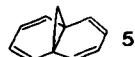


schirmt werden. Die Signalzuordnung konnte nur über ein zweidimensionales COSY-Experiment^[9] erreicht werden, weil dabei Kreuzsignale zwischen skalar gekoppelten Protonen auch dann auftreten, wenn, wie im vorliegenden Fall, die Kopplung im 1D-NMR-Spektrum nicht aufgelöst ist^[10]. Zur Erfassung der für die Zuordnung ausschlaggebenden Fernkopplung zwischen den Protonen der Brücke und denen an C-2,5,7,10 wurde die zur Betonung kleiner Spin-Spin-Wechselwirkungen bewährte Pulssequenz mit einem festen Zeitintervall (hier 50 ms) vor und nach dem zweiten 90°-Puls^[9b] verwendet. Wie Abbildung 1b zeigt, existiert ein Kreuzsignal zwischen dem 11-H-Signal und dem Hochfeldsignal bei $\delta = 1.59$, das damit den α -ständigen Perimeterprotonen 2,5,7,10-H zukommt.

Hochfeldverschiebungen beobachtet man auch für die ^{13}C -Resonanzsignale von C-2,5,7,10 und C-3,4,8,9, während sowohl C-11 als auch C-1,6 stark entschirmt werden. Die Signalzuordnung gelang hier über eine 2D- ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation^[11], deren Ergebnisse durch die Multiplizitäten im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt werden (Abb. 1c).

Während die Tieffeldverschiebung des C-11-Signals zum Teil als Folge eines paramagnetischen Ringstromeffekts gedeutet werden kann^[12], muß die starke Entschirrmung von C-1,6 auf eine positive Partialladung an diesen Positionen im Dianion zurückgehen. Positive Ladungen an den Brückenkopfpositionen wurden auch bei den Dianionen überbrückter [14]Annulene beobachtet^[3]. Dieser Befund wie auch die anderen NMR-Parameter von $1^{2\ominus}$ zeigen bemerkenswerte Parallelen zu den Daten von $3^{2\ominus}$, so daß für beide Systeme eine ganz ähnliche Ladungsverteilung gegeben sein muß. Dies ist im Rahmen der HMO-Theorie auch zu erwarten, da die tiefsten unbesetzten π -Molekülorbitale für **1** und **3**, die die Ladungsverteilung in den Dianionen im wesentlichen steuern, praktisch identisch sind^[5, 13].

Die $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung an C-11 von 136 Hz, die deutlich kleiner ist als die entsprechende Kopplung in **1** (142 Hz)^[6], sowie die Tieffeldlage des C-1,6-Resonanzsignals beweisen ferner, daß $1^{2\ominus}$ nicht als Dianion des Bisnorcaradiens **5**^[12, 14] formuliert werden kann. Wie bei Naphtha-



lin^[5, 15] dürfte auch bei **1** die Reduktion zum Dianion den Abstand der quartären C-Atome vergrößern. Die nicht aufgelöste $^3J(\text{H}, \text{H})$ -Kopplung zwischen 2-H und 3-H^[16] läßt ferner darauf schließen, daß $1^{2\ominus}$ durch Abwinklung der C-3-C-4- und C-8-C-9-Fragmente, ähnlich wie **4**^[8], stark gefaltet ist.

Der chemische Strukturbeweis für $1^{2\ominus}$ gründet sich auf die Oxidation mit Luftsauerstoff, die den Kohlenwasserstoff **1** in 88% Ausbeute zurückliefert. $1^{2\ominus}$ ist thermisch erstaunlich stabil, denn bei Raumtemperatur verschwinden im ^1H -NMR-Spektrum die Signale erst nach ca. 20 h, wenn auch das Solvens THF unter der Einwirkung von nicht umgesetztem Lithiummetall zerstört wird.

Eingegangen am 11. Juli 1988 [Z 2853]

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 228.
- [2] Vgl. Zitat 13 in E. Vogel, *Israel J. Chem.* **20** (1980) 215.
- [3] K. Müllen, T. Meul, P. Schade, H. Schmickler, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4992.
- [4] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 81.
- [5] R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **70** (1988) 694.
- [6] H. Günther, *Z. Naturforsch. B* **20** (1965) 695.
- [7] a) J. A. Pople, K. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4811; b) F. Baer, H. Kuhn, W. Regel, *Z. Naturforsch. A* **22** (1967) 103.

