristalloberflächen erhaltenen Verzweungsverhältnissen.

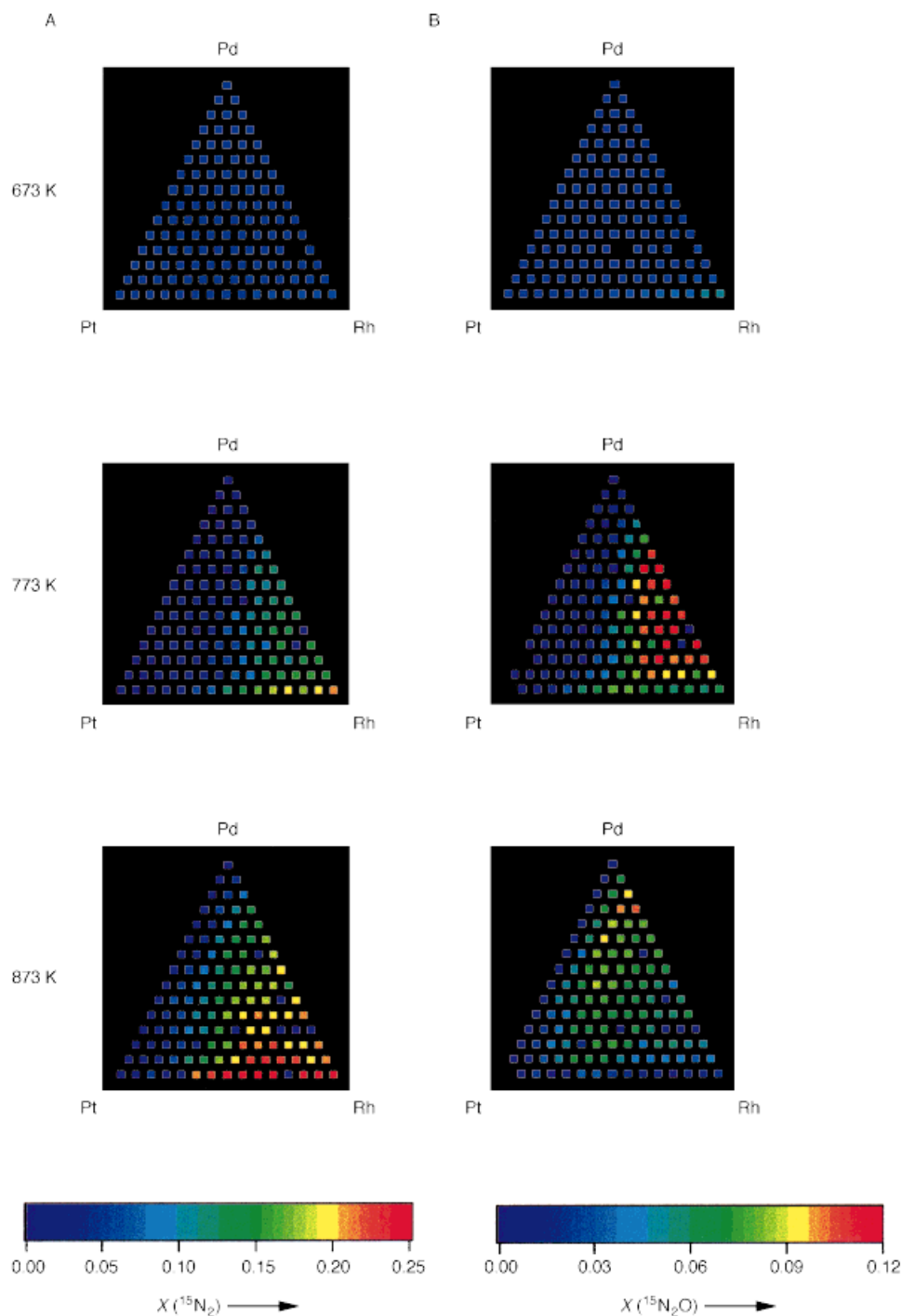


Abbildung 4. A) $^{15}\text{N}_2$ -Bildung und B) $^{15}\text{N}_2\text{O}$ -Bildung (Ionenstrom in Einheiten von 10^{-10} A, farbig kodiert) mit der Rh-Pd-Pt-Bibliothek aus Abbildung 2 bei 673, 773 und 873 K. Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe (unten).

