

- 1997, 62, 8264–8267; L. A. Bromley, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 139–156.
- [5] Für eine *threo*-selektive intermolekulare Pinakolkupplung planarchiraler $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von Benzaldehyden und Benzaldiminen siehe: N. Taniguchi, N. Kaneta, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6088–6089; N. Taniguchi, M. Uemura, *Synlett* **1997**, 51–53.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-113 704 (**2**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) und CCDC-113 705 (**9**, $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{NPh}$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] Die diastereomere (*R,R*)-Verbindung **3** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) wurde durch eine asymmetrische Dihydroxylierung und nachfolgende intramolekulare Biarylkupplung von *trans*-2,2'-Dibromstilben hergestellt (86% ee): T. R. Kelly, Q. Lin, V. Bhushan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 161–164.
- [8] a) D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7283–7284; b) T. Naito, K. Tajiri, T. Harimoto, I. Ninomiya, T. Kiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2205–2206; c) T. Kiguchi, K. Tajiri, I. Ninomiya, T. Naito, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 253–256; d) J. L. Chiara, W. Cabri, S. Hanessian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1125–1128; e) J. P. Guidot, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6671–6672.
- [9] K. Ohmori, M. Kitamura, K. Suzuki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1304–1307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1226–1229.
- [10] Der Diiminokomplex **8** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{NPh}$) wurde aus **1** und Anilin erhalten.

Prägungsbeschichtung: eine neue Synthese selektiv funktionalisierter, geordneter mesoporöser Sorbentien**

Sheng Dai,* Mark C. Burleigh, Yongsoon Shin, Charles C. Morrow, Craig E. Barnes und Ziling Xue

Professor T. F. Williams gewidmet

Die Polymerisation von Metallalkoxiden in Gegenwart molekularer Anordnungen von Tensidmolekülen oder ähnlichen Substanzen als Strukturdirektoren hat zu mehreren neuartigen Klassen von mesoporösen und makroporösen anorganischen Materialien mit ungewöhnlich großen spezifischen Oberflächen und geordneten Mesostrukturen ge-

führt.^[1–4] Diese Materialien haben schon viele Anwendungen als Katalysatorträger und als chromatographische Trennstoffe gefunden.^[4] Kürzlich haben Feng et. al.^[5] sowie Mercier und Pinnavaia^[6] neue effiziente mesoporöse Sorbentien für die Entfernung von toxischen Metallionen auf der Basis mesoporöser Materialien als Träger entwickelt. Ihre Methode besteht im wesentlichen darin, die Oberfläche des hexagonal gepackten mesoporösen Siliciumdioxids mit funktionellen organischen Gruppen auszustatten, um so dessen Affinität für die zu sorbierenden Metallionen zu erhöhen. Diese neuen Sorbentien zeichnen sich durch hohe Kapazität und schnelle Sorption auf.^[5–7] Die Selektivität dieser Materialien basiert ausschließlich auf der Affinität ihrer auf die Oberfläche aufgetragenen funktionellen Liganden für ein spezifisches Metallion; stereochemische Beziehungen zwischen den Liganden und den Metallionen werden nicht berücksichtigt. Die stereochemische Anordnung der Liganden spielt aber im Hinblick auf das Metallion eine entscheidende Rolle bei der molekularen Erkennung^[8] und der Bildung von Donorbindungen zwischen den toxischen Metallionen und den koordinierenden Liganden.^[5]

Wir sind an der Entwicklung von Sorbentien interessiert, die durch Sol-Gel-Technik hergestellt werden und deren Eigenschaften auf der Methode der molekularen Prägung beruhen.^[9] Hier beschreiben wir eine Synthesestrategie für beschichtete, funktionalisierte geordnete mesoporöse Sorbentien, die wir durch molekulare Prägung erhalten haben. Diese Beschichtungsmethode erlaubt eine genaue Kontrolle der stereochemischen Anordnung der Liganden an der Oberfläche der Mesoporen, so daß die Bindung des Metallions optimal ist.

Auf dem Templatansatz beruhende Prägungsmethoden wurden auf vernetzte Polymere und auch auf Kieselgele angewendet, um polymere Trägermaterialien zu erhalten, die organisierte Festkörperstrukturen aufweisen.^[10–12] Die Prägung umfaßt im allgemeinen drei Stufen:

- 1) Die Wahl eines Zielmoleküls als Templat,
- 2) Einbau des Templats in ein starres, festes Netzwerk durch Copolymerisation,
- 3) Entfernung des Templats, das dann Hohlräume mit einer vorbestimmten Zahl und Anordnung von Liganden hinterläßt, die später das Templat oder ein anderes Zielmolekül „wiedererkennen“ oder selektiv binden können.