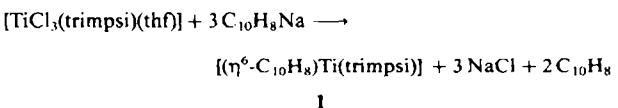
- [8] S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3384.
- [9] a) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2229; b) A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44** (1981) 542; c) Übersichten: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 350; H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *ibid.* **100** (1988) 507 bzw. **27** (1988) 490.
- [10] a) W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* **97** (1985) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 231; b) D. Moskau, H. Günther, *ibid.* **99** (1987) 151 bzw. **26** (1987) 156.
- [11] A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **50** (1977) 368; vgl. auch [9c].
- [12] H. Günther, W. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* **70** (1975) 807.
- [13] F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 1494; F. Gerson, K. Müllen, C. Wydler, *ibid.* **59** (1976) 1371.
- [14] a) D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* **94** (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 865; b) E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohneicher, *ibid.* **94** (1982) 878 bzw. **21** (1982) 869.
- [15] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7346.
- [16] Aus der Linienbreite der NMR-Signale schätzt man einen oberen Grenzwert von 5 Hz ab.

Arentitan(0)-Komplexe: Synthese und Struktur von $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(t\text{BuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3)]^{**}$

Von Thomas G. Gardner und Gregory S. Girolami*

Arentitan-Komplexe sind außerordentlich selten, und es sind nur zwei Hauptklassen bekannt: Ti^{II} -Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{Aren})\text{TiX}_2]^{[1-4]}$ und $[(\text{Aren})_2\text{Ti}^0]$ -Sandwichkomplexe^[5-8]. Zwar können die Sandwichkomplexe gut über Metallverdampfungs-Synthesen hergestellt werden, doch wurde postuliert, daß die reduktive Carbonylierung von Titanhalogeniden mit Naphthalinnatrium zu Titan(0)-Intermediaten führt, die irreversibel durch Kohlenmonoxid substituiert werden^[9]. Wir berichten hier über Isolierung, Charakterisierung und Kristallstrukturbestimmung des Naphthalintitan(0)-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(\text{trimpsi})]$ **1**, wobei trimpsi der dreizähnige Phosphanligand $t\text{BuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ist. Das Naphthalingerüst im 16e-Komplex **1** ist gefaltet, was auf einen partiellen Diendyl-Charakter und eine starke Metall- δ -Rückbindung deutet.

Die reduktive Carbonylierung von $[\text{TiCl}_3(\text{trimpsi})(\text{thf})]$ mit Naphthalinnatrium ergibt, wie wir schon früher fanden, den Carbonyltitan(0)-Komplex $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsi})]^{[10]}$. Bei Abwesenheit von Kohlenmonoxid entsteht bei der Reduktion in Tetrahydrofuran eine tief purpurrote Lösung, aus der der Naphthalinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(\text{trimpsi})]$ **1** erhalten werden kann.



1 bildet tief purpurrote, sehr luftröhrliche Kristalle; bei Raumtemperatur ist **1** sowohl in Lösung als auch im Festzustand beständig. Im Gegensatz zu den bekannten Bis(aren)titant(0)-Komplexen^[5] ist **1** paramagnetisch; der Komplex gibt weder in $[\text{D}_{14}]$ -Methylcyclohexan noch in anderen Solventen Signale im ^1H -NMR-Spektrum, die dem Naphthalin- oder dem trimpsi-Liganden zugeordnet werden können. Mit Kohlenmonoxid reagiert **1** rasch zu $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsi})]^{[10]}$.

[*] Prof. Dr. G. S. Girolami, T. G. Gardner
School of Chemical Sciences
The University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem Office of Naval Research und der A. P. Sloan Foundation (Fellowship für G. S. G.) gefördert. Wir danken Dr. S. Wilson und C. Stern für die Röntgenstrukturanalyse.

