

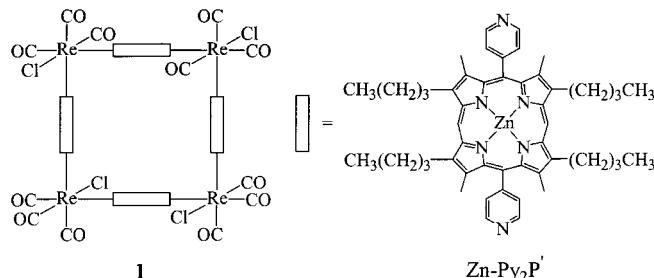
- [14] E. Duprey, P. Beaunier, M. A. Springuel-Huet, F. Bozon-Verduraz, J. Fraissard, J. M. Manoli, J. M. Bregeault, *J. Catal.* **1997**, *165*, 22–32.
- [15] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993*, *89*, 4123–4130.
- [16] G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. Huybrechts, P. A. Jacobs, *Zeolites* **1993**, *13*, 365–373.
- [17] J. Klaas, K. Kulawik, G. Schulz-Eckloff, N. I. Jaeger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2261–2268.
- [18] A. Tuel, Y. Ben Taarit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1578–1579.
- [19] A. Thangaraj, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 123–124.
- [20] A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal.* **1992**, *92*, 113–130.
- [21] P. Behrens, J. Felsche, S. Vetter, G. Schulz-Eckloff, N. I. Jaeger, W. Niemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 678–679.
- [22] L. Le Noc, D. Trong On, S. Solomykina, B. Echchahed, F. Beland, C. Cartier dit Moulin, L. Bonneviot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 611–620.
- [23] C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *119*, 449–458.
- [24] A. J. M. de Man, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5025–5034.
- [25] R. M. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *48*, 133–144.
- [26] M. A. Camblor, M. A. Corma, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 557–559.
- [27] S. A. Asher, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 59A–66A; S. A. Asher, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 201A–210A.
- [28] P. C. Stair, Can Li, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1679–1684.
- [29] Can Li, P. C. Stair, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 881–890.
- [30] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *37*, 413–425.

## Auf Porphyrinen basierende molekulare Dünnfilmmaterialien mit genau einstellbaren Nanoporositäten und Permeabilitätseigenschaften\*\*

Suzanne Bélanger und Joseph T. Hupp\*

Wir haben kürzlich berichtet, daß  $\left[\{Re^I(CO)_3Cl\}(\mu-L)\right]_4$ -Metallocyclophane („molekulare Quadrate“; L = Pyrazin, 4,4'-Bipyridin oder 4,4'-Bis(pyridyl)ethylen) mesoporöse dünne Filme bilden, die wegen ihrer Porositäten selektiv für bestimmte Moleküle geeigneter Größe sind.<sup>[1, 2]</sup> Bemerkenswerterweise ähneln die Obergrenzen der zulässigen Molekülabmessungen den Abmessungen der einzelnen molekularen Öffnungen stark. Röntgenographischen Untersuchungen zu folge (die allerdings an Einkristallen und nicht an Filmen durchgeführt wurden) können diese Öffnungen weiterhin zu ausgedehnten, eindimensionalen, Zeolith-artigen Kanälen

aneinandergereiht vorliegen.<sup>[1a, c]</sup> Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen ergaben allerdings, daß die Filme typischerweise aus mikrometergroßen und kleineren Kristalliten bestehen, was wahrscheinlich der Grund für die wohldefinierten Siebeigenschaften ist.<sup>[1d]</sup> Wir berichten nun anhand des größeren Quadrats **1** (Re  $\cdots$  Re-Kantenlänge etwa 20 Å),



das auf Zink-2,8,12,18-tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-bis(4-pyridyl)porphyrin ( $Zn-Py_2P'$ ) als verbrückendem Liganden basiert, über die mit diesen dünnen Filmen zusammenhängenden Transporteigenschaften.<sup>[1c]</sup>

