

karte lokalisiert und isotrop verfeinert, alle anderen H-Atome wurden auf ideale Positionen gesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert; eines der Triflat-Anionen war aufgrund einer Schaukelbewegung stark fehlgeordnet. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-104129 (**1b-H⁺**) und CCDC-104130 (**1b**) 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).

- [15] Die Definition einer „mäßig starken H-Brücke“ nach Jeffrey trifft für die meisten biologisch relevanten H-Brücken zu, z.B. für die bekanntere Art von H-Brücken bei Amiden, bei der das O-Atom der Acceptor ist: G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, New York, **1997**, Kap. 2.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **1b**:^[14b] Farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **1b** erhielt man aus Et₂O durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels. C₂₀H₁₉FN₂O, M_r = 322.37, Kristallabmessungen 0.33 × 0.24 × 0.20 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 8.1527(2), b = 10.2495(3), c = 19.5690(6) Å, β = 90.305(1)°, V = 1635.18(8) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.309 Mg m⁻³, F(000) = 680, Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, T = 173(2) K, 7755 gemessene Reflexe, davon 2819 unabhängig. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Differenz-Fouriersynthese, Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F² (SHELXTL-V5.0). R1 = 0.0554, wR2 = 0.1196 für 2063 Reflexe; alle Wasserstoffatome wurden auf ideale Positionen gesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert; das Fluoratom war fehlgeordnet.
- [17] T. Ohwada, T. Achiwa, I. Okamoto, K. Shudo, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 865–868.
- [18] Es wurden keine Umesterungsprodukte nachgewiesen, die einer Ringöffnung von THF zuzuordnen wären.
- [19] a) J. W. Keillor, A. A. Neverov, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4669–4673; b) J. W. Keillor, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7983–7989; c) J. W. Keillor, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5114–5116.
- [20] H.-H. Otto, T. Schirmeister, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 133–171.
- [21] Wir haben kürzlich gezeigt, daß der Protonenschwamm **1b-H⁺** in wäßriger Lösung eine intramolekulare katalysierte Amidisomerasierung eingeht: C. Cox, H. Wack, T. Lectka, unveröffentlichte Ergebnisse.

bensstandards bei.^[1] Darüber hinaus liefern Katalysatoren bedeutende Beiträge zur umweltfreundlichen Energienutzung, etwa in Form von Autoabgaskatalysatoren. Die Entwicklung neuer Katalysatoren ist allerdings ein schwieriger und kaum vorhersagbarer Versuch-und-Irrtum-Prozeß. Katalysatoren werden traditionell mit mühsamen, zeitaufwendigen Methoden hergestellt, bei denen pro Arbeitsgang häufig nur ein Parameter verändert wird. Man charakterisiert sie, testet die katalytische Aktivität und modifiziert dann, um erneut zu charakterisieren und die Aktivität zu bestimmen. Diese Vorgänge werden wiederholt, bis keine Verbesserungen mehr angebracht sind. Solche Untersuchungen werden häufig unabhängig von mehreren Forschungsgruppen durchgeführt, so daß es schwierig ist, Katalysatoraktivitäten zu vergleichen. Diese Methode ist, obgleich zeitaufwendig, während vieler Jahrzehnte erfolgreich bei der Entwicklung etlicher Festkörperkatalysatoren verwendet worden.^[2] Allerdings gibt es noch große, unerforschte Bereiche bei binären, ternären, quaternären Feststoffen und solchen höherer Ordnung sowie anderen komplexen Metallverbindungen, die bessere Katalysatoreigenschaften aufweisen könnten. Konventionelle Verfahren sind für zeitsparende Synthesen und zum schnellen Screening dieser vielen verschiedenen Katalysatormaterialien eindeutig nicht geeignet. Daher werden neue Verfahren, mit denen die Katalysatorentwicklung und -optimierung beschleunigt sowie das Verständnis der Funktionsweise von Heterogenkatalysatoren schneller erlangt wird, bedeutende Einflüsse auf Katalyse und Ingenieurwissenschaften haben.