Auf diese Weise geprägte Materialien weisen sowohl die Bindungsfähigkeit der für ein Zielmolekül spezifisch ausgewählten funktionellen Gruppen oder Liganden auf als auch die Gestalt und die Größe der Hohlräume, die mit einem Templat in eine steife Polymermatrix geprägt wurden. Solche geprägten organischen Polymere wurden verwendet, um Racemate^[10] oder Mischungen von Metallionen aufzutrennen.^[10–12] Ein wesentlicher Nachteil dieser molekularen Prägungsmethode ist, daß die Kinetik der Sorptions/Desorptionsprozesse ungünstig ist, da das Templat und die Liganden vollständig in den Polymermatrizes eingebettet sind, so daß der Massentransfer über unpolare mikroporöse Kanäle ablaufen muß.^[10] Außerdem wurden alle bisherigen Untersuchungen zur molekularen Prägung mit ungeordneten Polymeren oder amorphen Sol-Gel-Matrizes^[10] durchgeführt; die Inhomogenität der durch molekulare Prägung erzeugten

[*] Dr. S. Dai, M. C. Burleigh, Y. Shin, C. C. Morrow
Chemical Technology Division, Oak Ridge National Laboratory
P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6181 (USA)
Fax: (+1) 423-574-6843
E-mail: dais@ornl.gov
Prof. C. E. Barnes, Prof. Z. Xue
Department of Chemistry, University of Tennessee
Knoxville, TN 37996-1600 (USA)

[**] Die Autoren danken Suree Saengkerdsurb für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren und Dr. Said D. Waczada für hilfreiche Diskussionen. Unterstützt wurde diese Arbeit von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy (Vertrag Nr. DE-AC05-96OR22464 mit der Lockheed Martin Energy Research Corp.) und dem Environmental Management Science Program (EMSP), U.S. Department of Energy (Vertrag Nr. DE-FG07-97ER14817 zwischen der University of Tennessee und dem Oak Ridge National Laboratory).

Hohlräume verringert die Selektivität der fertigen geprägten Materialien.

In dieser Arbeit werden diese Probleme der molekularen Prägung mit der Einführung der Oberflächenprägung^[12] von geordneten mesoporösen Materialien angegangen. Die funktionellen Gruppen werden auf der Porenoberfläche von mesoporösem Siliciumdioxid durch Prägungsbeschichtung eingeführt. Der Kernpunkt der hier angewendeten Strategie ist, daß die Oberfläche der Mesoporen mit Komplexen aus Liganden und den Metallionen beschichtet wird, nicht nur mit den freien Liganden. Durch die Entfernung der Metallionen werden auf der Oberfläche der Mesoporen die Abdrücke der Liganden der als Template wirkenden Metallionen erzeugt. Diese Art der Organisation spiegelt sowohl die Größe als auch die stereochemischen Charakteristika des Templations wider; sie sollte dazu führen, daß das Ion erkannt und aus Ionenmischungen selektiv wiedergebunden wird. Wir fanden, daß solche funktionalisierten geordneten mesoporösen Materialien wesentlich höhere Selektivitäten bei der Ionenbindung zeigen als Sorbentien, die mit konventionellen Beschichtungsmethoden hergestellt wurden. Der Erfolg unseres Ansatzes beruht auf den einzigartigen Voraussetzungen, die die geordnete, hexagonal gepackte Mesoporenoberfläche bietet, um die Oberflächenprägung durchzuführen. Diese vorteilhaften Eigenschaften umfassen:

- 1) Kreisförmig gekrümmte, sehr starre Porenoberflächen mit optimalen Porendurchmessern (20–100 Å), die mit den stereochemischen Anforderungen übereinstimmen, die die Oberflächenprägung von vier- bis sechsfach koordinierten Metallionen erfordert.
- 2) Eine sehr einheitliche Porenweitenverteilung, die die Erzeugung einheitlicher Abdrücke erlaubt und die Auswahl an Koordinationsumgebungen und die Zahl möglicher unterschiedlicher Komplexe einschränkt.^[10]

Die von uns verwendeten mesoporösen geordneten Siliciumdioxidwirts wurden über einen Syntheseweg hergestellt, der auf der Ladungsübereinstimmung zwischen Tensiden und anorganischen Siliciumdioxid-Vorstufen beruht.^[1–3] So hergestellte calcinierte, geordnete mesoporöse Siliciumdioxidproben haben spezifische Oberflächen von mehr als 1000 m² g^{−1}, Mesoporenvolumina von 0.98 cm³ g^{−1} und mittlere Porendurchmesser von ca. 25 Å. Sowohl Pulverröntgenbeugungs- als auch Kleinwinkel-Röntgenstreuungsspektren^[13] weisen einen Peak bei $2\theta \approx 2^\circ$ auf, was mit der durch die Barrett-Joyner-Halenda-Methode bestimmten Porengröße übereinstimmt.^[14]

