

- [22] a) J. S. Kong, S. Venkatraman, K. Furness, S. Nimkar, T. A. Shepherd, Q. M. Wang, J. Aube, R. P. Hanzlik, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 2579; b) T. J. Caulfield, S. Patel, J. M. Salvino, L. Liester, R. Labaudiniere, *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 600; c) C. Walsh, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 871.
- [23] Alle synthetisierten Verbindungen hatten zufriedenstellende analytische und funktionelle Charakteristika.
- [24] J. L. Harris, B. J. Backes, F. Leonetti, S. Mahrus, J. A. Ellman, C. S. Craik, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 7754.
- [25] [http://www.affymetrix.com/products/gc\\_genflex.html](http://www.affymetrix.com/products/gc_genflex.html). Die Sequenzen der Proben auf dem Chip sind von Affymetrix erhältlich.
- [26] Puffer: 100 mM NaOAc, pH 5.5; 100 mM NaCl; 1.0 mM EDTA, 0.01 % Brij-35; 2.0 mM DTT.
- [27] R. J. Riese, P. R. Wolf, D. Bromme, L. R. Natkin, J. A. Villadangos, H. L. Ploegh, H. A. Chapman, *Immunity* **1996**, *4*, 357.
- [28] I. M. Berquin, B. F. Sloane, *Adv. Exp. Med. Biol.* **1996**, *389*, 281.
- [29] M. J. Bossard, T. A. Tomaszek, S. K. Thompson, B. Y. Amegadzie, C. R. Hanning, C. Jones, J. T. Kurdyla, D. E. McNulty, F. H. Drake, M. Gowen, M. A. Levy, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 12517.
- [30] T. R. Shearer, M. Azuma, L. L. David, T. Murachi, *Invest. Ophthalmol. Visual Sci.* **1991**, *32*, 533.
- [31] J. H. McKerrow, E. Sun, P. J. Rosenthal, J. Bouvier, *Annu. Rev. Microbiol.* **1993**, *47*, 821.

ein großer Nachteil für eine effiziente, solar getriebene Wasserentgiftung, denn nur 3 % des Sonnenlichts liegt bei Wellenlängen < 400 nm.

Kürzlich entdeckten wir, dass in Sol-Gel-basiertem TiO<sub>2</sub> eine Reihe von Dotierungssubstanzen, wie Pt, Ir und sogar während der Calcination gebildete Kohlenstoffreste, zu einer photokatalytischen Aktivität mit sichtbarem Licht führen.<sup>[3, 6, 7, 12]</sup> Diese Entdeckungen überzeugten uns, dass es möglicherweise mehr photokatalytisch aktive Materialien als derzeit bekannt gibt. Daher entwickelten wir ein kombinatorisches Hochdurchsatzverfahren, um effektiver nach viel versprechenden Materialien mit neuen Zusammensetzungen zu suchen. In den vergangenen Jahren wurde das enorme Potential kombinatorischer Ansätze und Hochdurchsatzmethoden in der Material- und Katalysatorenentwicklung bereits vielfach aufgezeigt.<sup>[4]</sup> Trotzdem gibt es bis heute nur wenige Beispiele dafür, dass entsprechende Methoden zu neuen, verbesserten Materialien geführt haben.

Das Ziel unserer Arbeit war die Entwicklung eines zuverlässigen Hochdurchsatzverfahrens zur effizienteren Entdeckung neuer Photokatalysatoren, die in der Lage sind, mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 400$  nm) Schadstoffe photokatalytisch abzubauen. Aufgrund der bereits bekannten photokatalytischen Eigenschaften von dotierten Titanoxiden wurden diese als Referenzmaterialien in der Entwicklung des Verfahrens ausgewählt. Über die photokatalytischen Eigenschaften von dotiertem WO<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> mit sichtbarem Licht ist nahezu nichts bekannt. Diese Oxide bilden daher die Basis der Bibliotheken.