Die kombinatorische Chemie ist ein besonders interessantes Verfahren zur Entwicklung und Optimierung von Heterogenkatalysatoren. Dabei werden viele verschiedene chemische Verbindungen schnell synthetisiert und weiterverarbeitet, und die entstehenden Verbindungsbibliotheken können dann sehr schnell auf die gewünschten Eigenschaften hin durchsucht und zur Identifizierung geeigneter Leitverbindungen verwendet werden. Derzeit sind im wesentlichen zwei Methoden zur Herstellung von Feststoffbibliotheken bekannt: 1) Auf der Abscheidung von dünnen Filmen basierende Synthesen^[3–6] und 2) Synthesen in Lösung.^[7, 8] Diese Methoden wurden zur Entwicklung von supraleitenden,^[3] magnetoresistenten^[4] und lumineszenten^[5–7, 9] Materialien sowie elektrochemisch arbeitenden Katalysatoren verwendet.^[8]

Die Entdeckung von Heterogenkatalysatoren ist eine Herausforderung, da das Screening dieser Katalysatoren (anders als die Untersuchungen bezüglich Supraleitfähigkeit, Magnetoresistenz, elektrochemischer Aktivität und nicht-spezifischer Lumineszenz/Fluoreszenz, die unter Verwendung von Kontaktproben geprüft werden können) den eindeutigen Nachweis eines speziellen Moleküls, z.B. des Produktmoleküls, in der Nähe einer kleinen katalytisch aktiven Stelle erfordert. Bis heute sind drei Methoden des Katalysator-screenings beschrieben worden: 1) Optisches In-situ-Screening mit Infrarot(IR)-Thermographie^[10, 11] oder auf Säure-Base-Reaktionen beruhenden Fluoreszenzindikatoren.^[8] 2) Massenspektrometrische Analyse von Mikroproben.^[12] 3) In-situ-Resonanz-verstärkte-Multiphotonenionisations(REMPI)-Spektroskopie mit Mikroelektrodennachweis.^[13] Die optischen Methoden liefern zwar schnell Informationen über die Katalysatoraktivitäten, sind aber wenig aufschlußreich, was

Entdeckung und Optimierung von Heterogenkatalysatoren durch kombinatorische Chemie**

Selim M. Senkan* und Sukru Ozturk

Festkörperkatalysatoren werden zur Herstellung sehr vieler Chemikalien und Brennstoffe verwendet und tragen dabei beträchtlich zu wirtschaftlichem Wohlstand und hohen Le-

[*] Prof. Dr. S. M. Senkan, S. Ozturk
University of California, Los Angeles
Department of Chemical Engineering
Los Angeles, CA 90095-1592 (USA)
Fax: (+1) 310-206-4107
E-mail: senkan@seas.ucla.edu

[**] Wir danken der Firma LCS für finanzielle Unterstützung und die Erlaubnis, firmeneigene Einrichtungen zu nutzen, sowie Scott Deskin, Kevin Krantz und Anna Ly für die Herstellung der Katalysatorkörper und die Hilfe bei der Durchführung des Screenings.

das Einschätzen von Selektivitäten und das Nachweisen verschiedener Reaktionsprodukte angeht. Beim massenspektrometrischen Untersuchen mit Mikroproben müssen Proben entnommen und sehr kleine Gasmengen transferiert werden, die die in geringen Konzentrationen vorliegenden Produktionspezies enthalten. Weiterhin muß man beim Entnehmen der Proben die gesamte Bibliothek erfassen und diese daher komplett abtasten. Bei der REMPI-Technik sind die Geschwindigkeit der optischen Methoden und die Selektivität der Massenspektrometrie vereint, und sie ermöglicht es, Feststoffkatalysatorbibliotheken sehr schnell auf Aktivitäten und Selektivitäten hin zu untersuchen, ohne daß Proben entnommen werden müssen.

Wir beschreiben hier die Anwendung der REMPI-Spektroskopie sowie ein neuartiges Multimikroreaktorsystem zum Auffinden der optimalen Zusammensetzung von Katalysatoren im ternären System Platin/Palladium/Indium zur Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol. Derartige Multimikroreaktoren ermöglichen das parallele Screening vieler Katalysatoren unter identischen (Standard)bedingungen. Demzufolge erhält man durch die Messungen hauptsächlich Informationen über die Herstellungsmethode der Katalysatoren. Dies ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber der herkömmlichen Katalysatorforschung, bei der verschiedene Katalysatoren häufig unter verschiedenen Katalysebedingungen untersucht werden, was Vergleiche erschwert.