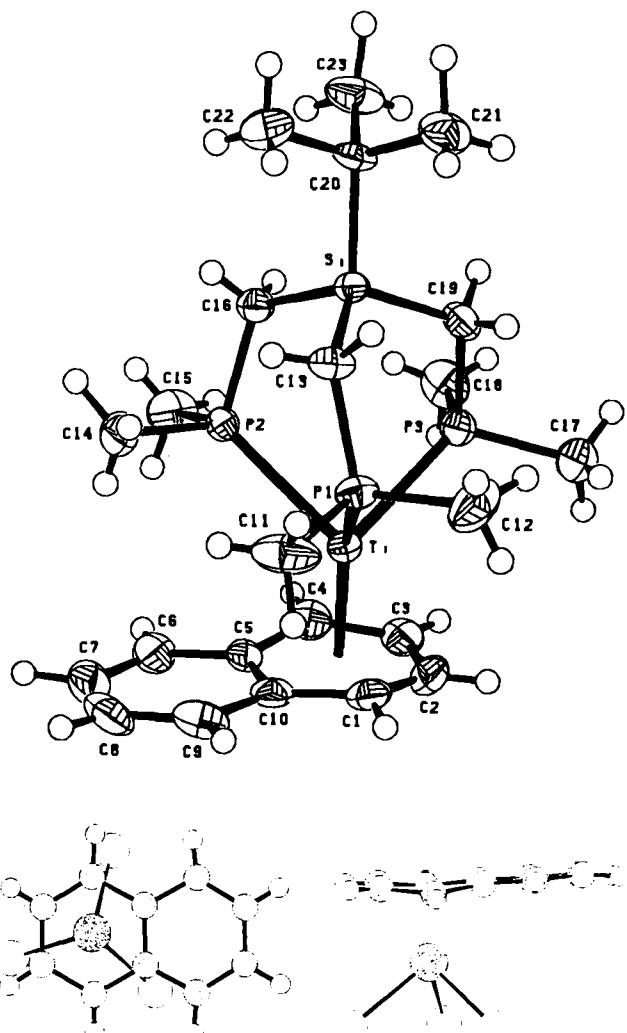


Abb. 1. Oben: Struktur von $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti(trimpsi)}]$ 1 im Kristall. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ti-P1 2.532(2), Ti-P2 2.552(2), Ti-P3 2.523(2), Ti-Cⁿ 1.833(1), Ti-C1 2.236(7), Ti-C2 2.303(8), Ti-C3 2.296(8), Ti-C4 2.244(7), Ti-C5 2.417(6), Ti-C10 2.390(7), Ti-Si 3.921(2), C1-C2 1.39(1), C2-C3 1.37(1), C3-C4 1.45(1), C4-C5 1.43(1), C5-C10 1.424(9), C5-C6 1.41(1), C6-C7 1.36(1), C7-C8 1.35(1), C8-C9 1.37(1), C9-C10 1.44(1), C10-C1 1.44(1), P1-Ti-P2 86.73(6), P1-Ti-P3 88.03(7), P2-Ti-P3 88.30(6), Si-Ti-Cⁿ 177.73, P1-Ti-Cⁿ 128.98(6), P2-Ti-Cⁿ 124.64(6), P3-Ti-Cⁿ 126.97(7). Unten links: Relative Orientierung der Phosphan- und des Naphthalinliganden. Wichtige Torsionswinkel [$^\circ$]: P1-Ti-Cⁿ-C1 16.1(6), P2-Ti-Cⁿ-C5 13.3(5), P3-Ti-Cⁿ-C3 10.1(6). Unten rechts: Seitenansicht der Konformation des Naphthalinliganden. Der koordinierte Ring ist gefaltet und weicht um 12.4° von der Planarität ab. Zur besseren Anschaulichkeit sind nur die Phosphoratome des trimpsi-Liganden eingezeichnet.

Die Molekülstruktur von 1 (Abb. 1)^[11] kann als dreibeiniger „Klavierstuhl“ beschrieben werden, wobei die P-Ti-P-Winkel mit durchschnittlich 87.7° nahezu gleich sind. Be- trachtung des Moleküls entlang dem Ti \cdots Si-Vektor (Abb. 1 unten links) zeigt die Stellung der drei Phosphanliganden zum Naphthalingerüst. Der mittlere P-Ti-Cⁿ-C-Torsions- winkel (C^n = Mittelpunkt des koordinierten Ringes) beträgt $13(1)^\circ$, was in etwa zwischen einer ecliptischen und einer gestaffelten Konformation liegt. Eine ähnliche Torsion von $19(1)^\circ$ findet sich in $[(\eta^6\text{-Naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[12], während in den verwandten Komplexen $[(\eta^6\text{-Anthracen})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ und $[(\eta^6\text{-Phenanthren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ eine streng gestaffelte Konformation mit einem Torsionswinkel von 30° vorliegt^[13, 14].