Das gewählte Bibliotheks-Design bestand aus 45 transparenten HPLC-Fläschchen (2 mL), die in einem adressierbaren Block in neun Reihen und fünf Spalten angeordnet waren (Abbildung 1, C). Die potentiellen Katalysatoren wurden direkt in den HPLC-Fläschchen mit Hilfe eines Syntheseroboters (Tecan Miniprep 50) synthetisiert. Grund-

## Kombinatorische Entdeckung neuer Photokatalysatoren zur Wasseraufbereitung mit sichtbarem Licht\*\*

Christian Lettmann, Heike Hinrichs und Wilhelm F. Maier\*

Der photokatalysierte Abbau von Schadstoffen in Luft und Wasser gehört zu den vielversprechendsten umweltfreundlichen Verfahren. Die Bestrahlung eines Halbleiteroxids (HLO) mit Licht, dessen Energie gleich oder größer der Bandlückenenergie des HLO ist, führt zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren, welche nachfolgend Redoxreaktionen an der HLO-Oberfläche initiieren. Diese heterogene Photokatalyse stellt eine umweltfreundliche und viel versprechende Methode zur Entgiftung von Wasser und Luft mit Tageslicht dar. Organische Schadstoffe werden zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Mineralsäuren umgewandelt. In neueren Übersichtsartikeln werden die diesem Prozess zu Grunde liegenden Mechanismen sowie der aktuelle Stand der Forschung zusammengefasst.<sup>[1, 2]</sup> Seit vielen Jahren konzentriert sich die Forschung auf TiO<sub>2</sub>, vorzugsweise Anatas, welches photostabil, nicht toxisch, preiswert und aktiv ist. Aufgrund seiner großen Bandlücke von 3.2 eV ist aber UV-Licht ( $\lambda < 400$  nm) zur Erzeugung der Elektronen-Loch-Paare notwendig. Dies ist

[\*] Prof. Dr. W. F. Maier

Technische Chemie  
Universität des Saarlandes  
66123 Saarbrücken (Deutschland)  
Fax: (+49) 681-302-2343  
E-mail: w.f.maier@mx.uni-saarland.de

Dr. C. Lettmann, H. Hinrichs  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Prof. Horst Kisch, Universität Erlangen-Nürnberg, für hilfreiche Diskussionen und wertvolle Hinweise.

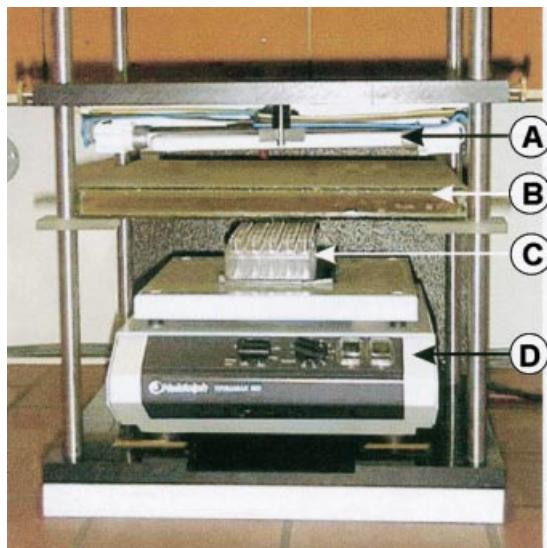
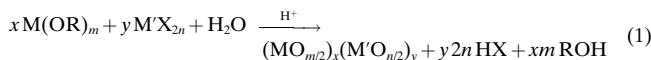


Abbildung 1. Vorderansicht der experimentellen Anordnung für die Bestrahlung der Bibliotheken mit sichtbarem Licht. A) Anordnung der Lampen (Osram Dulux S G23, 11 W); B) Küvette aus Milchglas, gefüllt mit 1 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung; C) Bibliothek, 45 HPLC-Fläschchen, angeordnet in fünf Spalten und neun Reihen; D) Orbitalschüttler (Heidolph Titramax 100).

lage der Synthese bildete ein einfaches Sol-Gel-Verfahren [Gl. (1)], das bereits zu hervorragenden Photokatalysatoren führte.<sup>[3]</sup>



M steht hier für das Metall des Basisoxids (Ti, W, Sn) und M' für das der Dotierungssubstanz. Die Rezepturen wurden für die Robotersynthese optimiert. Während der gesamten Synthesedauer wurde die Bibliothek mit einem Mikrotiterplatten-Orbitalschüttler (Heidolph Titramax 100) geschüttelt (Abbildung 1, D), um eine schnelle und vollständige Vermischung der Reagentien zu sichern. Die Sol-Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bei TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> wurden

Tabelle 1. Calcinierungstemperatur  $T$  der Gele, pipettierte Volumina  $V$  und Konzentrationen  $c$  der Lösungen des jeweiligen HLO-Tetraisopropoxids in Isopropylalkohol.