Das Multimikroreaktorsystem ist in Abbildung 1 gezeigt. Der Reaktor besteht aus 17 rechteckigen Kanälen, die mikromaschinell in eine ebene Platte aus nichtporöser Silicakeramik eingearbeitet sind ($7.5 \times 3.75 \times 0.63 \text{ cm}^3$). Jeder Kanal ist 0.1 cm breit, 0.1 cm tief und 2 cm lang und weist zylindrische Vertiefungen auf (0.3 cm Durchmesser, 0.2 cm Tiefe), in der sich zylindrische Katalysatorkörper befinden (0.3 cm Durchmesser, 0.1 cm Höhe). In dieser Anordnung schließt die flache Oberfläche eines in einer Vertiefung befindlichen Katalysatorkörpers mit dem Boden des Reaktorkanals bündig ab. Eine ähnliche ebene Keramikplatte wird zum Verschließen dieses Multimikroreaktorsystems verwendet und sorgt dafür, daß voneinander isolierte Kanäle vorliegen. Dieses Design ermöglicht ungestörtes Strömen von Gasen durch die Kanäle, wobei Reibung nur an der Oberfläche der Wände auftritt, so daß ein Flußwiderstand entsteht. Die Folgen sind nahezu gleiche Flußgeschwindigkeiten in jedem Kanal und daher gleiche Kontaktzeiten zwischen den gasförmigen Reaktanten und den Katalysatorkörpern in jedem Mikroreaktor. Die Ebenheit und Steifheit der Keramikplatten sorgen auch für eine hohe Gasdichtheit, so daß die Kanäle über einen großen Temperaturbereich voneinander isoliert sind.

Für optische Untersuchungen wurden ebenfalls Keramikplatten maschinell hergestellt und mit Mikroelektroden versehen, wie in Abbildung 1 gezeigt ist. Das Multireaktorsystem wird zwischen zwei Aluminiumheizplatten eingeklemmt. Zusätzlich wird ein separater Heizblock zum Vorheizen der Reaktantgase auf Reaktionstemperatur verwendet. Die Temperatur jedes Heizblocks wird unabhängig mit in die Aluminiumblöcke eingebauten elektrischen Heizelementen reguliert sowie mit PID-Regulatoren (Omega, Stamford, Conn.). Die Gastemperatur in der Nähe der Positionen der Kataly-

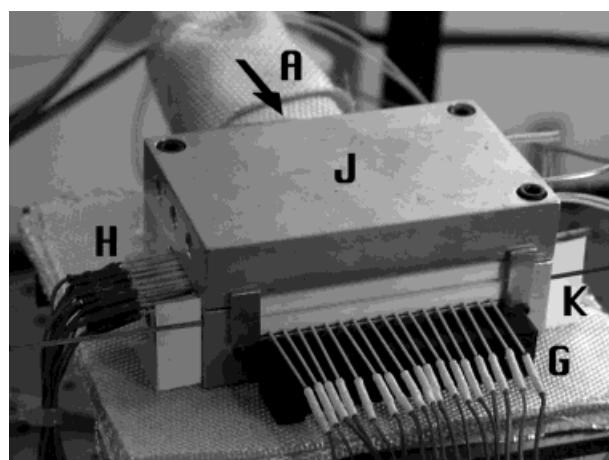
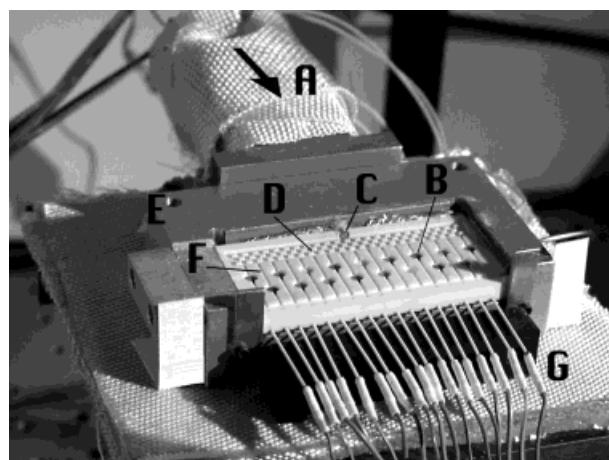


Abbildung 1. Multimikroreaktorsystem: Details des inneren Aufbaus (oben); Gesamtsystem (unten): A) Heizbad zum Vorheizen des Reaktantgasstroms. B) Katalysatorkörper. C) Gaseinlaß. D) Bohrungen zur Gasverteilung. E) Unterer Aluminiumheizblock. F) Reaktorkanäle. G) Mikroelektroden zur Signaldetektierung. H) Stromversorgung der Mikroelektroden. J) Oberer Aluminiumheizblock. K) Laserstrahl.

satorkörper wird unabhängig davon von kleinen Thermoelementen geregelt, die durch den Reaktorauslaß eingeführt wurden, um gleichmäßige Temperaturen über den ganzen Mikroreaktor zu gewährleisten und um die für das Aufheizen und Abkühlen benötigten Zeiten bestimmen zu können. Diese Untersuchungen ergaben, daß die Temperatur in der gesamten Katalysatorbibliothek nahezu gleich ist; die Abweichung betrug 1°C . Außerdem läßt sich das Multireaktorsystem innerhalb von 30 min auf die gewünschte Temperatur aufheizen und abkühlen.

