

Zeosil-Nanoblocke: Baueinheiten in der $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -gesteuerten Synthese von Zeolith MFI**

Christine E. A. Kirschhock, Véronique Buschmann, Sébastien Kremer, Raman Ravishankar, Christophe J. Y. Houssin, Barbara L. Mojet, Rutger A. van Santen, Piet J. Grobet, Pierre A. Jacobs und Johan A. Martens*

Die durch Tetrapropylammonium(TPA)-Ionen gesteuerte Bildung von Zeolith des Typs MFI aus mono- und polymeren Siliciumquellen wurde untersucht. Unabhängig von der Art der Siliciumquelle treten ähnliche Bildungsmechanismen auf, die auf der Selbstorganisation identischer nanoskopischer Zeolithpartikel beruhen. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) und Kleinwinkelröntgenstreuungs(SAXS)-Untersuchungen ergaben, dass aus den Siliciumausgangsverbindungen bei Einwirkung wässriger Lösungen von TPA-Hydroxid quantitativ rechtwinklige, nanometergroße Blöcke entstehen. Zeosil-Nanoblocke mit Abmessungen von $2.7 \times 1.0 \times 1.3$, $4 \times 2 \times 1.3$, $4 \times 4 \times 1.3$ und $8 \times 8 \times 1.3 \text{ nm}^3$ werden durch die Selbstorganisation von 2, 6, 12 bzw. 48 TPA enthaltenden Vorstufen erhalten. Die Oberflächen der Zeosil-Nanoblocke weisen Alkyl-Zapfen und passende Zapflöcher im Silicatgerüst auf, über die sich die Nanoblocke zu Plättchen und letztendlich zu Kristallen des Zeoliths vom MFI-Typ verbinden.

Die Anwendung der Hydrothermal-Gel-Methode zur Zeolithsynthese hat zu der heute bekannten Vielfalt synthetischer Zeolithmaterialien geführt.^[1] Organische, strukturdireigende Templatmoleküle dienen zum Aufbau spezieller Strukturen. Obgleich früh erkannt wurde, dass Silicatoligomere für die Bildung und das Wachstum von Silicatkristallen verantwortlich sind,^[2] war die Identifizierung der Vorstufen und ihrer Polykondensationsprodukte durch das Vorliegen einer Gelpause erschwert. Die Möglichkeit, Zeolithe aus sog. „klaren Lösungen“ zu züchten, erleichterte den experimentellen Zugang zu den zugrunde liegenden Prozessen^[3] und führte zu der im folgenden beschriebenen Entdeckung von Zeosil-Nanoblocken, welche wir als Baueinheiten in der TPA-gesteuerten Synthese von Zeolith MFI identifiziert haben.

[*] Prof. J. A. Martens, Dr. C. E. A. Kirschhock, S. Kremer, Dr. R. Ravishankar, Prof. P. J. Grobet, Prof. P. A. Jacobs
Departement Interfasechemie
Katholieke Universiteit Leuven
Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 16-321998
E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

Dr. V. Buschmann
Fachbereich Materialwissenschaft
Technische Universität Darmstadt, Darmstadt (Deutschland)
C. J. Y. Houssin, Dr. B. L. Mojet, Prof. R. A. van Santen
Schuit Institute of Catalysis
Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Niederlande)

[**] C.E.A.K., J.A.M. und P.A.J. danken der Belgischen Regierung für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des IUAP-PAI-Programms. J.A.M. und P.A.J. danken der FWO Vlaanderen für ein Forschungsstipendium.