HLO	$V(iPrOH)$ [ $\mu$ L]	$V(HLO)$ [ $\mu$ L]	$c(HLO)$ [ $mol\text{L}^{-1}$ ]	$V(\text{Dot.})$ [ $\mu$ L]	$V(HCl)$ ( $c = 0.05\text{ N}$ ) [ $\mu$ L]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] ( $c = 12\text{ N}$ )
TiO <sub>2</sub>	251.6	396.9	1.0	79.4	7.8	400
SnO <sub>2</sub>	159.3	396.9	0.282	67.6	5.7	400
WO <sub>3</sub>	600	396.9	0.5	40.4	—	400

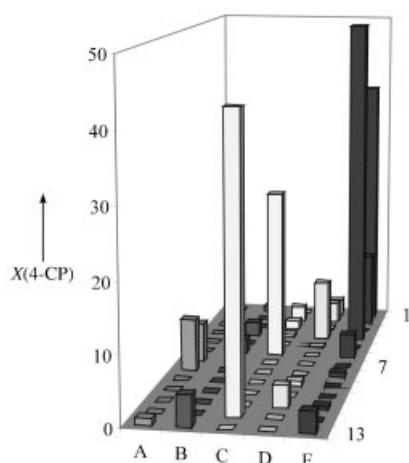
Lösungen des jeweiligen Tetraisopropoxids in Isopropylalkohol als Vorstufen verwendet, bei WO<sub>3</sub> wurde eine von Reisfeld und Mitarbeitern beschriebene Synthesevorschrift in leicht abgewandelter Form eingesetzt.<sup>[5]</sup> Als Vorstufe diente eine wässrige H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Lösung, die unmittelbar zuvor aus einer Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Lösung durch Ionenaustausch an einem sauren Ionenaustauscher (Dowex 50WX8-400) erhalten wurde. In allen Bibliotheken wurden die Basisoxide durch Zugabe von 1 bzw. 3 Mol-% verschiedener Metallsalze (0.05 N Lösungen in Isopropylalkohol) zum Sol dotiert, um so die lichtabsorbierenden Eigenschaften der HLOs zu modifizieren. Um die Gelierung einzuleiten, wurde im Fall von TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> Salzsäure als Katalysator hinzugefügt. Bei der Dotierung mit Pb und Ag wurde Salpetersäure anstelle von Salzsäure verwendet, um die Ausfällung der jeweiligen Metallchloride zu vermeiden. Bei WO<sub>3</sub> wurde keine Säure als Katalysator zugegeben. Diese Art des Dotierens erfordert keine zusätzlichen Präparationsschritte und führt zur Bildung eines Mischoxides, in dem das Dotierungsmittel im Basisoxid homogen verteilt ist.

Nach der Gelierung wurden die Bibliotheken bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Wochen gealtert und danach 3 h bei 400 °C calciniert. Danach befand sich in jedem HPLC-Fläschchen ein dotiertes Oxid, das ohne zusätzliche Aufarbeitungsschritte verwendet wurde. Der photokatalysierte Abbau von 4-Chlorphenol (4CP) wurde als Modellreaktion herangezogen, um die Aktivität der Materialien bezüglich des photokatalysierten Schadstoffabbaus mit sichtbarem Licht zu beurteilen. Dazu wurde in jedes Fläschchen 1 mL einer zuvor mit Luft gesättigten, wässrigen 4CP-Lösung ( $c = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) gegeben. Anschließend wurde die gesamte Bibliothek in einer speziell konstruierten Anordnung mit sichtbarem Licht bestrahlt. Als Lichtquelle

dienten acht konventionelle Fluoreszenzlampen (Osram Dulux SG23, 11 W) (Abbildung 1, A), die überwiegend Licht der Wellenlänge >400 nm emittieren. Zur Gewährleistung einer homogenen Lichtintensitätsverteilung wurden die Lampen symmetrisch nahe beieinander angeordnet. Eine Glasküvette (Höhe ca. 2 cm) aus Milchglas, die ca. 1 cm hoch mit Kaliumchromatlösung ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gefüllt war, diente der Entfernung letzter UV-Lichtspuren (Abbildung 1, B). Darüber hinaus verbessert das Milchglas durch wiederholte Streuung des Lichts die Homogenität der Intensitätsverteilung. Diese Küvette wurde zwischen Lampen und Bibliothek positioniert. Die 5 × 9-Bibliothek wurde in der in Abbildung 1 gezeigten Anordnung 2.5 h beleuchtet. Während des gesamten Experiments wurde die Bibliothek bei maximal möglicher Geschwindigkeit des Orbitalschüttlers geschüttelt. Zur Abtrennung des Katalysators nach der Belichtung wurde die gesamte Bibliothek bei 4000 min<sup>-1</sup> zentrifugiert. Um den 4CP-Umsatz zu bestimmen, wurde die oberhalb des Katalysators befindliche, partikelfreie Lösung mittels eines mit einem Autosampler ausgestatteten HPLC-Gerätes halbautomatisch analysiert.