Die gasförmigen Reaktanten wurden durch eine Quarzröhre und einige ebenfalls auf dem Boden der Keramikplatte angebrachte Verteilerbohrungen in das Multimikroreaktorsystem eingespeist (Abbildung 1). Die Zusammensetzung der Gasmischung betrug etwa 10% Cyclohexan in Heliumträgergas. Diese Mischung wurde erhalten, indem man Helium bei etwa 25°C mit einer Geschwindigkeit von $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durch flüssiges Cyclohexan strömen ließ, wobei am Ende des in die Lösung ragenden Schlauchs ein Sprühverteiler angebracht war. Unter diesen Bedingungen beträgt die Kontaktzeit ungefähr 0.04 s. Diese Zeit benötigt der Gasstrom,

um die flache Katalysatoroberfläche von 0.3 cm Durchmesser in jedem Mikroreaktor zu passieren. Die Gleichmäßigkeit der Gasflüsse in jedem Kanal wurde durch Einblasen von Rauch in das Multimikroreaktorsystem geprüft, wobei die Längen der aus jedem Kanal austretenden Rauchfahnen gemessen wurden. Diesen Untersuchungen zufolge waren die Flussgeschwindigkeiten in allen Kanälen ungefähr gleich.

Die auf Träger aufgezogenen Mehrmetallkatalysatoren wurden mit konventionellen Co-Imprägniermethoden hergestellt, wobei poröse Aluminiumkörper in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration der Katalysatorvorstufen verteilt wurden. Die Katalysatorkörper wurden durch Verdichten von 30 mg γ -Al₂O₃-Pulver hoher Oberfläche (150 m² g⁻¹) mit einer Stanzvorrichtung zu einem Zylinder-förmigen Körper hergestellt. Die Abmessungen der Katalysatorkörper ermöglichen einfaches Upscaling neu entdeckter und/oder optimierter Katalysatoren für kommerzielle Anwendungen – dies ist ein deutlicher Unterschied zu den von anderen Arbeitsgruppen verwendeten, in viel kleinerem Maßstab arbeitenden Mikroreaktoren,^[14] bei deren Verwendung das Upscaling beträchtliche Probleme bereiten kann. Vorratslösungen der Platin-, Palladium- und Indium-haltigen Katalysatorvorstufen wurden aus hochreinem H₂[PtCl₆]_n, PdCl₂ bzw. InCl₃ und wässriger Salzsäure hergestellt. Die Bibliothek mit den gelösten Katalysatorvorstufen wurde durch automatisiertes Dosieren bestimmter Volumina der verschiedenen Metall-haltigen Lösungen in individuell ansteuerbare, scharweise angeordnete Probenbehälter hergestellt, wobei ein Computer-gesteuerter, in x-, y- und z-Richtung verstellbarer Tisch sowie ein hochpräzises Dosiersystem verwendet wurden. Bei diesem werden mit Schrittmotoren gesteuerte Spritzenpumpen sowie Ventile mit Mikrozyinderspulen verwendet, die die Dosierung wässriger Lösungen mit einer Genauigkeit von 10 nL ermöglichen. Nach dem Einfüllen der Metall-haltigen Lösungen wurde in jeden Probenbehälter zum weiteren Mischen und zum Einstellen des Endvolumens von 50 μ L entionisiertes Wasser gespritzt.

Die in die Probenbehälter gegebenen Aluminiumkörper wurden in Gegenwart von HCl in Lösung 24 h imprägniert, um eine homogene Verteilung der Metalle in den Katalysatorkörpern zu gewährleisten. Anschließend verdampfte man die Lösungen und trocknete die Katalysatorkörper zunächst 4 h bei 90 °C, dann 4 h bei 120 °C. Schließlich wurden sie 2 h bei 500 °C calciniert, danach ließ man sie im Ofen auf Raumtemperatur abkühlen. Die Katalysatorkatalogbibliothek bestand aus 66 ternär aus Platin, Palladium und Indium in Inkrementen von 0.1 Gew.-% zusammengesetzten Komponenten, deren Gesamtmetallbeladung pro Träger 1 Gew.-% betrug. Ferner wurde der Gesamtchlorgehalt der Katalysatorkörper bei ungefähr 1 % gehalten. Die Zusammensetzungen der 66 Katalysatoren sind in Abbildung 2 gezeigt. Alle Katalysatorkörper wurden ohne menschliches Zutun auf dieselbe Weise hergestellt und weiterverarbeitet.