Das Zeosil Silicalit-1 mit einem Siliciumdioxidgerüst von MFI-Topologie^[4] kristallisiert beim Erhitzen einer „klaren Lösung“ von Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) in Wasser.^[5] In den hier untersuchten „klaren Lösungen“ war das gesamte Silicium in nanoskopische Partikel eingebaut worden.^[6] Die durch die Hydrolyse von TEOS bei 20 °C in wässriger TPAOH-Lösung^[7] erhaltene „klare Lösung“ wurde auf ein Kupfergitter für TEM-Untersuchungen aufgebracht. Unter Beachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßnahmen^[8] ist es uns gelungen, eine Vielzahl nanoskopischer Partikel zu beobachten (Abbildung 1 a). Diese traten vorwiegend als Konglomerate und eingebettet in eine organische Matrix aus überschüssigem TPA auf. Die Partikel waren bei Einwirkung des TEM-Elektronenstrahls nur kurze Zeit stabil. Dies und ihre Beweglichkeit verhinderten die Aufnahme von Beugungsbildern. Die durchschnittliche Abmessung einzelner Teilchen (Nanoblocke **1**) betrug etwa $4 \times 4 \text{ nm}^2$ und ihre Dicke etwa 1 nm, wie sich aus der Beobachtung einzelner aufrecht stehender Partikel schließen ließ. Daneben wurden gelegentlich auch größere Blöcke beobachtet (Abbildung 1 b). Deren Seitenlängen waren Vielfache von 4 nm, was darauf hinweist, dass sie durch seitliche Anlagerung der elementaren Nanoblocke **1** mit einer $4 \times 4 \text{ nm}^2$ großen Fläche entstanden waren.

Das SAXS-Diagramm einer Nanoblock-**1**-Suspension ist in Abbildung 2 a gezeigt. Die asymmetrische Signalform weist auf eine Abweichung von der sphärischen Teilchenmorphologie hin. Für Quader mit einer Fläche von $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ergibt sich aus der beobachteten charakteristischen Länge d von 3.7 nm eine Quaderdicke von 1.3 nm.^[9] Die experimentelle Signalform und -position stimmen mit der theoretisch hergeleiteten Streukurve quaderförmiger Partikel mit Abmessungen von $4 \times 4 \times 1.3 \text{ nm}^3$ überein (Abbildung 2 a).^[9] Der SAXS-Untersuchung zufolge sind nahezu ausschließlich eine große Zahl spezifischer, identischer Partikel vorhanden. Die Streuintensität bei d -Werten größer 6 nm ist größer als durch die theoretische Streukurve beschrieben und röhrt von kleinen Mengen größerer Partikel her, wie sie bereits in den TEM-Aufnahmen beobachtet wurden (Abbildung 1 b) und die durch Verknüpfung von Nanoblocken **1** entstanden sind. Die durch SAXS bestimmte Dicke von 1.3 nm stimmt sehr gut mit der charakteristischen Stufenhöhe von $1.2 \pm 0.3 \text{ nm}$ überein, welche bei der kraftmikroskopischen Untersuchung verdunsteter NanoblockSuspensionen ermittelt wurde.^[10] Die Verteilung der Siliciumatome auf Kanten (Q^2), Flächen (Q^3) und Volumen (Q^4), wie sie ^{29}Si -MAS-NMR-spektroskopisch bestimmt wurde, ist ebenfalls mit Abmessungen von 1.3, 4 und 4 nm in Richtung der Kristallachsen a , b und c von Silicalit-1 in Einklang.^[10]

Eine Nanoblock-**1**-Suspension wurde 2 h auf 100 °C erhitzt. Das SAXS-Porod-Diagramm (Abbildung 3) zeigt einen Kurvenabschnitt mit einer Steigung von -2 , die typisch für ebene Oberflächen mit einer charakteristischen Länge d von etwa 7.3 nm ist. Dieser d -Wert entspricht $8 \times 8 \times 1.3 \text{ nm}^3$ großen Teilchen,^[9] die wir als Nanoplättchen **2** bezeichnen und die durch die geordnete Zusammenlagerung von vier Nanoblocken **1** im Quadrat entstehen.

Industrielle Zeolith-MFI-Synthesen gehen von polymeren Kieselsäuren statt von TEOS aus. Natriumhydroxid sorgt