Die Adsorption von 4CP auf dem porösen Mischoxid war eine potentielle Fehlerquelle. Adsorptionsexperimente mit den aktivsten Proben der Bibliotheken bestätigten, dass der durch Adsorption auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufene Abfall der Konzentration an 4CP unter 5% liegt. Daher wurden ausschließlich Umsätze >5% mit photokatalytischer Aktivität in Verbindung gebracht. Die hier angewandte Methode führt nicht zu einheitlichen Materialien in Bezug auf Teilchengrößenverteilung und Massentransportlimitierung. Die „Gel“-Katalysatoren auf dem Boden der Fläschchen wurden ohne weitere Behandlung so eingesetzt, wie sie nach der Calcinierung vorlagen; einige blieben klar, einige zeigten signifikante Risse, andere waren pulvrig bis feinpulvrig. Daher kann die relative Aktivität der Materialien stark von Zustand des Feststoffes abhängen. Dieser Nachteil erschien uns aber akzeptabel, nachdem gezeigt werden konnte, dass keine „falschen“ Aktivitäten erhalten wurden und dass sowohl klare als auch pulvrig Materialien unter diesen Bedingungen photokatalytisch aktiv waren. Die 4CP-Umsätze des kombinatorischen Ansatzes liefern demzufolge keine quantitativen Aussagen zur relativen Aktivität der Katalysatoren, sondern sollten nur als qualitative Hinweise gewertet werden.

*TiO<sub>2</sub>-Bibliothek:* In Abbildung 2 sind die Ergebnisse aus zwei TiO<sub>2</sub>-Bibliotheken zusammengefasst. Wie erwartet ist das undotierte TiO<sub>2</sub> vollständig inaktiv (Positionen D5 und E10), wodurch die Abwesenheit von UV-Strahlung bestätigt wird. Bei einigen Katalysatoren sind hohe 4CP-Umsätze festzustellen. Unter Vernachlässigung von Umsätzen <5% waren folgende Dotiermaterialien in TiO<sub>2</sub> photokatalytisch aktiv: RhCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] · 6H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, IrCl<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>, TbCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> und PrCl<sub>3</sub>. Die Photosensibilisierung durch RhCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] · 6H<sub>2</sub>O und IrCl<sub>3</sub> wurde bereits beschrieben.<sup>[6]</sup> Die Aktivität dieser Materialien mit sichtbarem Licht wurde durch konventionelle Experimente entdeckt und insbesondere Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] · 6H<sub>2</sub>O-dotiertes TiO<sub>2</sub> ist ausführlich charakterisiert worden.<sup>[7]</sup> Daselbe gilt für die Cr und Co enthaltenden Materialien.<sup>[8, 9]</sup> Die



	A	B	C	D	E
1	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	V(acac) <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	OV(OiPr) <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
2	MnCl <sub>2</sub>	Mn(OAc) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	FeBr <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
3	Ni(OAc) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	CuBr	CuCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	ZnCl <sub>2</sub>	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
4	Zr(OnPr) <sub>4</sub>	NbBr <sub>5</sub>	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub>	RhCl <sub>3</sub>
5	PdCl <sub>2</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	HfCl <sub>4</sub>	undot.	WCl <sub>4</sub>
6	WCl <sub>6</sub>	ReCl <sub>5</sub>	IrCl <sub>3</sub>	AuBr <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
7	PrCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	NdCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	SmCl <sub>3</sub>	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
8	TbCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	DyCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	HoCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	TmCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
9	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	LuCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Ge(OEt) <sub>4</sub>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	SnCl <sub>2</sub>
10	SnCl <sub>4</sub>	Bil <sub>3</sub>	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	undot.
11	BeCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	B(OH) <sub>3</sub>
12	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	Si(OEt) <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	TeCl <sub>4</sub>
13	LiNO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub>	KOAc	Rb(acac)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>