Die Katalysatoren wurden wie folgt getestet: Nachdem die Katalysatorkörper in die Vertiefungen des Multimikroreaktors eingebbracht worden waren, wurde das System im Heliumstrom auf 350 °C erhitzt. Als interner Referenzkörper war ein unbehandelter Aluminiumkörper bei allen Versuchen im zentralen Mikroreaktor des Multimikroreaktorsystems

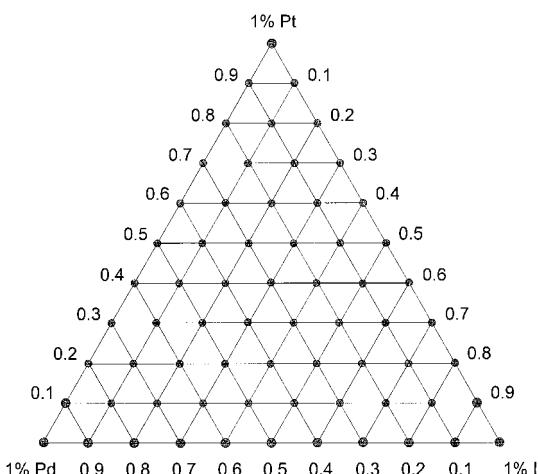
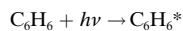


Abbildung 2. Zusammensetzungen der 66 untersuchten Pt-Pd-In-Katalysatoren.

vorhanden (dieser war die neunte Vertiefung von jeder Seite). Nach Erreichen der Temperatur von 350 °C schaltete man vom Helium- auf einen reinen Wasserstoffstrom um und reduzierte in 2 h die Platin-, Palladium- und Indiumchloride zu den Elementen. Nach der Reduktion kühlte man das Multimikroreaktorsystem – jetzt wieder unter Helium – auf 300 °C ab. Nach Erreichen der gewünschten Arbeitstemperatur wurde das Cyclohexan in den Trägergasstrom eingespeist. Bei unserem Multimikroreaktorsystem mußten diese Abläufe fünfmal wiederholt werden, um alle 66 Katalysatoren zu überprüfen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden weitere Experimente durchgeführt, wobei die Katalysatorkörper auch an anderen Positionen im Multimikroreaktorsystem verwendet und zwei gleichartig hergestellte Katalysatorkombinationen getestet wurden. Bei allen Untersuchungen wurden im Rahmen der Fehlertoleranz (etwa $\pm 15\%$) ähnliche Ergebnisse erhalten.

Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß mit allen Katalysatoren vor dem Testen die gleichen standardisierten Vorbehandlungen (z.B. die Reduktion) vollzogen wurden. So können die Aktivitäten der Katalysatoren untereinander verglichen werden, da sie dieselben Nutzungsdauern aufweisen, und die durch Katalysatordesaktivierungen und -vergiftungen bedingten Erschwernisse werden minimiert. Weiterhin ergab sich auch beim visuellen Prüfen der Katalysatorkörper unmittelbar nach der Reduktion, daß die Metalle gleichmäßig über den Träger verteilt waren.

Beim Screening müssen Benzol sowie Nebenprodukte der Reaktion in einer Mischung aus Cyclohexan, Wasserstoff und Helium eindeutig nachgewiesen werden. Um dies mit der REMPI-Spektroskopie zu ermöglichen, muß eine geeignete Wellenlänge des UV-Lasers gefunden werden, mit der selektiv REMPI-aktive Benzolionen herstellbar sind. Eine derartige Wellenlänge ist 259.6 nm, wie wir bei vorangegangenen Untersuchungen Time-of-flight(TOF)-massenspektrometrisch festgestellt haben.^[13] Bei dieser Wellenlänge regt das erste Photon das Benzolmolekül in den angeregten Zustand P* an [Gl. (1)], und mit dem zweiten Photon wird dieses Intermediat ionisiert [Gl. (2)].



Wir haben den aus dem Reaktor austretenden Gasstrom auch mit TOF-Massenspektrometrie untersucht, wobei wir ebenfalls die Wellenlänge 259.6 nm verwendeten, um herauszufinden, ob außer Benzol noch andere an den Mikroelektroden detektierte Verbindungen derartige Signale ergeben,^[15] doch wurden keine anderen Photoionen nachgewiesen als solche mit der Masse 78. Das bei den Experimenten verwendete Laserlicht wurde durch Frequenzverdopplung des aus einem Farbstofflaser (Laser Analytical Systems, LDL-2051) erhaltenen Lichts mit BBO-I erzeugt. Der Farbstofflaser wurde von einem Excimer-Laser (Lambda Physik, Compex-102) gepumpt. Die Energie des Laserstrahls wurde auf ca. 300 μJ pro Puls während des gesamten Screenings eingestellt.