Eine der wesentlichen Struktureigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Verbindung **1** ist die Gegenwart von Zinkatomen, die mehrere Bindungen eingehen können und so die einfache chemische Derivatisierung von Wänden und Öffnungen ermöglichen.<sup>[1e]</sup> Weitere wichtige Eigenschaften sind: a) die Abwesenheit von Gegenionen, die die Kanäle blockieren, b) sehr gute Löslichkeit in polaren organischen Solventien, was die Herstellung von Filmen durch einfaches Verdampfen des Lösungsmittels ermöglicht, und c) die vollständige Unlöslichkeit in Wasser, was Untersuchungen und Anwendungen in wäßrigen Lösungen erleichtert. Die Derivatisierung von **1** könnte sich besonders effizient erweisen bei: 1) der Einstellung der Durchlässigkeitsobergrenze, 2) der Modifizierung der Hohlraumformen und der Induzierung von formselektiven Transporten und 3) der Veränderbarkeit der chemischen Affinität des Hohlraums. Die erhaltenen Materialien sind potentiell für Sensoranwendungen geeignet, wobei die Siebeigenschaften der Filme zum Ausschließen störender großer Verbindungen genutzt werden und die maßgeschneiderten Hohlräume die bevorzugte Abtrennung spezieller Zielmoleküle bedingen würden. Weiterhin legt die Mesoporosität derartiger Materialien die Verwendung für Trenn- und Katalyseverfahren nahe, die auf Membranen basieren.

Elektrochemische Analyseverfahren (Cyclovoltammetrie (CV) und Untersuchungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode (rotating disk elektrochemistry, RDE)) können zur Bestimmung der Durchlässigkeitsobergrenze von Filmen von **1** verwendet werden (Abbildung 1). Ein dünner

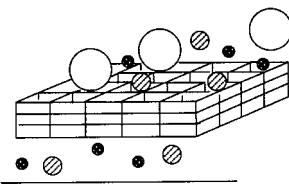


Abbildung 1. Elektrochemische Permeabilitätsuntersuchungen an Filmen (wir weisen darauf hin, daß die Abbildung nicht so zu verstehen ist, daß alle Quadrate, Kanäle und Domänen eines gegebenen Films senkrecht zur Elektrodenoberfläche angeordnet sind).

[\*] Prof. Dr. J. T. Hupp, Dr. S. Bélanger  
Department of Chemistry and Materials Research Center  
Northwestern University  
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)  
Fax: (+1) 847-491-7713  
E-mail: jthupp@chem.nwu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research sowie von der National Science Foundation (USA, CHE-9811334) unterstützt. S.B. dankt dem Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (Québec) für ein Postdoktorandenstipendium.

Film wird mit der Lösungsmittelverdampfungstechnik auf der Oberfläche einer Elektrode aufgebracht und dann einer wässrigen Lösung eines elektroaktiven Sondenmoleküls ausgesetzt. Ein Faraday-Strom wird nur dann fließen, wenn die Poren des Films für das Sondenmolekül passierbar sind, das Sondenmolekül also klein genug ist, um durch die Poren hindurchzutreten (der Film ist wesentlich dicker als der maximal erreichbare Abstand für Ladungsübertragungen). Wir stellten fest, daß dünne Filme von **1** für kleine organische Moleküle (Hydrochinon und Nitrobenzol), für kleine Ionen von Hauptgruppenelementen (etwa  $I^-$ , Durchmesser  $d \approx 2.4 \text{ \AA}$ ) sowie kleine und mittelgroße Metallkomplexe wie Ferrocenylmethanol ( $\text{FcCH}_2\text{OH}$  ( $d \approx 4.5 \text{ \AA}$ ),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $d \approx 6.0 \text{ \AA}$ )),  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-picolin})]^{2+}$  ( $d \approx 6.7 \text{ \AA}$ ),  $[\text{M}(\text{LL})_3]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}; \text{LL} = 2,2'\text{-Bipyridin (bpy; } d \approx 11 \text{ \AA}), 1,10\text{-Phenanthrolin (phen; } d \approx 13 \text{ \AA})$  und  $3,4,7,8\text{-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin (d } \approx 16 \text{ \AA})$ ) durchlässig sind. Undurchlässig sind die Filme hingegen für  $[\text{Fe}(\text{bphenSO}_3)_3]^{4-}$  ( $\text{bphenSO}_3$  = zweifach sulfonierte Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin;  $d \approx 24 \text{ \AA}$ )), was mit dem geschätzten minimalen van-der-Waals-Durchmesser des Hohlraums von **1** (etwa  $18 \text{ \AA}$ ) in Einklang ist (Abbildung 2).