Abbildung 2. 4CP-Umsatz  $X$  der Mischoxide auf TiO<sub>2</sub>-Basis nach 2.5 h Bestrahlung. Jedes Bibliotheksmittel wird durch seine Position in der Bibliothek, die Spalte (A – E) und die Reihe (1 – 13), identifiziert. In der Tabelle sind die Dotierungssalze aufgeführt (1 Mol-% bezogen auf TiO<sub>2</sub>), die den Ansätzen in den entsprechenden Positionen während der Sol-Gel-Synthese zugefügt wurden. Die Bibliotheksmaterialien mit 4CP-Umsätzen > 5 % sind in der Tabelle grau unterlegt. acac = Acetylacetonat.

hervorragende Übereinstimmung unserer kombinatorischen Ergebnisse mit denen der konventionellen Katalysatorenentwicklung bestätigt die Verlässlichkeit und die Reproduzierbarkeit des hier entwickelten Hochdurchsatzverfahrens. Die positiven Effekte von Tb, Mn und Pr als Dotierungssubstanzen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Diese Materialien werden von uns derzeit weiter untersucht. Insbesondere die Aktivität des mit Mn dotierten TiO<sub>2</sub> ist von Interesse, da Mangan preiswert und toxikologisch unbedenklich ist.

**SnO<sub>2</sub>-Bibliothek:** Die Bandlücke von SnO<sub>2</sub> von ca. 3.88 eV entspricht einer Anregungswellenlänge von 326 nm.<sup>[10]</sup> Dies erklärt, warum undotiertes SnO<sub>2</sub> (Position E14) unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht aktiv ist. Die

Dotierung von SnO<sub>2</sub> ändert die Situation drastisch (Abbildung 3): 22 von 71 Bibliothekssubstanzen führen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu 4CP-Umsätzen > 5 %. Wie bereits bei TiO<sub>2</sub> sind die Cr, Mn, Ru, Ir und Pr enthaltenden Oxide aktiv. Im Unterschied zu TiO<sub>2</sub> führen aber auch weitere Dotierungssubstanzen zu einer Aktivität: Übergangsmetalle (Hf, V, Ta, Re, Au), Lanthanoide (Ce, Tb, Ho) und sogar Hauptgruppenelemente (Bi und Ca). Die Ursache für diese bemerkenswerten Aktivitäten ist bisher noch nicht geklärt. Es wird angenommen, dass die Anregung der Dotierungssionen mit sichtbarem Licht zu angeregten Zuständen mit Energieniveaus führt, die ausreichend hoch liegen, um den Transfer eines Elektrons in das Leitungsband von SnO<sub>2</sub> zu ermöglichen. Von keinem dieser Materialien war

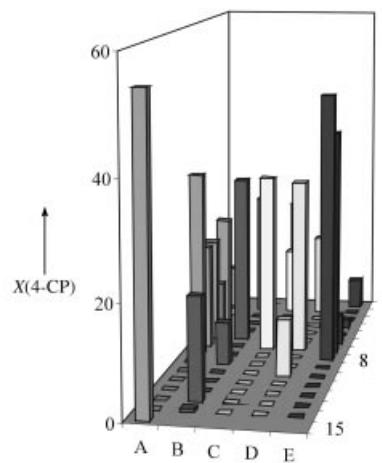


Abbildung 3. 4CP-Umsatz  $X$  der Mischoxide auf SnO<sub>2</sub>-Basis nach 2.5 h Bestrahlung. Jedes Bibliotheksmittel wird durch seine Position in der Bibliothek, die Spalte (A – E) und die Reihe (1 – 15), identifiziert. In der Tabelle sind die Dotierungssalze aufgeführt (3 Mol-% bezogen auf SnO<sub>2</sub>), die den Ansätzen in den entsprechenden Positionen während der Sol-Gel-Synthese zugefügt wurden. Die Bibliotheksmaterialien mit 4CP-Umsätzen > 5 % sind in der Tabelle grau unterlegt.

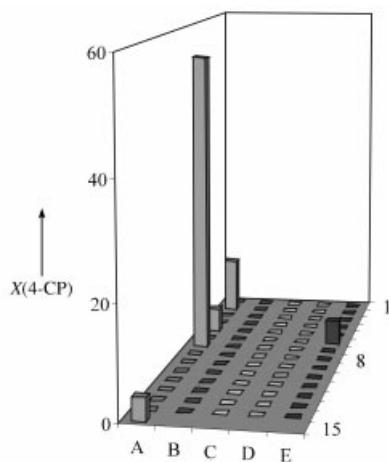
bislang über photokatalytische Aktivitäten mit sichtbarem Licht berichtet worden.