Das gepulste UV-Laserlicht wurde durch die Fenster des Heizblocks und der Keramikplatte geleitet, wobei es gleichzeitig durch den Abgasstrom aller Mikroreaktoren trat. Auch passierte der Laserstrahl den Raum zwischen dem Keramikdeckel und den in den Boden der Keramikplatte eingearbeiteten Mikroelektroden (Abbildung 1). Die Mikroelektroden waren aus 0.1 mm dickem Stahldraht gefertigt, und ihre Spitzen schlossen dicht mit den Oberflächen der Keramikplatten ab. Dieses Design vereinfacht die Ausrichtung und Kalibrierung der Mikroelektroden bzw. des Laserstrahls beim Wechseln der Katalysatoren und ermöglicht so ein schnelleres und genaueres Screening. Mehrkanalschalter wurden verwendet, um an jede Mikroelektrode 100 V Gleichspannung anzulegen (Stanford Research Systems, PS 350). REMPI-spektroskopische Signale wurden mit einem Digitaloszilloskop (Hewlett-Packard 54540C) detektiert. Das Screening der Katalysatoren im Multimikroreaktorsystem dauerte zwei bis drei Minuten.

In Abbildung 3 sind die von den Benzolionen stammenden oszilloskopisch nachgewiesenen Signale als Spannungen E [mV] als Säulengrafik über den Katalysatoren (insgesamt 66 Zusammensetzungen) aufgetragen. Diese Messungen wurden mit durchschnittlich 10 Laserpulsen erhalten. Die Signal:Rausch-Verhältnisse waren beim gesamten Screening

besser als 20. Man erkennt, daß ausschließlich Palladium- und noch mehr Platin-haltige Katalysatoren aktiv waren. Mit dem reinen Indium-Katalysator entstand aus Cyclohexan kein Benzol. Diese Ergebnisse sind mit den von anderen Arbeitsgruppen beschriebenen in Einklang.^[16, 17]

Wichtig für das Vertrauen in die Verwendbarkeit dieses Systems und des beabsichtigten Katalysatorscreenings ist die Reproduzierbarkeit der Reaktivitätstrends der einzelnen Metalle. Wie in Abbildung 3 gezeigt ist, machten wir auch die bedeutende Entdeckung, daß die ternäre Mischung mit der Zusammensetzung 0.8 % Platin, 0.1 % Palladium und 0.1 % Indium gegenüber allen anderen untersuchten Katalysatoren die beste Aktivität bei der Benzolsynthese aufwies. Diese Ergebnisse belegen, daß das Katalysatorscreening unter Verwendung des Multimikroreaktorsystems und der REMPI-Spektroskopie zur Entdeckung und Optimierung von Heterogenkatalysatoren durchgeführt werden kann.

In Tabelle 1 sind die Zeiten angegeben, die für jeden Arbeitsgang ungefähr benötigt werden (Herstellung, Verarbeitung und Screening der Katalysatorbibliothek). Wie bereits angemerkt wurde, kann dieser Multimikroreaktor 17

Tabelle 1. Zur Herstellung und Weiterverarbeitung sowie zum Screening der Katalysatoren benötigte Zeiten.

Arbeitsgang	t [h]
Bibliotheksherstellung	
Herstellung der Lösungen der Katalysatorvorstufen	0.5
Herstellung Bibliothek aus den Lösungen	0.25
Imprägnieren der Katalysatorträger	24.0
Trocknen	8.0
Calcinieren (inklusive Aufheizen und Abkühlen)	6.0
Gesamtdauer der Katalysatorherstellung	38.0
Screening der Bibliothek (16 Katalysatorkörper pro Cyclus)	
Katalysatorreduktion (inklusive Aufheizen und Abkühlen)	3.5
REMPI-Screening	0.03
Abkühlen und Austauschen der Katalysatorkörper	1.0
Cyclusdauer	4.53
Gesamtzeit (fünffache Dauer eines Cyclus)	60.65 (2.5 d)