Bei der Verwendung Cu-haltiger Katalysatorbibliotheken für die Oxidation von CO durch NO trat eine schnelle Desaktivierung ein: Unmittelbar nach dem Tempern in reduzierender Atmosphäre waren binäre Rh-Cu-Mischungen signifikant aktiver als reines Rh, und zwar sowohl bei der N_2 - als auch bei der N_2O -Bildung, doch diese Aktivitätsspitze klang innerhalb weniger Minuten Kontakt mit dem Reaktantenstrom bei 673 K oder höher auf ein Niveau unterhalb der Rh-Aktivität ab. Nach dieser kurzen „Alterungsperiode“ (Formierungsphase) lässt sich die katalytische Aktivität ent-

lang der Rh-Cu-Achse als ein näherungsweise linearer Abfall von Rh zu Cu beschreiben, wobei sich reines Cu nicht von einem leeren Referenzelement unterscheidet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, daß methodische Vorgehensweisen für eine kombinatorische Synthese und das schnelle Durchrastern von Heterogenkatalysator-Bibliotheken entwickelt wurden. Diese integrierte Methode wurde an den Reaktionen $\text{CO} + \text{O}_2$ und $\text{CO} + \text{NO}$ mit Edelmetall- sowie Cu-substituierten Edelmetallbibliotheken demonstriert. Die für die Edelmetallbibliotheken beobachteten Trends stimmen vollständig mit dem begrenzten Datenmaterial überein, das in der Literatur verfügbar ist. Bei der Untersuchung Cu-haltiger Bibliotheken zeigte sich, daß binäre Rh-Cu-Mischungen eine vielversprechende Oxidationsaktivität aufweisen.

Eingegangen am
19. Oktober 1998 [Z12542]

International Edition:
Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, 484–488

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Massenspektrometrie • Screeningmethoden

- [1] 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.
- [2] G. Briceno, H. Chang, X.-D. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273–275.
- [3] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1046–1049.
- [4] J. Wang, Y. Young, C. Gao, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, 279, 1712–1714.
- [5] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944–948.
- [6] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Science* **1998**, 279, 837–839.
- [7] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4801–4803. Eine damit zusammenhängende Patentanmeldung (PCT US 97/02756) ist breiter angelegt, aber weniger interessant, da keine Experimente beschrieben werden.

- [8] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350–352.
 [9] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2644–2647.
 [10] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* **1979**, 28, 1–78.
 [11] K. C. Taylor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1976**, 15, 264–268.
 [12] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.
 [13] Die einzelnen Katalysatorelemente der Bibliothek wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie unter Verwendung eines Raster-Mikrodiffraktometers, GADDS von Bruker AXS, charakterisiert. Die Proben wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (2-kW-Generator, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) im Bereich $10 < \theta < 72^\circ$ und einer Aufnahmezeit von 10 min pro Katalysator vermessen. Der Primärstrahl wurde mit gebogenen Göbel-Spiegeln und einem Kollimator auf einen Punkt mit 700 μm Durchmesser fokussiert. Die Bibliothek wurde auf der beweglichen XYZ-Bühne des Diffraktometers montiert und zunächst mittels einer Laser-Videomikroskop-Vorrichtung ausgerichtet.
 [14] W. H. Weinberg, E. W. McFarland, P. Cong, S. Guan (Symyx Technologies), WO-A 98/15969 A2, **1998**.
 [15] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, 14, 1–107.
 [16] J. Szanyi, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1994**, 145, 508–515.
 [17] R. E. R. Colen, M. Kolodziejczyk, B. Delmon, J. H. Block, *Surf. Sci.* **1998**, 412, 447–457.
 [18] R. W. Vook, B. Oral, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, 60, 681–687.
 [19] W. F. Egelhoff, Jr. in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4 (Hrsg.: D. A. King, D. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **1982**, S. 397–426.
 [20] K. C. Taylor, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, 30, 97–116.
 [21] S. M. Vesecky, P. Chen, X. Xu, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, 13, 1539–1543.