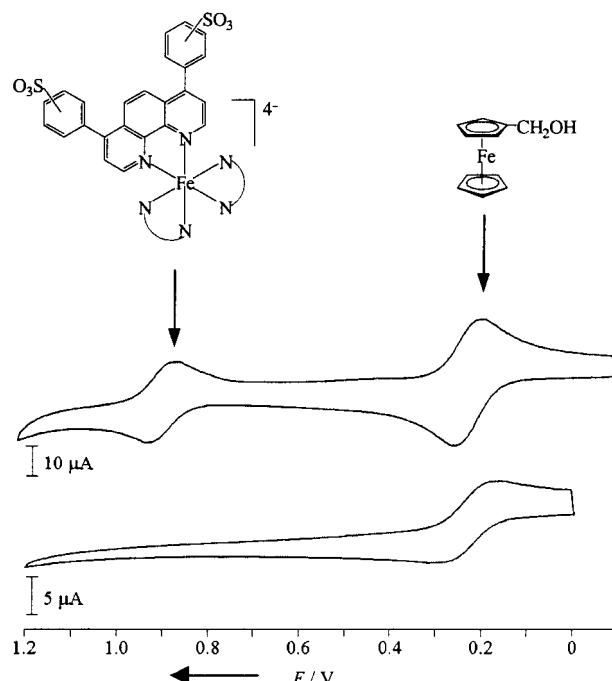


Abbildung 2. Cyclovoltammogramm, das den Molekularsiebeffekt an einem 190 nm dicken Film von **1** auf der Oberfläche einer Glaskohlenstoff (GC)-Elektrode (Durchmesser 3 mm) relativ zur gesättigten Standardkalomelektrode (SSCE) verdeutlicht. In der Lösung ist eine Mischung der Sondenmoleküle  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  ( $E_{1/2} \approx 0.2 \text{ V}$ ,  $c = 1.1 \text{ mM}$ ,  $d \approx 4.5 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{Fe}(\text{bphenSO}_3)_3]^{4-}$  ( $E_{1/2} \approx 0.9 \text{ V}$ ,  $c = 1.0 \text{ mM}$ ,  $d \approx 24 \text{ \AA}$ ) enthalten. Oben: reine Elektrode. Unten: filmbedeckte Elektrode.

Das molekulare Quadrat kann in Lösung vor der Filmherstellung modifiziert werden, wenn die Konstante für die Komplexbildung zwischen den Zinkatomen und dem zu bindenden Gast groß ist. Die Komplexbildungskonstanten für die Reaktion von **1** mit 5,15-H<sub>2</sub>-Tetrapyridylporphyrin (H<sub>2</sub>-Py<sub>4</sub>P) sowie **1** und H<sub>2</sub>-Py<sub>2</sub>P' betragen zwischen  $10^6$  und