Katalysatorkörper aufnehmen. Folglich waren zum kompletten Screening aller 66 Katalysatoren fünf aufeinanderfolgende Durchläufe nötig. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, benötigt man für die Herstellung und das Screening dieser Katalysatorbibliothek etwa zweieinhalb Tage. Obwohl die nun vorliegenden Ergebnisse in bereits wesentlich kürzerer Zeit erhalten wurden als unter Verwendung konventioneller Methoden, mit denen dies Monate dauern könnte, kann unser Verfahren noch weiter verkürzt werden. So könnten etwa der Ausbau der Multimikroreaktoren sowie eine Verringerung der Imprägnier-, Trocknungs-, Calcinierungs- und Reduktionszeiten zu signifikanten Verkürzungen führen. Dies muß aber sorgfältig abgewogen werden, da bereits vernachlässigbar anmutende Modifizierungen bei der Katalysatorpräparation die Eigenschaften der Katalysatoren drastisch verändern können. Die Minimierung der Präparationszeiten für die Katalysatoren kann aber auch unter Verwendung der hier beschriebenen kombinatorischen Strategie untersucht werden.

Eingegangen am 9. November 1998 [Z 12643]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 791–795

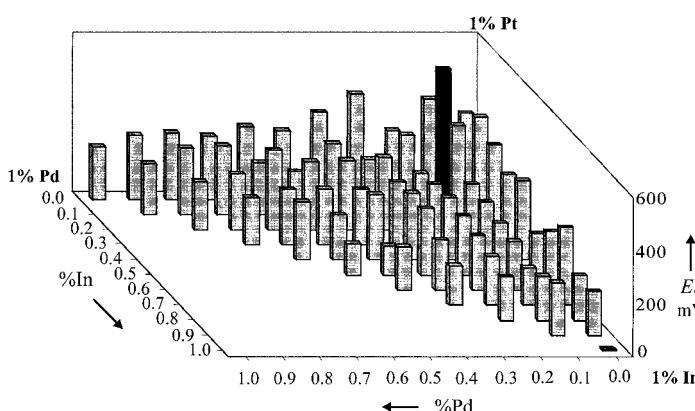


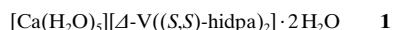
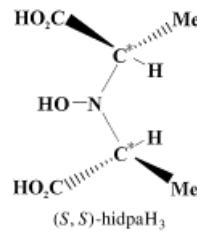
Abbildung 3. Säulendiagramm für die Aktivitäten (angegeben als Potentiale der gemessenen REMPI-Signale), aufgetragen über den Katalysatorzusammensetzungen.

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Hochdurchsatz-Screening • Kombinatorische Chemie • REMPI-Spektroskopie

- [1] National Research Council, *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington, DC, **1992**.
- [2] H. Heinemann, *A Brief History of Industrial Catalysis*, in *Catalysis: Science and Technology* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1981**, Kap. 1.
- [3] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738.
- [4] G. Briceño, H. Chang, X.-D. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273.
- [5] X.-D. Sun, C. Gao, J. Wang, X.-D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3353.
- [6] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944.
- [7] 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.
- [8] E. Reddington, A. Sapienza, E. Guraou, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280, 1735.
- [9] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X.-D. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, 279, 1712.
- [10] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4801.
- [11] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267.
- [12] „A Combinatorial Chemistry Approach to Oxidation Catalyst Discovery and Optimization“: P. Cong, D. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, K. Self, H. Turner, W. H. Weinberg, 2nd Microreaction Technology Conference (New Orleans, LA) **1998**.
- [13] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350.
- [14] R. Srinivasan, I. M. Hsing, P. E. Berger, K. F. Jensen, S. L. Firebaugh, M. A. Schmidt, M. P. Harold, J. J. Lerou, J. F. Ryley, *AIChE J.* **1997**, 43, 3059.
- [15] S. M. Senkan, M. J. Castaldi, *J. Air Waste Mgmt. Assoc.* **1998**, 48, 77.
- [16] K. Ahmed, H. M. Chowdhury, *Chem. Eng. J.* **1992**, 50, 165.
- [17] D. M. Rehbon, V. Haensel, *J. Catal.* **1988**, 111, 397.

biochemische Prozesse zu gewährleisten oder als Mittel zum Schutz gegen Intoxikationen durch zu hohe Metallgehalte. Bemerkenswerte Beispiele für das Akkumulieren von Metallionen liefern drei Spezies von *Amanita*-Pilzen: *A. muscaria*, der Fliegenpilz, *A. regalis* und *A. velatipes*. Diese Spezies reichern Vanadium auf bis zu 400mal größere Konzentrationen an, als sie bei Pflanzen üblich sind. Untersuchungen von Ter Meulen,^[1] Bertrand^[2, 3] und Meisch et al.^[4] ergaben, daß das Akkumulieren von Vanadium durch diese *Amanita*-Spezies unabhängig vom Alter der Pilze ist, nicht vom Vanadiumgehalt des Bodens abhängt und das enthaltene Vanadium im wesentlichen gleichförmig auf den Stiel, die Haut und den Hut verteilt ist.