**WO<sub>3</sub>-Bibliothek:** Mit 2.8 eV ist die Bandlückenenergie von WO<sub>3</sub> sehr viel kleiner als die von TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>. Daher reicht bereits Licht der Wellenlänge  $\lambda < 443$  nm zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren aus. Trotzdem sind, wie aus Abbildung 4 hervorgeht, sowohl undotiertes WO<sub>3</sub> (Position E14) als auch die meisten anderen dotierten Materialien nicht aktiv. Dies kann mit einer raschen Rekombination der Elektronen-Loch-Paare und/oder der Schwierigkeit der Reduktion von O<sub>2</sub> begründet werden.<sup>[11]</sup> Nur sehr wenige Dotierungssubstanzen bewirken einen signifikanten 4CP-Umsatz, allen voran Ir, gefolgt von Cr. Beide Materialien

sind bisher noch nicht beschrieben worden und somit Entdeckungen.

Um die photokatalytischen Eigenschaften der neu entdeckten Materialien zu bestätigen, wurden die aktivsten Katalysatoren auch im konventionellen Maßstab untersucht. Die Mischoxide werden im Folgenden gemäß der AM-Notation (AM = amorphe Mischoxide) mit AM-M'<sub>x</sub>M abgekürzt, wobei die molaren Anteile des aktiven Metall- und des Basismetalloxids in % angegeben werden, z. B. steht AM-Ir<sub>1</sub>W für 1 Mol-% Iridiumoxid in 99 Mol-% Wolframoxid. Jeweils 0.7 g der beiden Mischoxide AM-Ir<sub>1</sub>W und AM-Ce<sub>3</sub>Sn wurden über Sol-Gel-Verfahren hergestellt, getrocknet, calciniert und gemahlen. Die feinen Pulver wurden in einem bereits beschriebenen,<sup>[12]</sup> konventionellen Versuchsaufbau getestet. Dazu wurden 30 mg des Sn- bzw. 180 mg des W-Katalysators in 60 mL einer  $2.5 \times 10^{-4}$  M wässrigen 4CP-Lösung suspendiert. Die Suspension wurde in einen Glasreaktor gefüllt, der von einer gekühlten K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung umgeben war, um die geringen UV-Lichtanteile des Lampenlichtes zu entfernen. Die auf 25 °C temperierte Suspension wurde mit sieben Fluoreszenzlampen (Osram Dulux SG23) bestrahlt. Der 4CP-Umsatz wurde durch HPLC-Analyse regelmäßig genommener Proben verfolgt. In Kontrollexperimenten gab das kommerziell erhältliche, undotierte TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) keinen 4CP-Umsatz, was die Abwesenheit von UV-Licht bestätigt. Mit AM-Pt<sub>2</sub>Ti wurde nach 100 min ein 4CP-Umsatz von 30% erzielt. Der 4CP-Umsatz mit AM-Ir<sub>1</sub>W lag bei 8%, der mit AM-Ce<sub>3</sub>Sn bei 12%. Obwohl die Aktivitäten der neu entdeckten, auf SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> basierenden Photokatalysatoren immer noch niedriger sind als die des hinreichend untersuchten AM-Pt<sub>2</sub>Ti, konnte die photokatalytische Aktivität der neuen Materialien mit sichtbarem Licht unter konventionellen Bedingungen bestätigt werden. Sowohl AM-Ir<sub>1</sub>W als auch AM-Ce<sub>3</sub>Sn wurden durch Physisorptionsmessungen, Röntgenbeugung (XRD) und Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) charakterisiert und mit den entsprechenden undotierten, durch dasselbe Sol-Gel-Verfahren erhaltenen Basisoxiden SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> verglichen. Die Argon-Adsorptionsisotherme aller vier Oxide ist typisch für mesoporöse Materialien (die Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Oberflächen betragen für dotiertes/nichtdotiertes SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> 112/120 bzw. 12/10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Während beide Zinnoxide röntgenamorph sind, geben dotiertes und undotiertes Wolframoxid identische Reflexe, die auf kleine WO<sub>3</sub>-Kristallite zurückzuführen sind. Die HR-TEM-Befunde bestätigen die XRD-Ergebnisse: Während in beiden Zinnoxiden lediglich 5 nm große, in einer amorphen Matrix eingebettete kristalline Bereiche vorliegen, sind solche kristallinen Bereiche in beiden Wolframoxiden größer (ca. 10 nm) und weitaus zahlreicher. Sowohl bei SnO<sub>2</sub> als auch bei WO<sub>3</sub> ist die Mikrostruktur der jeweils dotierten und undotierten Materialien identisch. Dies lässt den Schluss zu, dass die aus der Dotierung resultierende photokatalytische Aktivität auf eine Änderung der elektronischen Struktur der Basisoxide zurückzuführen ist.