$10^7 \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[1c]</sup> Vorangegangene Untersuchungen haben ergeben, daß H<sub>2</sub>-Py<sub>2</sub>P' und H<sub>4</sub>-Py<sub>4</sub>P über Zwei- bzw. Vierpunktbindungen im Inneren des quadratischen Hohlraums binden.<sup>[1c]</sup> So ersetzen beim Einbau von H<sub>2</sub>-Py<sub>4</sub>P vier kleine Hohlräume mit Durchmessern von etwa  $6 \text{ \AA}$  den einen großen Hohlraum von **1**. Elektrochemischen Transportuntersuchungen zufolge diffundiert  $I^-$  glatt durch **1**:H<sub>2</sub>-Py<sub>4</sub>P-Filme, nicht aber das größere  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-picolin})]^{2+}$ -Ion, dessen Durchtritt nahezu vollständig blockiert ist (Abbildung 3). In

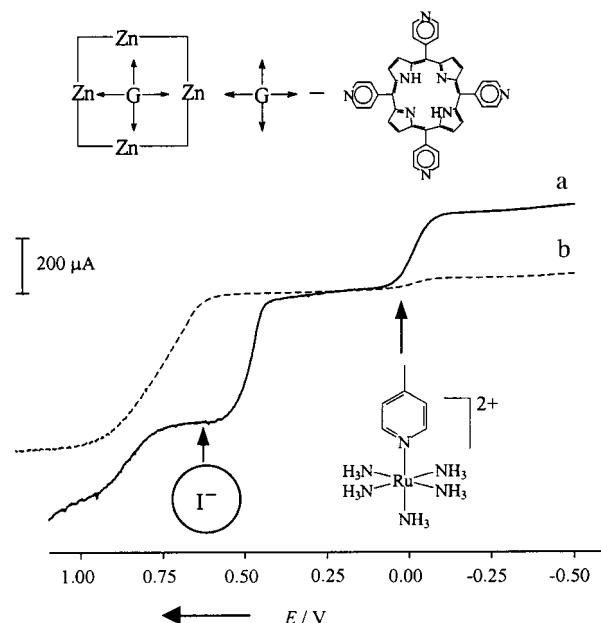


Abbildung 3. RDE-Voltammogramm einer Mischung aus  $I^-$  ( $d \approx 2.4 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-picolin})]^{2+}$  ( $d \approx 6.7 \text{ \AA}$ ) an a) einer filmfreien GC-Elektrode ( $\varnothing 3 \text{ mm}$ ) relativ zu SSCE und b) an derselben, mit einem **1**:H<sub>2</sub>-Py<sub>4</sub>P-Film beschichteten Elektrode. Wir weisen auf die kleinere Durchlässigkeitsobergrenze gegenüber Filmen mit underivatisiertem **1** hin (Obergrenze  $> 15 \text{ \AA}$ ), durch die  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-picolin})]^{2+}$  durchtritt.

einem ähnlichen Experiment untersuchten wir **1**:H<sub>2</sub>-Py<sub>2</sub>P'-Filme. Beim Einbau des Dipyridylliganden in den quadratischen Hohlraum entstehen zwei rechteckige Hohlräume, deren Abmessungen  $20 \times 10 \text{ \AA}^2$  betragen und die von den Metallzentren begrenzt werden. Elektrochemische Untersuchungen der Siebeigenschaften dieser Verbindung ergaben, daß das Material für kleinere Verbindungen wie  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  sehr gut durchlässig ist, größeren Molekülen wie  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  hingegen der Durchtritt verwehrt wird (Abbildung 4). Die Verbindung **1** kann auch nach der Filmherstellung derivatisiert werden, indem die Filme wässrigen Lösungen des gewünschten Liganden ausgesetzt werden (typischerweise 12 h). Wir haben bereits mehr als 30 derartige Varianten oder Derivate hergestellt.<sup>[1]</sup> In einer repräsentativen Untersuchung wurden dünne Filme von **1** mit 4-Phenylpyridin funktionalisiert. Die Modifizierung verhindert selektiv den Durchtritt von  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , nicht aber den von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Die Undurchlässigkeit ist in diesem Fall nahezu sicher durch sterische Hinderung bedingt, es ist allerdings auch vorstellbar,