Bayer und Kneifel^[5] isolierten 1972 eine blaue, Vanadium-haltige Verbindung aus *A.-muscaria*-Pilzen, die aus dem Schwarzwald stammten. Sie nannten die Verbindung Amavadin und zeigten, daß diese aus einem 1:2-Komplex aus Vanadium und dem Pro-Liganden (S,S) -2,2'-(Hydroxylimino)dipropionsäure ((S,S) -hidpaH₃) besteht.^[6] Weitere Untersuchungen^[7-10] führten zur Vermutung, daß das Vanadiumion von Amavadin achtfach koordiniert sein sollte und daß der Komplex eine neuartige Struktur aufweist, aber kein Oxokomplex ist. Wir berichten hier über die röntgenographische Bestimmung der Struktur von Kristallen von Amavadin-Proben, deren Ergebnis diesen Vorschlag bestätigt. Dabei wurde Amavadin einmal als Phosphorsäurederivat^[11] und einmal in Form des Salzes **1** kristallisiert, das Ca²⁺-Gegenionen^[12] enthält.



Durch die Verwendung von Ca²⁺-Ionen als Gegenionen bei der Kristallisation von Amavadin konnten für die Röntgenstrukturanalyse qualitativ gute Kristalle erhalten werden, was sich bereits bei ähnlichen Verbindungen als nützlich erwiesen hat.^[13] Die Struktur von **1** besteht aus [Ca(H₂O)₅]²⁺- und $[\Delta\text{-V}((S,S)\text{-hidpa})_2]^{2-}$ -Ionen, die miteinander zu unendlichen Ketten verbunden sind. Ein Ausschnitt aus einer Kette ist in Abbildung 1 gezeigt. Jedes Anion ist über eine Carboxylatgruppe an jedem (S,S) -hidpa³⁻-Liganden an zwei Ca²⁺-Ionen gebunden. Jedes Ca²⁺-Ion ist annäherungsweise pentagonal-bipyramidal von Sauerstoffatomen umgeben, die Teil von fünf H₂O-Molekülen (O(11), O(12), O(13a, b), O(14), O(15)) sowie von zwei einzähnigen Carboxylatgruppen (O(4), O(9)*) sind. Die Ca(1)-O(9)- und die Ca-O(11)-Bindungen stehen ungefähr *trans* zueinander (167.3(3) $^\circ$), und beide stehen etwa senkrecht auf der „äquatorialen Ebene“, die aus Sauerstoffatomen von zwei der Calcium-gebundenen Wassermoleküle und dem O(4)-Atom der Carboxylatgruppe gebildet wird.^[14] Die Calcium-gebundenen Wassermoleküle befinden sich nahe an Sauerstoffatomen von Carboxylat- und Oxyiminogruppen von vier benachbarten Ketten, wie in Abbildung 2 dargestellt ist. Die sieben Wassermoleküle spielen also für die Struktur von **1** eine bedeutende Rolle.^[14]

Die Struktur des Amavadin-Anions ist ungefähr *C*₂-symmetrisch; dabei schneidet die zweizählige Achse die Norma-

Die Struktur von Amavadin**

Robert E. Berry, Elaine M. Armstrong,
Roy L. Beddoes, David Collison, S. Nigar Ertok,
Madeleine Helliwell und C. David Garner*

Ein faszinierender Aspekt der Bioanorganischen Chemie ist, daß lebende Organismen Metallionen akkumulieren, um z.B. die richtige Metallionenkonzentration für bestimmte

[*] Prof. C. D. Garner, R. E. Berry, Dr. E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, Dr. D. Collison, Dr. M. Helliwell
Department of Chemistry, University of Manchester
Manchester, M13 9PL (Großbritannien)
Fax: (+44) 161-275-4616
E-mail: Dave.Garner@man.ac.uk

Dr. S. N. Ertok
Ege Üniversitesi
Fen Fakültesi Dekanlığı
Kimya Bölümü (Türkei)

[**] R.E.B. wurde durch das EPSRC (Total Technology Award von British Nuclear Fuels) unterstützt. E.M.A. und S.N.E. danken den Universitäten Manchester (Großbritannien) bzw. Ege (Türkei) für Unterstützung und D.C. der Royal Society (University Research Fellowship). Die Autoren danken Dr. E. J. L. McInnes vom EPSRC-Service für die Aufnahme der EPR-Spektren.