Das hier vorgestellte Hochdurchsatzverfahren ist ein kostengünstiges, einfach zu handhabendes und vielseitiges Werkzeug zur Entdeckung von Photokatalysatoren. Die Verlässlichkeit der Methode wurde durch die hervorragende Über-



	A	B	C	D	E
1	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>4</sub>	V(acac) <sub>3</sub>	OV(acac) <sub>2</sub>	OV(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>
2	CrCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub>	Mn(OAc) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	FeBr <sub>2</sub>
3	FeCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Ni(OAc) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	CuBr	CuCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
4	ZnCl <sub>2</sub>	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zr(OnPr) <sub>4</sub>	NbBr <sub>5</sub>	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
5	RuCl <sub>3</sub>	RhCl <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O
6	HfCl <sub>4</sub>	Ta(OEt) <sub>4</sub>	WCl <sub>4</sub>	WCl <sub>6</sub>	ReCl <sub>5</sub>
7	IrCl <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O	AuBr <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PrCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
8	NdCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	SmCl <sub>3</sub>	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TbCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
9	DyCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	HoCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	TmCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
10	LuCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	BeCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
11	B(OH) <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Si(OEt) <sub>4</sub>
12	Ge(OEt) <sub>4</sub>	SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	PbClO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	SbCl <sub>3</sub>
13	SbCl <sub>5</sub>	Bil <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	TeCl <sub>4</sub>	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O
14	LiNO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub>	KOAc	Rb(acac)	undot.
15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>				

Abbildung 4. 4CP-Umsatz X der Mischoxide auf WO<sub>3</sub>-Basis nach 2.5 h Bestrahlung. Jedes Bibliotheksmittel wird durch seine Position in der Bibliothek, die Spalte (A–E) und die Reihe (1–15), identifiziert. In der Tabelle sind die Dotierungssalze aufgeführt (1 Mol-% bezogen auf WO<sub>3</sub>), die den Ansätzen in den entsprechenden Positionen während der Sol-Gel-Synthese zugefügt wurden. Die Bibliotheksmaterialien mit 4CP-Umsätzen > 5% sind in der Tabelle grau unterlegt.

einstimmung der Ergebnisse aus konventionellen Versuchen und aus dem Hochdurchsatzverfahren bewiesen. Verschiedene neue, mit sichtbarem Licht aktive Photokatalysatoren auf der Basis von dotiertem TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> wurden entdeckt. In ausgesuchten Materialien wurde die Aktivität in konventionellen Versuchen bestätigt. Wie die vorliegende Studie zeigt, können Katalysatoren, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht aktiv sind, durch den pragmatischen Einsatz von Hochdurchsatzverfahren entdeckt werden.

Die Effizienz eines Photokatalysators ist nicht nur von seinen intrinsischen elektronischen Eigenschaften abhängig. Physikochemische Eigenschaften wie die spezifische Oberfläche, die Geschwindigkeit der Adsorption von Schadstoffen und Sauerstoff, die Konzentration der Oberflächen-Hydroxygruppen, die Geschwindigkeit der Rekombination der Elektronen-Loch-Paare, die Kristallinität etc. sind ebenfalls von großer Bedeutung. Die Komplexität des Ursprungs effektiver photokatalytischer Aktivität in Verbindung mit unseren mangelnden Kenntnissen über die vielschichtigen Auswirkungen von Dotierungen in Oxiden unterstreicht die Schwierigkeit bei der Vorhersage der Zusammensetzung der aktivsten Katalysatoren. Der Erfolg dieser einfachen Studie macht deutlich, dass es vermutlich viele weitere photokatalytisch aktive Materialien gibt, nur existierte in der Vergangenheit keine effektive Strategie, um sie aufzufinden.