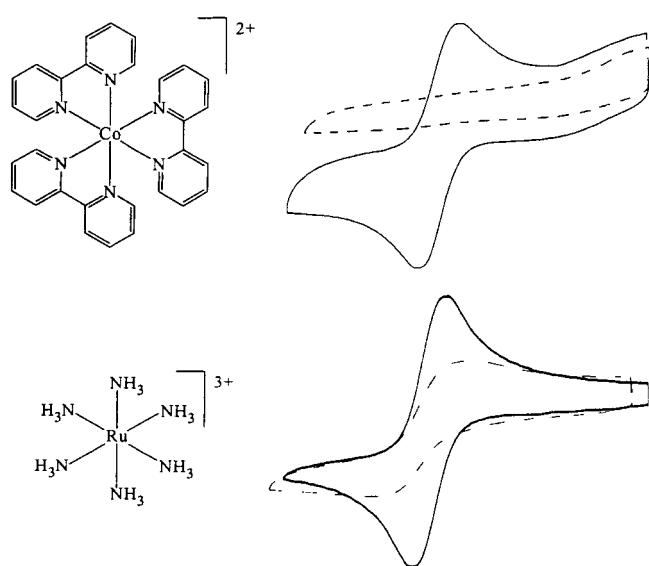
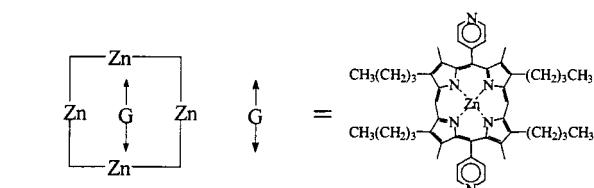


Abbildung 4. An einer filmfreien Elektrode mit  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$  (unten,  $d \approx 6.5 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (oben,  $d \approx 13 \text{ \AA}$ ) erhalten Cyclovoltammogramme (durchgezogene Linien) und die an einer mit einem  $\mathbf{1}: \text{H}_2\text{-Py}_2\text{P}'$ -Film beschichteten Elektrode erhaltenen (gestrichelte Linien). Der nach der Modifizierung erhaltene Hohlraum weist eine Öffnung von ungefähr  $10 \times 20 \text{ \AA}^2$  auf.

daß mit anderen Liganden chemische Unterscheidungen verschiedener Moleküle möglich sein könnten. Ligandenmodifizierte Membranen einer etwas anderen Art – Goldbeschichtete Polymermembranen<sup>[3]</sup> –, die kürzlich beschrieben wurden, erwiesen sich als chemoselektive Siebe.<sup>[3b]</sup>

Schließlich ergaben quantitative Permeabilitätsuntersuchungen (Koutecky/Levich-RDE-Untersuchungen<sup>[4]</sup>), die hauptsächlich mit Filmen von **1** durchgeführt wurden, daß: a) die Transportgeschwindigkeiten durch den Film systematisch mit zunehmenden Filmdicken abnehmen, was man bei Annahme eines einfachen Permeationsmodells erwarten würde, b) die Filppermeabilitäten, die durch Messen der zusammengesetzten Größe  $PD_f$  ( $P$  ist der Lösungs/Film-Verteilungskoeffizient und  $D_f$  der Film-Diffusionskoeffizient) bestimmt wurden, systematisch mit zunehmender Molekülgröße abnehmen und c) die mit Filmen von **1** erhaltenen Permeabilitäten die von ähnlichen elektropolymerisierten Materialien etwas übersteigen. So beträgt etwa der  $PD_f$ -Wert bei der Passage von  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  durch **1**  $(4 \pm 2) \times 10^{-8}$ , dagegen nur  $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ , wenn die ähnliche Verbindung  $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  durch Poly(*ortho*-amino)tetraphenylporphyrin diffundiert (oder  $3.6 \times 10^{-9}$  für die Passage durch „getemperte“ Polymerfilme).<sup>[5]</sup> Weitere mit **1** gemessene  $PD_f$ -Werte sind:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $(1.3 \pm 0.5) \times 10^{-7}$ ;  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ :  $(2.4 \pm 1.9) \times 10^{-8}$ ;  $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\mu\text{-4,4-bipyridin})]^{6-}$ :  $(6.5 \pm 5.0) \times 10^{-9}$ . Wir hoffen, die Siebeigenschaften, die Möglichkeit, diese maßzuschnei-