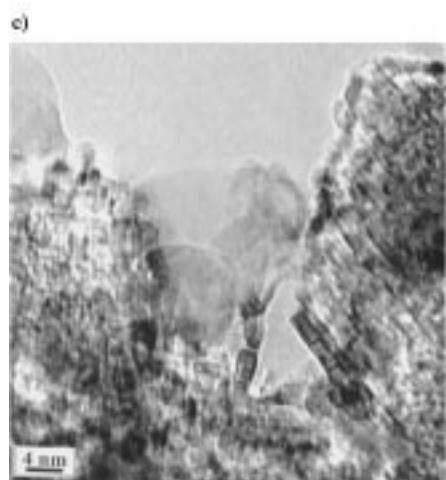
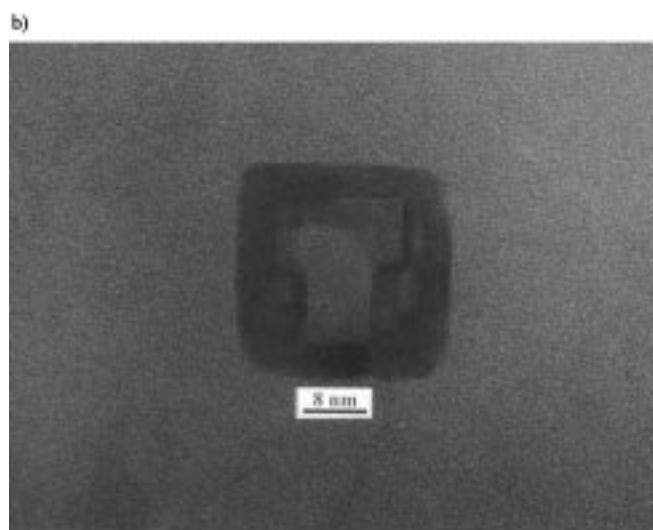
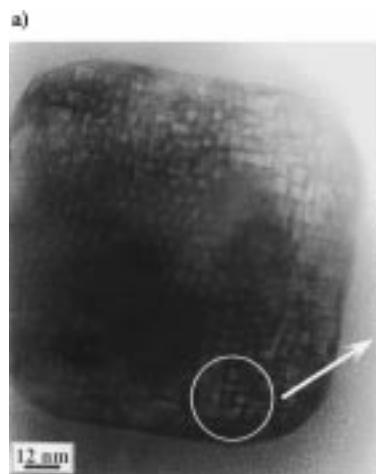


Abbildung 1. a) TEM-Abbildung von Nanoblocken **1**, die im System TEOS/TPAOH/Wasser gebildet werden;^[7] b) gelegentlich beobachteter, größerer Block in der Nanoblock-**1**-Probe; c) Nanoblocke **3**, hergestellt aus polymerer Kieselsäure, TPAOH und NaOH.^[11] Die Aufnahmen wurden mit einem Philips-CM200-TEM- (200 kV, Punktauflösung 0.19 nm) und einem JEOL-JEM3010-Gerät (300 kV, Punktauflösung 0.17 nm) gemacht, die mit einem Gatan-GIF200-Electron-Energy-Loss-Spektrometer ausgestattet waren.

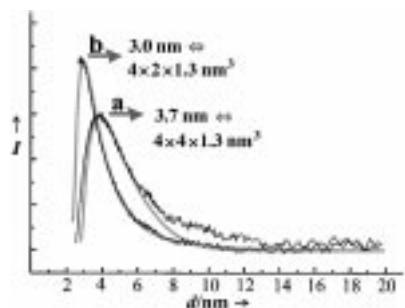


Abbildung 2. SAXS-Kurven von Suspensionen von **1** (Kurve a) und **3** (Kurve b). Position und Form der gemessenen Intensitäten stimmen mit den simulierten Streukurven (graue Linien)^[9] für einheitliche quaderförmige Partikel mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 1.3$ (Kurve a) und $4 \times 2 \times 1.3$ nm³ (Kurve b) überein. Die Messungen wurden an der DUBBLE-Strahlquelle der European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Frankreich), unter Verwendung eines gasgefüllten 2D-Detektors und einer Wellenlänge von 0.099 nm durchgeführt.

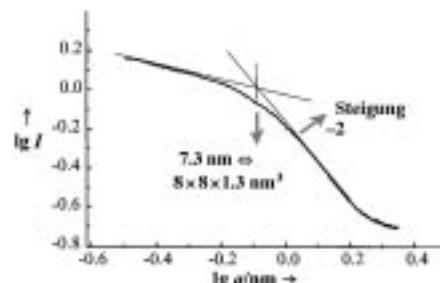


Abbildung 3. SAXS-Porod-Plot der Nanoplättchen **2**. Messbedingungen siehe Legende zu Abbildung 2.

dabei für die notwendigen alkalischen Bedingungen. Das Ergebnis der Auflösung polymerer Kieselsäure durch eine wässrige Lösung von TPAOH und NaOH bei Raumtemperatur wurde mittels TEM untersucht.^[11] Rechtwinkelige Teilchen mit Flächen von 4×2 nm² wurden beobachtet und werden als Nanoblock **3** bezeichnet (Abbildung 1c). SAXS-Aufnahmen dieser Probe (Abbildung 2b) stimmen wiederum hervorragend mit der theoretischen Streukurve einheitlicher quaderförmiger Partikel überein. Mit der aus den TEM-Untersuchungen bestimmten Fläche von 4×2 nm² ergibt sich für **3** aus der theoretischen Streufunktion und der Position des gemessenen Signals eine Dicke von 1.3 nm,^[9] die somit denen von **1** und **2**, welche ausgehend von TEOS hergestellt wurden, ähnelt.

Die Polymerisation der aus TEOS gebildeten Silicate verläuft über ein bicyclisches Pentamer, ein pentacyclisches Octamer, ein tetracyclisches Undecamer und schließlich über die Vorstufe **4**.^[12] Diese weist bereits die gleiche Verknüpfung der Siliciumatome auf wie Zeolith MFI. Sie enthält ein TPA-Molekül und misst $1.3 \times 1.0 \times 1.3$ nm³.^[6, 12] Die Triebkraft dieser Silicatpolymerisation ist die Bildung hydrophober, innerer Silicatflächen, welche die Propylgruppen des TPA-Ions vor der wässrigen Umgebung abschirmen.

Ein zu einem frühen Zeitpunkt der Auflösung polymerer Kieselsäure durch TPAOH aufgenommenes ²⁹Si-NMR-Spektrum (Abbildung 4a) belegt, dass auch hier ein bicyclisches Pentamer, ein tetracyclisches Undecamer und die Vorstufe **4** auftreten^[13] und demnach die gleiche Sequenz von Silicatpolymerisationsschritten abläuft wie bei Verwendung von

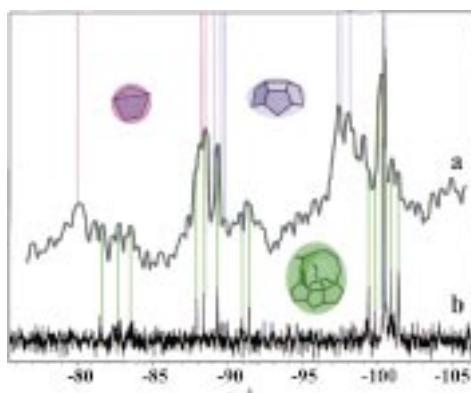


Abbildung 4. ^{29}Si -NMR-Spektrum, aufgenommen in einem frühen Stadium der Auflösung polymerer Kieselsäure (a). Die in Lit. [12] angegebenen chemischen Verschiebungen des bicyclischen Pentamers, des tetracyclischen Undecamers und der Vorstufe **4** sind farbig eingetragen. Zum Vergleich ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **4** im TEOS-System^[12] gezeigt (b). Die Spektren wurden auf einem Bruker-AMX-300-MHz-Gerät bei 0°C mit einer Pulslänge von 4 μs (45°-Puls), Wiederholzeiten von 20 s ^[12] und 2000 Spektrenakkumulationen aufgenommen.

TEOS. Verglichen mit dem Spektrum von **4** aus dem TEOS-System (Abbildung 4b) waren die ^{29}Si -NMR-Signale deutlich schwächer und beträchtlich verbreitert, da die Silicatoligomere nicht frei in Lösung vorlagen, sondern noch auf verbleibenden Kieselsäurepartikeln adsorbiert waren. Dies ließ sich aus dem Fehlen der entsprechenden ^{29}Si -NMR-Signale nach Entfernen der festen Bestandteile aus der Lösung mit einem Filter mit 100 nm Porengröße schließen. Die Anwesenheit amorphen, kolloidalen Kieselsäure neben den Oligomeren zeigt sich außerdem an den breiten Signalen im Untergrund des ^{29}Si -NMR-Spektrums (Abbildung 4a).