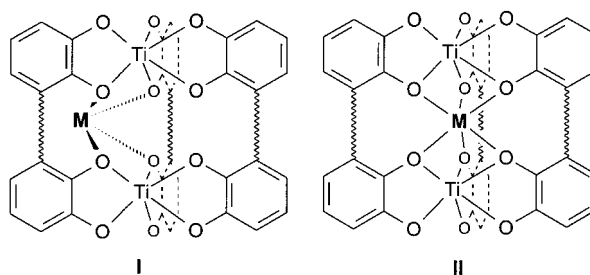
Templatgesteuerte Selbsterkennung von alkyverbrückten Bis(brenzcatechin)-Liganden bei der Bildung helicartartiger Metallkomplexe**

Markus Albrecht,* Matthias Schneider und Herbert Röttele

(Metallo-)supramolekulare Aggregate werden in spontanen Selbstorganisationsprozessen gebildet. Dabei beeinflusst häufig die sterische und elektronische Information, die in jedem molekularen Baustein enthalten ist, das System, einem bestimmten Organisationsprogramm zu folgen, welches zu definierten supramolekularen Spezies führt.^[1–3] Die Selbsterkennung linearer Ligandenstränge während der Bildung zwei- oder dreisträngiger Helicate aus Gemischen verschiedener Liganden führt trotz vielfältiger Möglichkeiten zur Selbstorganisation weniger, strukturell wohldefinierter Koordinationsverbindungen. Es werden Komplexgemische gebildet, die nur eine Sorte Ligand pro Komplex aufweisen.^[4–6] „Hetero“-Erkennung führt dagegen zu Koordinationsverbindungen,

die sich aus unterschiedlichen Liganden zusammensetzen.^[7, 8]

Lehn und Mitarbeiter beschrieben Beispiele, bei denen die Selbsterkennung der Liganden während der Bildung von Helicaten durch 1) die Zahl der Bindungsstellen des Liganden oder 2) die bevorzugte Koordinationsgeometrie der Metallionen im Zusammenspiel mit geeigneten Ligandenstrukturen beeinflusst wird.^[4] Raymond et al. führten Studien durch, bei denen die Selbsterkennung während der Selbstorganisation dreisträngiger homoleptischer Helicate aus einem Ligandengemisch durch die Länge von starren Einheiten, die zwei Brenzcatechinamideinheiten verbrücken, gesteuert wurde.^[5] Die Selbsterkennung kann außerdem durch die Chiralität der organischen Liganden kontrolliert werden.^[6, 7] Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen zur Selbsterkennung der alkyverbrückten Bis(brenzcatechin)-Liganden **1-H₄** und **2-H₄** bei der Bildung von Gemischen aus zweikernigen Titan(IV)-Komplexen. Hierbei spielt die Bindung der Gegenionen an die tetraanionischen Komplexe eine entscheidende Rolle zur selektiven Bildung spezifischer Koordinationsverbindungen (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Bindungsarten für Alkalimetallkationen **M**, bei denen helicartartige zweikernige Komplexe stabilisiert werden: „Außen“-Koordination (I)^[9] oder „Innen“-Koordination (II).^[10]

Im Prinzip kann die Reaktion eines 1:1-Gemisches aus **1-H₄** und **2-H₄** (je 1.5 Äquiv.) mit zwei Äquivalenten Titan(IV)-Ionen ($\text{Ti}(\text{OMe})_4$ oder $(\text{acac})_2\text{TiO}$) in Gegenwart von Alkalimetallcarbonaten (2 Äquiv.) als Base zu den homoleptischen zweikernigen Komplexen **A1** und **A2**, den heteroleptischen zweikernigen Komplexen **B1** und **B2**, den homoleptischen oligomeren Komplexen **C1** und **C2** und/oder den heteroleptischen oligomeren Komplexen **D** führen (Schema 2). In früheren Studien konnten wir bereits sowohl das Lithium- als auch das Natriumsalz des *meso*-Helicats **A1** isolieren und charakterisieren. Im Unterschied dazu wurde in Gegenwart von Kaliumionen nur der oligomere (aber lösliche!) Komplex **C1** erhalten.^[9] Das zweikernige Helicat **A2** bildet sich in Gegenwart von Lithium-, Natrium-, Kalium- und vielen anderen Kationen.^[10]

Aus entropischen Gründen sollte die Bildung der zweikernigen Komplexe **A** und **B** gegenüber der der oligomeren Komplexe **C** und **D** bevorzugt sein.^[5] Die Bindung der Gegenionen führt jedoch dazu, daß die zweikernigen Komplexe entweder stabilisiert oder destabilisiert werden. Im letzten Fall führt dies zu einer Bevorzugung der oligomeren Spezies **C** und **D**.^[9, 11]

Führt man die Reaktion eines 1:1-Gemisches von **1-H₄** und **2-H₄** mit $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ (Methanol, Rückfluß oder $(\text{acac})_2\text{TiO}$, Methanol, RT) in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Albrecht, M. Schneider, Dr. H. Röttele
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
 Fax: (+49) 721-698529
 E-mail: albrecht@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.