Um die Möglichkeiten dieser Prägunsmethode zu demonstrieren, wurden Cu²⁺-selektive, geordnete mesoporöse Sorbentien ausgewählt, an denen die grundlegenden Prinzipien des Konzepts vorgestellt werden sollen und an denen auch gezeigt werden soll, wie leicht solche geprägten Sorbentien hergestellt werden können. Außerdem gibt es bereits zahlreiche Veröffentlichungen^[11, 15] über geprägte Polymere für die Abtrennung von Kupfer. Ein kritischer Vergleich der Bindungseigenschaften unserer Sorbentien mit geprägten organischen polymeren Matrices zeigt die Vorteile unserer prägnungsbeschichteten mesoporösen Sorbentien (siehe unten). Um die Selektivität unserer neuen Sorbentien zu überprüfen, unternahmen wir Konkurrenzexperimente zur Ionenbindung aus wäßrigen Cu²⁺/Zn²⁺-Mischungen. Dieses

System bietet einen der anspruchsvollsten Tests für Ionenbindungsselektivität, weil beide Ionen gleiche Ladungen und ähnliche Größen haben und auch beide hohe Affinitäten zu Aminliganden aufweisen.

Die beiden in dieser Untersuchung zur Prägung verwendeten Komplexvorstufen sind [Cu(apts)_xSolv_{6-x}]²⁺ und [Cu(aaps)₂Solv₂]²⁺ ($x = 3-5$; Solv = H₂O oder MeOH; apts = H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃; aaps = H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃), die nach Literaturangaben hergestellt wurden.^[16] Nach Kraftfeldrechnungen^[17] liegen die Abmessungen der wahrscheinlichsten Konformationen dieser beiden Komplexe im Bereich von 16–25 Å und passen somit ideal in die mesoporösen Substrate mit ihren Porendurchmessern von 25 Å. Die Oberflächenprägung des Trägers wurde durchgeführt, indem stöchiometrische Mengen eines prägnenden Moleküls mit dem mesoporösen Siliciumdioxid in MeOH- oder H₂O-Lösung gemischt wurden.^[18] Abbildung 1

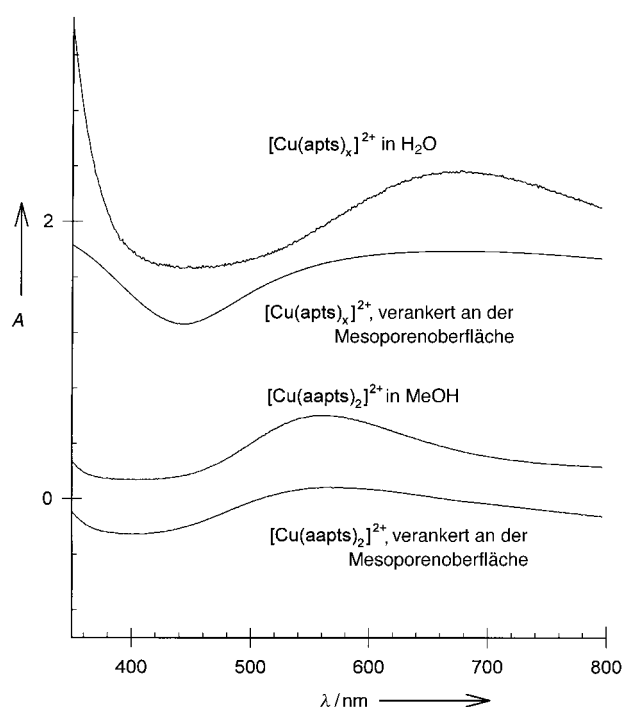


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren von [Cu(apts)_x]²⁺ und [Cu(aaps)₂]²⁺ in Methanol bzw. in H₂O sowie von beiden Komplexen, verankert an der Mesoporenoberfläche.

zeigt die UV/Vis-Spektren der beiden prägnenden Moleküle in MeOH- oder H₂O-Lösung sowie die entsprechenden, in diffuser Reflexion aufgenommenen Spektren von gewaschenem und getrocknetem prägnungsbeschichtetem mesoporösem Siliciumdioxid. Die gute Übereinstimmung zwischen dem Spektrum von [Cu(aaps)₂Solv₂]²⁺ und dem von [Cu(s-aaps)₂Solv₂]²⁺ (s-aaps = auf der Oberfläche verankerter aaps-Ligand) deutet darauf hin, daß die stereochemische Umgebung des Kupferzentrums in beiden Fällen ähnlich ist und daß der Komplex auf der Oberfläche der Mesoporen verankert ist.