Abbildung 1 unten rechts zeigt eine Seitenansicht des Naphthalin-TiP₃-Teils von 1. Der koordinierte Ring ist entlang dem C1-C4-Vektor gefaltet (Diederwinkel 12.4°).

Der nichtkoordinierte Ring ist nahezu planar. Die Faltung bewirkt eine Aufspaltung der Ti-C-Abstände in drei Gruppen: C1 und C4 sind mit $2.24(1)$ \AA dem Ti am nächsten, C2 und C3 haben mit $2.30(1)$ \AA einen mittleren und C5 und C10 mit $2.40(1)$ \AA den größten Abstand zum Metallatom. Davon unterscheidet sich deutlich die Struktur des Bis(aren)-Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ti}]$, in dem die Benzolringe planar sind und nahezu gleiche Ti-C-Abstände von $2.217\text{--}2.247(8)$ \AA aufweisen^[8]. Es ist jedoch für Komplexe mit polycyclischen Arenen nicht ungewöhnlich, unterschiedliche M-C-Abstände zu haben, wobei der längste der zur gemeinsamen C-C-Bindung ist: Beispiele dafür sind die Komplexe $[(\text{Naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $[(\text{Anthracen})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ und $[(\text{Phenanthren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$, bei denen die π -gebundenen Ringe jedoch planar sind^[12\text{--}14]. In $[(\eta^6\text{-Naphthalin})_2\text{Cr}]$ ist das Naphthalingerüst ebenfalls nahezu planar^[15].

Die Faltung des Naphthalingerüsts kann man mit partiell Diendyl-Bindungscharakter in diesem Ring erklären. Dies ist in Einklang mit einer starken Metall \rightarrow Ligand- δ -Rückbindung^[16] aus einem besetzten Titan $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in das LUMO des Naphthalins, ein B_{2g} -Orbital^[17], zu dem die Kohlenstoffatome C1 und C4 große, C2 und C3 geringere und C5 und C10 keine Beiträge liefern. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß die „ σ “-Abstände Ti-C1 und Ti-C4 denen im Alkyltitan-Komplex $[\text{TiMe}_2(\text{dmpe})]$ ^[18] ($2.217(2)$ \AA ; dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) gleichen. Das starke Donorvermögen der (trimpsi)Ti-Einheit wurde bereits an den niedrigen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Schwingungsfrequenzen und den stark tieffeldverschobenen ^{13}C -NMR-Signale von $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsi})]$ deutlich^[10]. Die starke Metall \rightarrow Ligand-Rückbindung und die Diendyl-Verzerrung des Arenringes erinnert an Verhältnisse in elektronenreichen Butadien-Komplexen von Elementen der Gruppe 4, in denen eine Endiy-Bindung beobachtet wurde^[19, 20]. Der Diederwinkel in 1 ist mit 12.4° wesentlich kleiner als die Diederwinkel von $25\text{--}43^\circ$ in authentischen η^4 -Arenkomplexen früher Übergangsmetalle, bei denen eine η^6 -Koordination zu einer Überschreitung der 18-Elektronen-Regel führen würde^[21, 22]. Bemerkenswert ist, daß das Naphthalin-Dianion in Kristallen von $[\text{Li}(\text{tmEDA})_2\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ^[23] (TMEA = N, N, N', N' -Tetramethylethylendiamin) einen Diederwinkel von 14.5° hat. Die Faltung des Naphthalinringes in 1 ist nicht das Resultat sterischer Abstoßung durch die Methylgruppen des Phosphanliganden: der engste van-der-Waals-Kontakt zwischen dem trimpsi und dem freien Naphthalinring beträgt 3.04 \AA ($\text{H}14\text{b}\cdots\text{C}7$).

Der durchschnittliche Ti-P-Abstand in 1 liegt mit 2.536 \AA nahe bei den für Carbonyl(phosphan)titan(0)-Komplexe, z. B. $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsi})]$ ^[10], $[\text{Ti}(\text{CO})_3(\text{dmpe})_2]$ ^[24] und $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)(\text{dmpe})]$ ^[25], beobachteten Werten von $2.545\text{--}2.633$ \AA ; tatsächlich liegen alle Titan-Phosphan-Abstände im Bereich von 2.58 ± 0.07 \AA , ungeachtet der Oxidationsstufe, des Spinzustands oder der Koordinationszahl. Der Ti-Cⁿ-Abstand von $1.833(1)$ \AA ist geringfügig größer als in $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ti}]$ (1.736 \AA)^[8]. Der Si \cdots Ti-Cⁿ-Winkel beträgt 177.7° .