Eingegangen am 22. Februar 2001 [Z16667]

- [1] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *108*, 1–35.
- [2] D. Bahnemann in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part L (Hrsg.: P. Boule), Springer, Berlin, **1999**, S. 285–351.
- [3] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 379–384.
- [4] 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*, 2494–2532.
- [5] R. Reisfeld, M. Zayat, H. Minti, A. Zastrow, *Sol. Energy Mater.* **1998**, *54*, 109–120.
- [6] H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3201–3203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3034–3036.
- [7] L. Zang, C. Lange, I. Abraham, S. Storck, W. F. Maier, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10765–10771.
- [8] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi, M. Anpo, *J. Synchrotron Rad.* **1999**, *6*, 451–452.
- [9] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224*, 202–204.
- [10] H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge, S. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4585–4587.
- [11] A. Sclafani, L. Palmisano, G. Marci, A. M. Venezia, *Sol. Energy Mater.* **1998**, *51*, 203–219.
- [12] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, *Appl. Catal. B*, im Druck.

## Hapten-funktionalisierte DNA-Streptavidin-Nanoringe als supramolekulare Reagentien für einen kompetitiven Immuno-PCR-Nachweis\*\*

Christof M. Niemeyer,\* Ron Wacker und Michael Adler

Der selbstorganisierte Aufbau von Struktur- und Funktionselementen aus kleinen Bausteinen ist ein wichtiges Ziel der molekularen Nanotechnologie.<sup>[1]</sup> DNA ist in dieser Hinsicht ein viel versprechender Werkstoff und wurde bereits eingesetzt, um Nanometer-dimensionierte Gerüstmoleküle und Oberflächen-Architekturen aufzubauen,<sup>[2]</sup> Proteine<sup>[3]</sup> oder Nanocluster<sup>[4]</sup> selektiv zu positionieren oder mechanische Funktionseinheiten zu konstruieren.<sup>[2]</sup> Wir haben kürzlich über nanostrukturierte, oligomere Konjugate **3** berichtet, die durch Selbstorganisation aus bisbiotinylierter DNA **1** und dem Biotin-Bindungsprotein Streptavidin (STV) **2** entstehen (Schema 1). Die Oligomeren **3**, in denen Streptavidin trotz seiner vier Bindungstellen für Biotin hauptsächlich als zwei- und dreiwertiges Bindeglied zwischen Doppelstrang-DNA(dsDNA)-Fragmenten vorliegt, lassen sich wegen ihrer verbleibenden Biotin-Bindungskapazität als Reagenzien in der Immuno-PCR (IPCR; PCR = Polymerasekettenreaktion) einsetzen,<sup>[5]</sup> einer hochsensitiven Spurenanalyse für Proteine und andere Antigene.<sup>[6]</sup> Aus den Oligomeren **3** lassen sich durch thermische Behandlung wohldefinierte supramolekulare Nanoringe **4** herstellen, die noch zwei freie Biotin-Bindungsstellen aufweisen.<sup>[7]</sup> Wir berichten hier über die Funktionalisierung von **4** mit biotinylierten Hapteten und über den Einsatz der Konjugate **5** als Reagenzien in einem neuartigen kompetitiven Immuno-PCR(cIPCR)-Nachweis für die ultrasensitive Detektion niedermolekularer Substanzen.

Zum spezifischen Nachweis niedermolekularer Analyte, wie Hormone, Toxine, Pestizide und andere Wirkstoffe, werden neben Methoden die auf Chromatographie, Massenspektrometrie und Biosensoren beruhen, insbesondere Antikörper-basierte Techniken wie der Radioimmunoassay (RIA) oder der competition enzyme-linked immunosorbent assay (cELISA) eingesetzt.<sup>[8]</sup> Ein kompetitiver Nachweis ist erforderlich, da niedermolekulare Analyte aus sterischen Gründen nur an einen einzelnen Antikörper binden. So wird im cELISA ein Konjugat aus dem nachzuweisenden Hapten und einem signalerzeugenden Enzym verwendet, das mit dem Analyten um Bindungsstellen auf einer Oberfläche konkurriert.<sup>[8d]</sup> Vor dem Hintergrund unserer Erfahrungen zur ultrasensitiven Proteindetektion mittels IPCR<sup>[5]</sup> wollten wir prüfen, ob diese auf der PCR-Vervielfältigung einer Marker-

[\*] Priv.-Doz. Dr. C. M. Niemeyer, Dipl.-Biol. R. Wacker, Dr. M. Adler  
Universität Bremen, FB2-UFT  
Biotechnologie und Molekulare Genetik  
Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)  
Fax: (+49) 421-218-7578  
E-mail: cmn@uni-bremen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. Lifeng Chi und Song Gao für die kraftmikroskopischen Analysen sowie Prof. Dietmar Blohm für zahlreiche Diskussionen und seine großzügige Unterstützung.