Die Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum von [Cu(s-apts)_xSolv_{6-x}]²⁺ (s-apts = auf der Oberfläche verankerter apts-Ligand) ist breiter als die der Vorstufe in Lösung. Nach der Regel der mittleren Umgebung^[19] deutet dies darauf hin, daß die Verteilung unterschiedlicher Kupferkomplexe in der

festen Phase breiter ist als in der Lösung. Die Positionen der elektronischen Übergänge stimmen bei allen Komplexen gut mit denen der Modellkomplexe $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Solv}_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NR})_x\text{Solv}_{6-x}]^{2+}$ überein (en = Ethylendiamin).^[20] Kontrollproben wurden unter identischen Bedingungen hergestellt, nur wurden den Beschichtungslösungen keine Templationen (Cu^{2+}) hinzugefügt. Unterhalb von $\text{pH}=3$ liegen Amine protoniert vor und können infolgedessen keine Metallionen mehr koordinieren. Dies bietet einen einfachen und effizienten Weg, um die Cu^{2+} -Template aus den geprägten mesoporösen Sorbentien zu entfernen: Die templatfreien geprägten Sorbentien lassen sich leicht durch zwanzigminütiges Einlegen des Cu^{2+} -haltigen, beschichteten mesoporösen Siliciumdioxids in 1M Salpetersäure erhalten. Die Kontrollproben wurden ebenso behandelt, um sicherzustellen, daß beide Arten von Sorbentien identische Behandlungen ihrer Oberflächen erfahren. Sowohl prägnungsbeschichtete als auch auf konventionelle Weise beschichtete Sorbentien wurden dann auf $\text{pH}=7$ gebracht und in einem Vakuumtrockenschrank 6 h bei 50°C getrocknet, bevor die Adsorptionstests durchgeführt wurden. Eine schematische Darstellung unseres Prägnungsbeschichtungsprozesses ist in Abbildung 2 A gezeigt; der Unterschied zwischen unseren prägnungsbeschichteten und den auf konventionelle Weise beschichteten mesoporösen Sorbentien in den sich ergebenden Hohlraumstrukturen ist in Abbildung 2 B dargestellt.

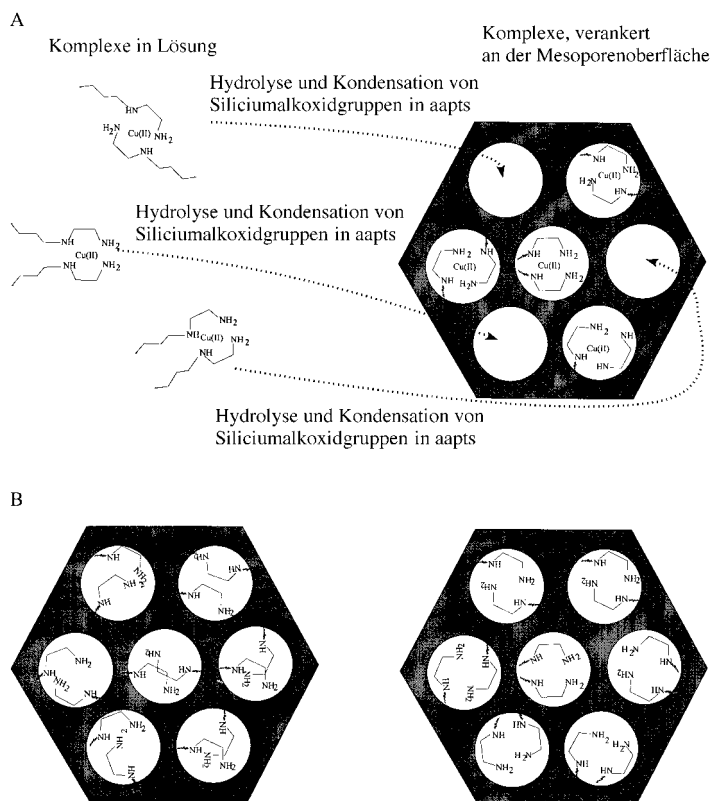


Abbildung 2. A) Schematische Darstellung des Prozesses der Prägnungsbeschichtung: Zuerst Einführung von Komplexen zwischen zu sorbierenden Metallionen und bifunktionellen Liganden, dann Hydrolyse der Siloxangruppen der bifunktionellen Liganden, so daß die Komplexe schließlich kovalent an der Mesoporenoberfläche verankert werden. B) Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen den Hohlräumen, die durch konventionelle Beschichtung (links) und durch Prägnungsbeschichtung erhalten werden (rechts).

Die ^{29}Si -Festkörper-MAS-NMR-Spektren der durch Prägnungsbeschichtung erhaltenen Sorbentien und der Kontrollproben enthalten je zwei Gruppen von Signalen. Die Peaks bei $\delta = -65$ werden den Siliciumatomen zugeordnet, die an der Oberfläche befindliche Aminogruppen tragen, während die Peaks bei $\delta = -110$ von Siliciumatomen des ursprünglichen Trägermaterials stammen.^[9, 10, 21] Auf der Basis des Intensitätsverhältnisses dieser beiden Signalgruppen lassen sich die Beladungen mit apts und aapts zu 0.92 bzw. 0.40 mmol g^{-1} abschätzen. Diese Schätzwerte stimmen mit den Ergebnissen der ICP-AE-Elementaranalyse an Lösungen überein, die durch HF-Aufschluß der beschichteten Sorbentien erhalten wurden (ICP = induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma, AE = Atomemission). Die prägnungsbeschichteten und die zur Kontrolle hergestellten mesoporösen Sorbentien weisen ähnliche Ligandbeladungen auf.

Tabelle 1 faßt die gemessenen Adsorptionskapazitäten der prägnungs- und der konventionell beschichteten mesoporösen

Tabelle 1. Kapazitäten der prägnungsbeschichteten und der auf konventionelle Weise beschichteten mesoporösen Sorbentien bezüglich der Aufnahme von Cu^{2+} bei verschiedenen Cu^{2+} -Konzentrationen und $\text{pH}=5.0$ (Essigsäure/Acetat-Puffer).^[a]

Sorbens	Lösung	% Cu ads.	K_d von Cu^{2+}	Cu-Kapazität [mmol g ⁻¹]
ungeprägtes apts ^[d]	0.001M Cu	98.2	5300	0.098
geprägtes apts ^[e]	0.001M Cu	99.6	26000	0.1
ungeprägtes aapts	0.001M Cu	98.5	6800	0.099
geprägtes aapts	0.001M Cu	99.7	39000	0.1
ungeprägtes aapts	0.0001M Cu	99.2	14000	0.0099
geprägtes aapts	0.0001M Cu	100 ^[b]	—	—

[a] Bei allen Experimenten wurden 0.1 g der jeweiligen Probe in verschlossenen Plastikfläschchen zu 10 mL der Pufferlösung gegeben. Diese Mischungen wurden bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Die Aufnahme von Cu^{2+} durch die Sorbentien wurde mit einem Perkin-Elmer-Plasma-400-ICP/AE-Spektrophotometer bestimmt. [b] In der Lösung wurden nach der Behandlung keine Kupferionen mehr nachgewiesen. [c] $K_d = \{(C_i - C_f) / C_f\} \times [\text{Lösungsvolumen [mL]}] / [\text{Gelmasse [g]}]$; C_i und C_f sind die Konzentrationen vor und nach der Behandlung. [d] Ungeprägtes apts = mit der konventionellen Methode beschichtetes Sorbens. [e] Geprägtes apts = mit der Methode der molekularen Prägnung beschichtete Oberfläche.

Sorbentien für Cu^{2+} zusammen. Die beiden prägnungsbeschichteten Sorbentien weisen deutlich höhere Kapazitäten für Cu^{2+} auf als die entsprechenden Kontrollproben. Diese Kapazitäten ändern sich auch nach wiederholten Beladungs- und Elutionszyklen nicht. Wegen dieser Eigenschaften sind diese Sorbentien für viele Trennungsanwendungen, die wiederverwertbare Festphasen erfordern, bestens geeignet.

Die Selektivitäten der Sorbentien wurden an wäßrigen, Zink- und Kupfer-haltigen Lösungen untersucht. Wird ein Sorbens gleichzeitig mehreren verschiedenen Metallionen ausgesetzt, so erfolgt vorzugsweise die Bindung der Ionen mit den höchsten Bindungsaffinitäten. Der Selektivitätskoeffizient k für die Bindung eines bestimmten Metallions in Gegenwart einer konkurrierenden Spezies kann aus Gleichgewichtsbindungsdaten^[11, 22] gemäß Gleichung (2) erhalten werden, wobei K_d der Verteilungskoeffizient ist. Der Vergleich der k -Werte der prägnungsbeschichteten Sorbentien mit

Tabelle 2. Konkurrenzexperimente zur Beladung von Kupfer-geprägten mesoporösen Sorbentien und den zur Kontrolle hergestellten Blindproben mit Cu^{2+} (M_1) und mit Zn^{2+} (M_2) bei einem pH-Wert von 5.0 (Essigsäure/Acetat-Puffer).

Sorbens	Konz. der Lösungen ^[a]		% Cu ads.	% Zn ads.	$K_d(\text{Cu})$	$K_d(\text{Zn})$	k	k'
	Cu [mol L^{-1}]	Zn [mol L^{-1}]						
ungeprägtes apts	0.001	0.01	35.4	63.3	55	170	0.3	–
geprägtes apts	0.001	0.01	53.2	68	110	210	0.51	1.7
ungeprägtes aapts	0.001	0.001	98.5	96.6	6500	2900	2.3	–
geprägtes aapts	0.001	0.001	99.8	82.9	44000	480	91	40
ungeprägtes aapts	0.001	0.005	98.5	70	6500	230	28	–
geprägtes aapts	0.001	0.005	99.6	52.6	24000	110	220	7.7

[a] Anfangskonzentrationen der Lösungen.

denen der Kontrollproben ermöglicht eine Abschätzung der Auswirkung der Prägung auf die Selektivität. Nach Kuchen und Schram^[11] kann ein relativer Selektivitätskoeffizient k' [Gl. (3)] definiert werden.

$$M_1(\text{Lösung}) + M_2(\text{Sorbens}) \rightleftharpoons M_2(\text{Lösung}) + M_1(\text{Sorbens}) \quad (1)$$

$$k = \frac{[M_2]_{\text{Lösung}} [M_1]_{\text{Sorbens}}}{[M_1]_{\text{Lösung}} [M_2]_{\text{Sorbens}}} = K_d(\text{Cu})/K_d(\text{Zn}) \quad (2)$$

$$k' = k_{\text{prägungsbeschichtet}}/k_{\text{Kontrollprobe}} \quad (3)$$

Tabelle 2 faßt die bei den Selektivitätsuntersuchungen erhaltenen K_d - und k' -Werte für Zink und Kupfer zusammen. Ein Vergleich der K_d -Werte der Cu^{2+} -geprägten und der zur Kontrolle hergestellten Probe ergibt im Falle des aapts-Liganden einen sechsfachen Anstieg des K_d -Wertes für Cu^{2+} , während K_d für Zn^{2+} um denselben Wert abnimmt. Der k' -Wert ist bei allen prägungsbeschichteten Sorbentien größer als 1. Ein k' -Wert von 40, wie er für das aapts-prägungsbeschichtete Sorbens erhalten wird, ist unseres Wissens gegenwärtig der höchste beobachtete Wert für die molekulare Prägung von Metallionen unter ähnlichen Bedingungen.^[11, 15] Der k' -Wert (1.71) des apts-prägungsbeschichteten Sorbens ist kleiner als der mit dem aapts-Liganden erhaltene. Dies könnte auf die Flexibilität der Propylkette zurückzuführen sein, die den einzähnigen Aminliganden mit dem Träger verbindet; diese Flexibilität erlaubt Änderungen der Bindungsrichtung der Liganden und ermöglicht so bei diesem Liganden eine größere Vielfalt von Koordinationsumgebungen. Dementsprechend ist die Koordination an ein Metallion weniger spezifisch und somit, im Hinblick auf ein Zielion, weniger selektiv. Dies stimmt auch mit den UV/Vis-Spektren (Abbildung 1) überein, die auf eine breite Verteilung der Ligandenabdrücke beim apts-prägungsbeschichteten Sorbens hinweisen.

Im Unterschied zu den oben beschriebenen Resultaten zeigte die prägungsbeschichtete Oberfläche kommerzieller amorpher Kieselgele (Aldrich; $\bar{d} = 60 \text{ Å}$, spezifische Oberfläche = $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) in Selektivitätsexperimenten kaum durch die Prägung verursachte Effekte.^[23] Dies ist in Einklang mit der Vorstellung, daß die Gestalt und die Krümmung der Porenoberfläche für den Erfolg der Oberflächenprägung mit anorganischen Koordinationsverbindungen eine zentrale Rolle spielen.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß durch die erstmalige Anwendung der Oberflächenprägung auf geordnete, zylindrische Oberflächen von Mesoporen erfolgreich funktionelle Liganden gemäß den Größen und den stereochemischen

Erfordernissen der Templatierungen organisiert wurden. Wir betrachten diese Sorbentien als Festkörperanaloge zu Kronenether-artigen Liganden, die für ein spezifisches Zielion maßgeschneidert werden können. Die einfache Anwendbarkeit dieser Technik sollte zu einer breiten Vielfalt von neuen hochselektiven Sorbentien führen, deren Eigenschaften für viele verschiedene Metallionen optimiert werden können – unter der Voraussetzung, daß sie stabile Koordinationskomplexe mit einem geeigneten bifunktionellen Liganden bilden, der eine Silylgruppe enthält.^[24] Des weiteren sollte diese Methode der Oberflächenprägung nicht auf die Bindung von Metallionen beschränkt sein. Wenn es möglich ist, Komplexe oder Moleküle zwischen organischen Zielmolekülen und funktionellen Gruppen, die eine Silylgruppe enthalten, zu erzeugen, so könnte diese Methode zur Synthese von Sorbentien führen, die eine molekulare Erkennung von organischen Molekülen ermöglichen.

Experimentelles

Herstellung geordneter mesoporöser Siliciumdioxidträger:^[1–3] Beim üblichen Vorgehen werden zunächst Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Wasser und NaOH im Verhältnis 0.12:130:0.7 gemischt. Zu dieser Lösung wird Tetraäthylorthosilicat (TEOS) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Mischung wird dann 24 h auf 100°C erhitzt. Das feste Produkt wird durch Filtration isoliert.

Herstellung von prägungsbeschichteten geordneten mesoporösen Sorbentien:^[18] Bei einer typischen Synthese werden $0.567 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Rühren zu 50 mL MeOH gegeben. Nachdem sich das Kupfersalz vollständig gelöst hat, werden 1.02 mL aapts hinzugefügt. Nach 1 h Rühren werden 0.25 g mesoporöses Siliciumdioxid zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit viel 1 M HNO_3 gewaschen, um Kupfer und überschüssiges aapts zu entfernen. Das erhaltene Gel wird in entionisiertes Wasser gegeben und mit 2 M NaOH auf pH 7.5 titriert, danach filtriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen und 4 h bei 80°C im Vakuum getrocknet. – Die Kontrollproben wurden auf identische Weise hergestellt, ohne daß $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zugegeben wurde. Für die Beschichtung in Wasser wurde nach Literaturangaben vorgegangen.^[18]

Eingegangen am 12. Oktober 1998 [Z12517]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1235–1239

Stichwörter: Mesophasen • Mesoporosität • Molekulare Erkennung • Oberflächenchemie • Templatsynthesen

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [2] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [3] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.

- [5] a) X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* **1997**, 276, 923; b) J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 161.
- [6] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 500.
- [7] J. F. Diaz, K. J. Balkus, Jr., F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 61.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [9] a) S. Dai, Y. S. Shin, C. E. Barnes, L. M. Toth, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2521; b) S. Dai, Y. S. Shin, C. E. Barnes, L. M. Toth, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5521.
- [10] Siehe z. B.: a) G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1812; b) K. J. Shea, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 166; c) K. Mosbach, *Trends Biochem. Sci.* **1994**, 19, 9; d) J. Steinke, D. C. Sherrington, I. R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 123, 81; e) P. A. Brady, J. M. Sanders, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 327; f) *Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers* (Hrsg.: R. A. Bartsch, M. Maeda), ACS, Washington, DC, **1998**.
- [11] W. Kuchen, J. Schram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1695.
- [12] Die Oberflächenprägung von anorganischen und organischen Molekülen auf amorphen, flachen Siliciumdioxidoberflächen und auf organischen Polymeroberflächen wurde schon früher durchgeführt: a) G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1089; b) K. J. Shea, T. K. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1091; c) K. Y. Yu, K. Tsukagoshi, M. Maeda, M. Takagi, *Anal. Sci.* **1992**, 8, 701.
- [13] Kleinwinkel-Röntgenstreuungsexperimente an den mesoporösen Proben wurden an der SAXS User Facility des Oak Ridge National Laboratory durchgeführt.
- [14] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. B. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [15] a) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 114; b) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi, T. Miyajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 3095; c) V. A. Kabanov, A. A. Efendiev, D. D. Orujev, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 24, 259; d) H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, *J. Polym. Sci.* **1977**, 15, 3023.
- [16] a) A. M. Klonowski, C. W. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 129, 101; b) G. De, M. Epifani, A. Liccouliti, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 201, 250.
- [17] Verwendet wurde eine Version von Allingers MMP2 von J. J. Gajewski und K. E. Gilbert. Dieses Programm ist erhältlich bei Serena Software, P.O. Box 3076, Bloomington, IN 47402-3076, USA.
- [18] Methanol wurde gewählt, um die Prägungsbeschichtung mit $[\text{Cu}(\text{aapt})_2\text{Solv}]^{2+}$ durchzuführen, wohingegen Wasser als Lösungsmittel für die Prägungsbeschichtung mit $[\text{Cu}(\text{apts})_2\text{Solv}]^{2+}$ eingesetzt wurde. Wasser wurde in diesem Fall gewählt, weil die Stabilitätskonstante des Komplexes von Cu^{2+} mit apts in Methanol sehr klein ist. Zum Vorgehen bei der Beschichtung aus MeOH-Lösung siehe: H. Ince, S. Akman, U. Koklu, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 560. Zum Vorgehen bei der Beschichtung aus H_2O -Lösung siehe: C. H. Chiang, H. Ishida, J. Koenig, *J. Colloid Inter. Sci.* **1980**, 74, 396.
- [19] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, **1968**.
- [20] A. Baker, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 98.
- [21] a) G. S. Carajal, D. E. Leyden, G. R. Quiting, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1776; b) A. Yoshino, H. Okabayashi, I. Shimizu, C. J. O'Connor, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 672.
- [22] *Pure Appl. Chem.* **1972**, 29, 619.
- [23] Der größte Anstieg von K_d für Cu^{2+} durch Prägungsbeschichtung auf kommerziellem amorphem Siliciumdioxid beträgt 1.54, ein Wert, der sehr viel geringer ist als der beste mit einer geordneten mesoporen Oberfläche erhaltene.
- [24] Wir haben auch Sorbentien für die selektive Adsorption von Zn^{2+} und Hg^{2+} entwickelt, die mit Abdrücken von $[\text{Zn}(\text{aapt})_2]^{2+}$ und $[\text{Hg}(\text{aapt})_2]^{2+}$ geprägt wurden. Die Adsorptionskapazitäten dieser beiden Sorbentien wurden durch die Oberflächenprägung erhöht. Im Falle des Zn^{2+} -geprägten Sorbens wurde eine hundertprozentige Adsorption von Zn^{2+} aus 10 mL einer 10^{-3} M Lösung durch 0.1 g des Sorbens beobachtet. Die Selektivität des mit $[\text{Zn}(\text{aapt})_2]^{2+}$ geprägten Sorbens wurde im $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ -System überprüft. Der K' -Wert beträgt 3.3.

Pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium(III)-Komplexe mit P,O-Koordination: neuartige Insertion von tcne und tcnq in eine C-H-Bindung**

Yasuhiro Yamamoto,* Xiao-Hong Han, Ken-ichiro Sugawara und Saho Nishimura

Tetracyanethylen (tcne) bildet aufgrund seiner hohen Elektrophilie eine Vielzahl von Charge-Transfer- und metallorganischen Komplexen.^[1] Es findet breite Anwendung als Vorstufe für organische Magnete auf Tetracyanethylenbasis.^[2] Die Reaktionen von tcne mit Metall-Acetylid-, Metall-Hydrid- oder Metall- η^1 -Dienyl-Komplexen weisen charakteristische Eigenschaften auf: 1) die Insertion in M-C_{3a,b} und M-H-Bindungen unter Bildung von Cyan(dicyanmethyl)keteniminato-Komplexen;^[3c-e] 2) die [2+2]-Addition an Acetylidgruppen unter Bildung von Cyclobuten-Metallkomplexen;^[4] 3) die [4+2]- oder [3+2]-Addition an Diene unter Bildung von Cyclohexen- bzw. Cyclopentan-Metallkomplexen;^[5] 4) die α,β -Addition von Dicyanmethylen-Fragmenten, die durch Spaltung der Doppelbindung von tcne erhalten wurden, an eine Acetylidgruppe.^[6] In allen Fällen außer dem ersten ist tcne gegenüber stark aktivierten ungesättigten Gruppen der Liganden reaktiv.

Kürzlich teilten wir mit, daß eine der *ortho*-Methoxygruppen in (2,6-Dimethoxyphenyl)diphenylphosphan (MDMPP) in der Reaktion mit Bis[dichloro(η^6 -aren)ruthenium(II)] oder Bis[dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)] unter Bildung von $[(\eta^6\text{-aren})\text{RuCl}(\text{MDMPP-}P,O)]^{[7a,b]}$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\text{MDMPP-}P,O)]^{[8]}$ demethyliert wird (MDMPP- P,O = $\text{PPh}_2(2\text{-O-6-MeOC}_6\text{H}_3)$, ein P,O-chelatbildendes Phosphan). Diese Komplexe reagieren mit Lewis-Basen (L) in Gegenwart von PF_6^- zu den korrespondierenden kationischen Komplexen $[(\eta^6\text{-aren})\text{Ru}(\text{MDMPP-}P,O)(\text{L})][\text{PF}_6]^{[7c]}$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{MDMPP-}P,O)(\text{L})][\text{PF}_6]^{[8]}$. Während der Untersuchungen zu Wechselwirkungen dieser Komplexe mit kleinen Molekülen wie Olefinen und Alkinen stellten wir fest, daß tcne durch Reaktion mit den Rhodium(III)- oder Iridium(III)-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\text{MDMPP-}P,O)]$ (**1a**: M = Rh,^[8] **1b**: M = Ir^[9]) in eine schwach aktivierte C-H-Bindung des substituierten Phenylrings des Phosphanliganden eingeschoben wird. Diese Reaktivität von tcne ist überraschend.

Gab man tcne bei Raumtemperatur zu **1a** oder **1b** in CH_2Cl_2 (Schema 1), so wurde die Lösung braun oder gelb. In jedem Fall wurde ein 1:1-Addukt isoliert, welches durch Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektrometrie als **2a** (m/z 709 [M^+], orangebraun) bzw. **2b** (m/z 798 [M^+], gelb; siehe *Experimentelles*) identifiziert wurde. Im IR-Spektrum von **2a**

[*] Prof. Dr. Y. Yamamoto, X.-H. Han, K. Sugawara, S. Nishimura
Department of Chemistry, Faculty of Science
Toho University
Miyama, Funabashi, Chiba, 274-8510 (Japan)
Fax: (+81) 474-75-1855
E-mail: yamamoto@chem.sci.toho-u.ac.jp

[**] Wir danken Herrn Professor Shigetoshi Takahashi und Frau Fumie Takei vom Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, für die Messung der FAB-Massenspektren.