dern, sowie die hohe Permeabilität dünner Filme von **1** und ähnlichen Verbindungen bei anwendungsorientierten Membrankatalysen, Meßverfahren und Transportuntersuchungen nutzen zu können.

### Experimentelles

**1** wurde wie bereits beschrieben hergestellt.<sup>[1c]</sup>  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{SO}_4)_2$  wurde von GFS als 0.025 M Lösung erhalten.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-picolin})](\text{PF}_6)_2$ , die  $[\text{MLL}]_3(\text{NO}_3)_2$ -Verbindungen,  $\text{Na}_4[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\mu\text{-4,4-bipyridin})]$  und  $[\text{Fe}(\text{bphenSO}_3\text{Na})_3](\text{NO}_3)_2$  (Mischung aus *meta*- und *para*-Sulfonaten) wurden nach gering veränderten, bekannten Arbeitsvorschriften hergestellt.<sup>[6]</sup> Alle anderen Sondenmoleküle und Chemikalien wurden von Aldrich oder Mallinckrodt bezogen. Filme wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels eines an einer mit etwa 100 U/min rotierenden Glaskohlenstoff-Drehelektrode hängenden Tropfens hergestellt. Die typischerweise zwischen etwa 40 und 1000 nm liegenden Dicken wurden durch Verändern der Konzentration der zur Verdampfung genutzten Lösung beeinflußt oder durch Aufbringen einer zweiten Schicht nach einer Trocknungszeit von 10 min; alle Filme wurden anschließend mindestens 30 min getrocknet, um eine starke Oberflächenadhäsion zu gewährleisten. Die zur Beschichtung genutzten Lösungsmittel, die vor dem Verdampfen durch eine Polytetrafluorethylenmembran der Porengröße 0.1  $\mu\text{m}$  (Whatman) filtriert wurden, waren:  $\text{CHCl}_3$  (**1**),  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  2:1 (**1**· $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ ) und  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  2:1 (**1**· $\text{H}_2\text{-Py}_2\text{P}'$ ).

Eingegangen am 15. Januar 1999 [Z 12914]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2222–2224

**Stichwörter:** Elektrochemie • Mesoporosität • Metallamakrocyclen • Nanostrukturen • Supramolekulare Chemie

- [1] a) S. Bélanger, J. T. Hupp, C. L. Stern, R. V. Slone, D. F. Watson, T. G. Carrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 557; b) R. V. Slone, K. D. Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221; c) R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5422; d) K. Stevenson, M. Keefe, J. T. Hupp, unveröffentlichte Ergebnisse; e) S. Bélanger, M. H. Keefe, J. L. Welch, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [2] a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502; c) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079, zit. Lit.
- [3] a) K. B. Jirage, J. C. Hulteen, C. R. Martin, *Science* **1997**, *278*, 655; b) J. C. Hulteen, K. B. Jirage, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6603.
- [4] a) T. Ikeda, R. Schmehl, P. Denisevich, K. Willman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2683; b) D. A. Bough, J. K. Leypoldt, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 439.
- [5] K. A. Pressprich, S. G. Maybury, R. E. Thomas, R. W. Linton, E. A. Irene, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5568.
- [6] a) J. C. Curtis, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 224; b) S. H. Wheeler, S. C. Zingheim, L. C. Nathan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 779; c) F. Felix, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1782.