Weitere Indizien, dass die Bildung von Nanoblöcken durch Selbstorganisation der Vorstufe **4** unabhängig von der Siliciumquelle erfolgt, fanden sich bei Versuchen mit höherer TPAOH-Konzentrationen.^[14] Die Produkte ausgehend von TEOS sowie ausgehend von Kieselsäure gaben sehr ähnliche Streukurven, die beide mit der Streuung an einer Doppelvorstufe **5** mit den Abmessungen $2.7 \times 1.0 \times 1.3 \text{ nm}^3$ simuliert werden können (Abbildung 5).

Die Selbssorganisation der Vorstufe **4** zu spezifischen Nanoblöcken je nach TPA- und NaOH-Konzentration (Ab-

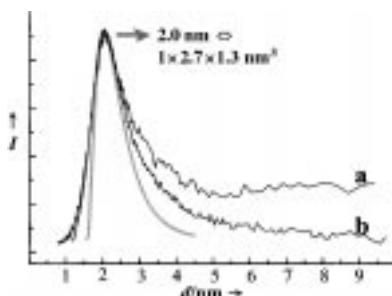


Abbildung 5. SAXS-Kurven „klarer Lösungen“ aus TEOS (a) sowie Kieselsäure (b) und TPAOH im Überschuss. Die graue Kurve gibt die berechnete Streufunktion eines Quaders aus zwei seitlich verbundenen Vorstufen **4** wieder. a) Die Messung wurde mit einem Stoe-Stadi-P-Instrument, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und einem positionsempfindlichen Detektor (5°) durchgeführt; b) die Messung wurde wie in der Legende von Abbildung 2 beschrieben durchgeführt.

bildung 6) spiegelt die besonderen kolloidalen Eigenschaften dieser organisch-anorganischen Hybridmaterialien wider. Bei 100°C bilden die Nanoplättchen **2** in der Suspension langsam Stapel, die sich im weiteren Verlauf durch seitliche Anlagerung zu Zeosil-MFI-Kristallen zusammenlagern.^[15] Die gestapelten Nanoplättchen sind in der resultierenden Kristallmorphologie noch gut zu erkennen.^[16]

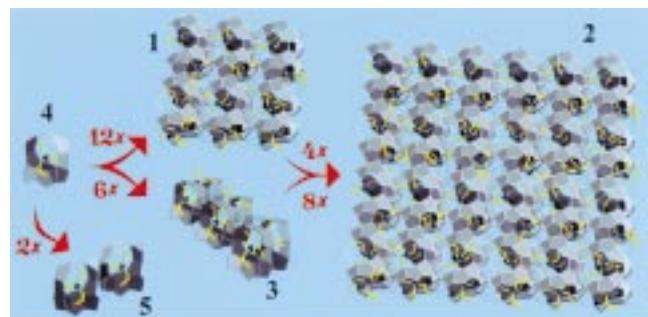


Abbildung 6. Schematische Darstellung der Strukturen der MFI-Zeosil-Nanoblöcke **1**, -Nanoplättchen **2** und -Nanoblöcke **3** sowie der Vorstufe **4** und der Doppelvorstufe **5**. Die Alkylgruppen der TPA-Moleküle sind gelb, die Stickstoffatome blau dargestellt. Das Silicatgerüst ist durch graue Flächen wiedergegeben, an deren Ecken sich Siliciumatome befinden, die entlang der Kanten über Sauerstoffatome verbunden sind.

Die hier beschriebene Entdeckung von Nanoblöcken in unterschiedlich hergestellten Suspensionen lässt vermuten, dass auch die Partikel mit Durchmessern von 2.8–4.3 nm, die häufig im Verlauf der Synthese von Zeolith MFI mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS), SAXS und Kleinwinkelneutronenbeugung (SANS) nachgewiesen wurden,^[17] alleamt zur Nanoblockfamilie gehören. Dies bestärkt uns in der Einsicht, dass Bildung und Selbstorganisation von Nanoblöcken Schlüsselschritte der TPA-gesteuerten Zeolith-MFI-Synthese sind. Der Nachweis und die Charakterisierung von Zeosil-Nanoblöcken kann dazu dienen, die Eigenschaften von Zeolithmaterialien gezielt zu verändern, indem die Bedingungen der Aggregation der Baueinheiten manipuliert werden.

Die Oberflächen der Nanoblöcke weisen Zapfen und passende Zapflöcher auf (Abbildung 6). Die Propylgruppen der eingeschlossenen TPA-Ionen ragen aus drei Nanoblockflächen und dienen als Zapfen. Die Mikroporen auf den gegenüberliegenden Seiten fungieren als Zapflöcher. Bei Raumtemperatur ist die Verknüpfung der Nanoblöcke aus sterischen Gründen verhindert.^[15] Aber bereits hier ist eine starke Tendenz zur Selbstorganisation zu verzeichnen, wie aus der TEM-Abbildung des durch Verdunstung der klaren Lösung erhaltenen Films zu erkennen ist (Abbildung 1a). Diese Selbstorganisation kann gesteuert werden, um gezielt organisierte Materialien, Monolithe oder Flüssigkristalle zu erhalten. Konzentrierte Nanoblock-Suspensionen zeigen nach Anwendung von Ultraschall Schlieren. Transparente Zeosil-Filme homogener Dicke wurden durch Auftragen von Nanoblock-**1**-Suspension auf Glasträger, teilweises Verdunsten des Lösungsmittels und Nachbehandlung mit Methanol erhalten. Zeosil-Nanoblöcke sind vielseitige Baueinheiten. Mit TBAOH (Tetrabutylammoniumhydroxid) anstelle von TPAOH erhält man Nanoblöcke mit MEL-Gerüsttopologie.^[6]

Der Einbau von Titan- und Aluminiumatomen in MFI-Zeosil-Nanoblöcke ist ebenfalls möglich.^[18]

Eingegangen am 17. November 2000,
veränderte Fassung am 3. April 2001 [Z16125]

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- [2] „Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity“: J.-P. Gilson, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, 352, 511–529.
- [3] a) S. Ueda, N. Kageyama, H. Murata, M. Koizumi, S. Kobayashi, Y. Fujiwara, Y. Kyogoku, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2128–2131; b) „Zeolite Synthesis“: J. J. Keijsper, M. F. M. Post, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 28–48; c) C. C. J. Den Ouden, R. W. Thompson, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 143, 77–84.
- [4] a) H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 295–325; b) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, 271, 512–516.
- [5] a) A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1994**, 14, 557–561; b) P. P. E. A. De Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1639–1650; c) J. N. Watson, L. E. Iton, R. I. Keir, J. C. Thomas, T. L. Dowling, J. W. White, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10094–10104.
- [6] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4972–4978.
- [7] Molare Zusammensetzung, ausgedrückt in Oxidverhältnissen: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_{60}(\text{EtOH})_{20}$.
- [8] Verwendung eines defokussierten Elektronenstrahls, Vermeidung zu hoher Vergrößerungen und Beobachtungszeiten sowie Einsatz einer Videokamera in Verbindung mit dem optischen System des TEM, um zeitliche Veränderungen festzuhalten.
- [9] Der mathematische Ausdruck der Streufunktion einheitlicher isolierter Quadere ist in Lit. [6] angegeben. Die Form der Streukurve spiegelt die Verteilung möglicher Trajektorien durch den Streukörper wider. Die charakteristische Länge d maximaler Streuintensität und die Raumdiagonale D des Quaders sind durch die Beziehung $d = 0.64 D^{[6]}$ miteinander verknüpft. Die beobachteten SAXS-Kurven lassen sich mit anderen Teilchengeometrien, z.B. Kugeln, schlecht bis gar nicht in Einklang bringen.
- [10] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, P. P. Knops-Gerrits, E. J. P. Feijen, P. J. Grobet, P. Vanoppen, F. C. De Schryver, G. Miehe, H. Fuess, B. J. Schoeman, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4960–4964.
- [11] Molare Zusammensetzung dieser Mischung aus Kieselsäure, TPAOH und NaOH: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_4(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_{47}$.
- [12] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4965–4971.
- [13] Molare Zusammensetzung dieser Mischung aus Kieselsäure und TPAOH: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_{47}$; die Suspension wurde vorsichtig auf 50 °C erhitzt, um die Reaktion zu starten.
- [14] Molare Zusammensetzung des TEOS-Systems: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_{3.75}(\text{H}_2\text{O})_{30}(\text{EtOH})_{15}$; im Kieselsäuresystem hatte die Probe die unter Lit. [11] angegebene Zusammensetzung.
- [15] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 11021–11027.
- [16] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4588–4597.
- [17] a) J. N. Watson, A. S. Brown, L. E. Iton, J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2181–2186; b) S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4647–4653; c) P. P. E. A. De Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *Microporous Mater.* **1997**, 9, 117–130; d) T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites* **1994**, 14, 162–168; e) B. J. Schoeman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 647–654.
- [18] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, B. J. Schoeman, D. De Vos, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens in *Proc. 12th Int. Zeolite Conf., Vol. III* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, **1999**, S. 1825–1832.