Der Komplex $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti(trimpsi)}]$ 1, der ein Zwischenprodukt für die Synthese anderer Titan(0)-Komplexe wie $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsi})]$ ist, zeigt eine ungewöhnlich starke Metall \rightarrow Ligand-Rückbindung in ein Naphthalin- δ -Acceptororbital, was eine Faltung des Naphthalingerüsts bewirkt.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 3.90 g (7.27 mmol) $[\text{TiCl}_3(\text{trimpsi})(\text{thf})]$ in 50 mL Tetrahydrofuran werden bei -78°C unter Röhren 21.8 mmol Naphthalinnatrium (150 mL, 0.145 M in THF) gegeben. Es bildet sich sofort eine purpurrote Lösung. Man läßt die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und

entfernt das Lösungsmittel sowie überschüssiges Naphthalin im Vakuum bei 25°C. Der tief purpurrote Rückstand wird mit Diethylether (5 x 200 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte auf 200 mL eingengegnet. Nach Abkühlen auf -20°C erhält man 1.4 g tief purpurrote Kristalle von **1** (40%); $F_p = 196-204^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 28. April,
veränderte Fassung am 5. September 1988 [Z 2728]

- [1] E. O. Fischer, F. Rohrschied, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 53.
- [2] H. Martin, F. Vohwinkel, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2416.
- [3] U. Thewalt, F. Österle, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) 317.
- [4] U. Thewalt, F. Stößlmaier, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 149.
- [5] M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1419.
- [6] P. D. Morand, C. G. Francis, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 56.
- [7] P. N. Hawker, E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 730.
- [8] O. N. Krasochka, A. F. Shestakov, G. G. Tairova, Y. A. Shvetsov, E. F. Kvashina, V. I. Ponomarev, L. O. Atovmyan, Y. G. Borod'ko, *Khim. Fiz.* 11 (1983) 1459; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 43387g.
- [9] K. M. Chi, S. R. Frerichs, B. K. Stein, D. W. Blackburn, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 163.
- [10] T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Organometallics* 6 (1987) 2551.
- [11] 1: $C_{21}H_{44}P_3SiTi$, $M=486.49$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a=9.796(6)$, $b=18.391(8)$, $c=14.922(5)$ Å, $\beta=92.52(3)^\circ$, $V=2686(4)$ Å³; $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=1.203$ g cm⁻³; $\mu_{\text{MoK}\alpha}=5.42$ cm⁻¹, $R=0.044$, $R_w=0.048$ für 377 Parameter und 2118 unabhängige Reflexe mit $I>2.58\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53343, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] V. Kunz, W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1052.
- [13] F. Hanic, O. S. Mills, *J. Organomet. Chem.* 11 (1968) 151.
- [14] K. W. Muir, G. Ferguson, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B* 1968, 467.
- [15] C. Elschenbroich, R. Möckel, W. Massa, M. Birkhahn, U. Zenneck, *Chem. Ber.* 115 (1982) 334.
- [16] J. C. Green, M. R. Kelly, P. D. Grebenik, C. E. Briant, N. A. McEvoy, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 239.
- [17] F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley, New York 1971, 161.
- [18] J. A. Jensen, S. R. Wilson, A. J. Schultz, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 8094.
- [19] G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3311.
- [20] S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3918.
- [21] J. O. Albright, S. Datta, B. Dezube, J. K. Kouba, D. S. Marynick, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 611.
- [22] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723.
- [23] J. J. Brooks, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7346.
- [24] P. J. Domaille, R. L. Harlow, S. S. Wreford, *Organometallics* 1 (1982) 935.
- [25] S. S. Wreford, M. B. Fischer, J.-S. Lee, E. J. James, S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 458.

Metallionenselektive Austauscherharze durch Matrixprägung mit Metallmethacrylaten

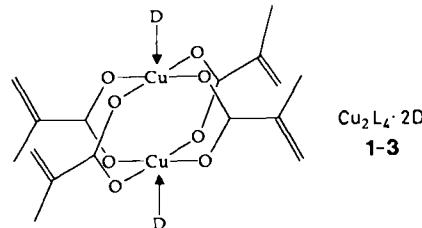
Von **Wilhelm Kuchen*** und **Jürgen Schram**

Es wurde verschiedentlich versucht, die Ionenselektivität von Austauscherharzen dadurch zu erhöhen, daß man eine vernetzende Polymerisation monomerer oder oligomerer Komplexbildner in Gegenwart von Metall-Ionen durchführte. Ein Templateffekt sollte die bevorzugte Aufnahme der betreffenden Ionensorte durch das Harz bewirken^[1]. Ähnliches war bereits für Polymere mit chiralen Hohlräumen bei der Trennung von Racematen beobachtet worden^[2].