Ein colorimetrischer ATP-Sensor auf 1,3,5-Triarylpent-2-en-1,5-dion-Basis**

Félix Sancenón, Ana B. Descalzo, Ramón Martínez-Máñez,* Miguel A. Miranda und Juan Soto

Die Entwicklung von supramolekularen Systemen zur qualitativen und quantitativen Analyse stellt ein Gebiet von aktuellem Interesse dar.^[1] Einer der vielversprechendsten Ansätze befasst sich mit dem Aufbau von Chromoionophoren. Obwohl diese Systeme in der Analyse von Metallkationen eine breite Anwendung finden,^[2] sind sie als Farbindikatoren für visuell durchführbare Anionenanalysen nicht verbreitet;^[3] dies betrifft insbesondere wässrige Medien.^[4]

Hier beschreiben wir die Synthese von 1,3,5-Triarylpent-2-en-1,5-dionderivaten und ihre Verwendbarkeit für die colorimetrische Anionenbestimmung. Die neue Klasse von Farbindikatoren ist durch Kondensation eines 2,6-Diphenylpyryliumions mit N-funktionalisierten Anilinen zugänglich. So ergab z. B. die Reaktion von *N*-Phenyl-1-aza-7,10-dioxa-4,13-dithiacyclopentadecan mit 2,6-Diphenylpyrylium nach Reinigung durch Säulenchromatographie das 1,3,5-Triaryl-1,5-pentandionderivat **1** (Schema 1). Die ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren von **1** bestätigten die vermutete Struktur. Das UV/Vis-Spektrum von **1** zeigte neben Banden im Bereich von 200 bis 300 nm auch eine Bande bei 380 nm, die die blassgelbe Farbe des Rezeptors bedingt.

Man kann das 1,5-Pentandionsystem von **1** ohne Schwierigkeiten in das entsprechende Pyryliumion überführen (Schema 2):^[5] Die Zugabe von Salpetersäure zu Lösungen von **1** in 1,4-Dioxan/Wasser (70:30) löst einen deutlichen Farbwechsel von Gelb zu Magentarot aus. Dieser Wechsel wird vom Auftreten einer neuen intensiven Absorptionsbande bei 550 nm im UV/Vis-Spektrum begleitet. Wir schreiben diese neue Bande dem durch Ringschluss gebildeten, stark delokalisierten Pyryliumion zu. Dieses Kation konnte in Form des Perchloratsalzes isoliert werden, und die spektroskopische Charakterisierung bestätigte wiederum die erwartete Struktur.

Ebenfalls untersucht wurden die Veränderungen im Absorptionsspektrum von **1** bei neutralen pH-Werten nach Zugabe von Anionen wie Chloriden, Bromiden, Sulfaten und Phosphaten (als Tetrabutylammoniumsalze) sowie nach Zugabe von ATP, ADP und GMP (als Natriumsalze). Die Fotografie in Abbildung 1 zeigt den Farbwechsel nach Zugabe äquimolarer Mengen dieser Anionen zu **1** in Dioxan/Wasser bei pH 6. Bei diesem pH-Wert bildet **1** entweder ohne Zugabe von Anionen oder bei Vorhandensein von Bromiden,

[*] Dr. R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, A. B. Descalzo, Prof. M. A. Miranda, Dr. J. Soto
Departamento de Química
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n, 46071 Valencia (Spanien)
Fax: (+34) 9-6-387-7349
E-mail: rmaez@qim.upv.es

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Ministerio de Ciencia y Tecnología (Projekte PB98-1430-C02-02, 1FD97-0508-C03-01 und AMB99-0504-C02-01). F.S. dankt dem Ministerio de Educación y Cultura für ein Promotionsstipendium.