Uns gelang es nun, die Selektivität dadurch zu steigern, daß wohldefinierte Metallkomplexe mit polymerisations-

fähigen Liganden vernetzend copolymerisiert wurden. Nach Abtrennung der Metall-Ionen mit einem geeigneten Elutionsmittel bleiben nach unseren Vorstellungen im Harz Haftgruppenanordnungen zurück, die gleichsam maßgeschneidert sind für die Aufnahme der Ionenart, die der Komplex enthielt, mit dem die Matrix geprägt wurde^[3].

Wir berichten im folgenden über die Anwendung dieses Prinzips auf Kupfer(II)-methacrylate $\text{Cu}_2\text{L}_4 \cdot 2\text{D}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$ (**1**, $\text{D} = \text{H}_2\text{O}$; **2**, $\text{D} = \text{Pyridin}$; **3**, $\text{D} = 4\text{-Vinylpyridin}$ (vpy)). Ergebnisse, die wir mit Komplexen ML_2 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+} , Pb^{2+}) und M_4OL_6 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Pb^{2+}) erhalten haben, sind in ^[4a] aufgeführt, entsprechende Versuche mit Metallacrylaten in ^[4b] beschrieben.



Aus den Kupferkomplexen **1-3** wurden die durch Wasser gut benetzbaren, makroporösen Harze **1_H-3_H** (spezifische Oberfläche ca. $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) hergestellt, indem man die Komplexe in Gegenwart eines inerten Solvens (Porogen), in diesem Fall Benzol/Methanol, mit Ethylenglycoldimethacrylat (EGMDA) als Vernetzer radikalisch (Starter: Azodiisobutyronitril (AIBN)) polymerisierte (Füllungspolymerisation in Ampullen). Die Harze wurden nach der Polymerisation gemahlen, eine geeignete Korngröße (0.8-0.2 mm) ausgesiebt und durch Trocknen im Vakuum das Solvens vollständig entfernt. Geringe nicht einpolymerisierte Anteile ließen sich mit Methanol auswaschen.

Zu Vergleichszwecken stellten wir analog die „Blindharze“ **1_B** und **3_B** her, die die gleiche Anzahl polymerisationsfähiger Liganden (eingesetzt als Ammoniumsalz NH_4L bzw. als Mischung von NH_4L und vpy) enthalten, jetzt jedoch rein statistisch in der Matrix verteilt.

Die in Remission gemessenen Elektronenanspektralnen der grünen oder blauen kupfergeprägten Harze unterscheiden sich nicht signifikant von den Spektren der entsprechenden Komplexe **1-3**. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Anordnung der Liganden um Cu^{2+} in den Ausgangskomplexen **1-3** und in den Harzen **1_H-3_H** die gleiche ist.

Zur Untersuchung des Austauschverhaltens der Harze wurden sie zunächst mit $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (1 M an beiden Komponenten) in die Ammoniumform übergeführt; dabei wurden alle jene Metall-Ionen, die für das Elutionsmittel erreichbar waren, als Amminkomplexe aus den Harzen entfernt (ca. 60-70% der als Komplex eingesetzten Metall-Ionen).

Nun wurde im Batch-Verfahren (Schütteln der Harze mit einer Metallsalzlösung) die effektive Kapazität bestimmt, d. h. die maximale Menge an Metall-Ionen, die eine bestimmte Menge Harz unter gegebenen Bedingungen aufnimmt.

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1 zeigt, daß die kupfergeprägten Harze **1_H-3_H** eine erhöhte effektive Kapazität bezüglich Cu^{2+} aufweisen. Bei der Beladung nahmen die Harze ca. 30-40% der bei ihrer Herstellung als Komplex eingesetzten Metall-Ionen wieder auf und veränderten ihre Kapazität auch nach vielen Be- und Entladungscyclen nicht. Ein „Ausbluten“ der Harze fand also nicht statt.

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. J. Schram

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf