

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

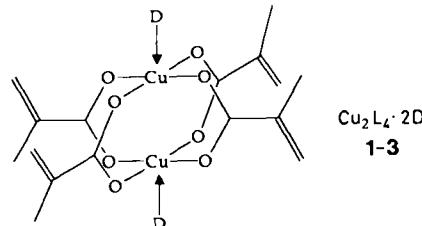
Von **Wilhelm Kuchen*** und **Jürgen Schram**

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 Elektronenabsorptionspektren 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

Tabelle 1. Efektive Kapazität [$\mu\text{mol/g}$ Harz] kupfergeprägter Harze und entsprechender Blindharze bezüglich verschiedener Kationen M^{2+} . Ermittlung im Batch-Verfahren (25°C, 2.5 h, Lösung 4.08×10^{-3} M an $M^{2+} \approx 200 \mu\text{mol M}^{2+}$ pro g Harz, pH 4.7 durch Essigsäure/Acetatpuffer).

Harz	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
1 _H	10.3	7.4	15.5	45
2 _H	9.7	7.8	15.2	49
1 _B	4.6	4.6	16.5	12.5
3 _H	12.4	5.7	6.7	52
3 _B	3.2	4.1	12.6	30

Bietet man den Harzen simultan zwei Arten von Metall-Ionen in gleicher Konzentration an, so beobachtet man die Anreicherung einer Ionenart im Harz.

Aus der Beziehung (a) erhält man den Selektivitätskoeffizienten $k^{(S)}$ gemäß (b).



$$k = \frac{[\text{M2}]_{\text{Harz}} [\text{M1}]_{\text{Lösung}}}{[\text{M1}]_{\text{Harz}} [\text{M2}]_{\text{Lösung}}} \quad (\text{b})$$

Auch die Blindharze 1_B und 3_B zeigen eine gewisse Metallionenselektivität, bedingt durch eine unterschiedlich starke Wechselwirkung der Metall-Ionen mit den hier lediglich statistisch verteilten, nicht komplexegerecht angeordneten Haftgruppen. Daher ermöglicht ein Vergleich der k -Werte der geprägten Harze mit denen der Blindharze eine Abschätzung des Einflusses der Prägung auf die Selektivität. Als Maß für die durch die Prägung hervorgerufene Selektivität kann ein relativer Selektivitätskoeffizient k' definiert werden [Gl. (c)].

$$k' = \frac{k_{\text{Harz, geprägt}}}{k_{\text{Blindharz}}} \quad (\text{c})$$

Wie Tabelle 2 zeigt, ergaben sich für Kupfer k' -Werte > 1 : Die Cu^{2+} -Selektivität der geprägten Harze ist also gegenüber der der Blindharze deutlich bis drastisch erhöht.

Tabelle 2. Mischbeladungen kupfergeprägter Harze und entsprechender Blindharze mit M1(Cu^{2+}) und M2; Batch-Verfahren (25°C, 2.5 h, Lösung 2.04×10^{-3} M an M1 und M2 $\approx 100 \mu\text{mol M1 und M2 pro g Harz, pH 4.7}$ durch Essigsäure/Acetatpuffer).

Harz	M2^{2+}	$[\text{M1}]_{\text{Harz}}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$[\text{M2}]_{\text{Harz}}$ [$\mu\text{mol/g}$]	k	k'
1 _H	Zn	46	1.4	58	14
	Cd	49	0.70	136	41
	Pb	45	2.8	28	62
2 _H	Zn	47	1.4	62	15
	Cd	50	0.65	153	46
	Pb	46	2.9	29	63
1 _B	Zn	11.9	3.1	4.2	—
	Cd	13.2	4.4	3.3	—
	Pb	6.2	12.6	0.46	—
3 _H	Zn	52	2.3	46	3.2
	Cd	56	0.20	635	61
	Pb	52	0.22	491	223
3 _B	Zn	20	1.7	14	—
	Cd	23	2.8	10.4	—
	Pb	19	9.8	2.2	—

Obwohl die effektive Kapazität der geprägten Harze (in unseren Versuchen nicht optimiert!) noch gering ist, sind sie in der Lage, aus sehr verdünnten Lösungen Cu^{2+} selektiv zu entfernen, wie folgendes Experiment zeigt:

An einer Säule (300 mm \times 14 mm) mit 10 g 3_H gelang es, aus 25 L einer Lösung (jeweils 2×10^{-5} M an Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} und Zn^{2+} , pH 4.8) ca. 70% der Kupfer-Ionen zu entfernen (Durchflußgeschwindigkeit 15 mL min⁻¹), während

die anderen Metall-Ionen nahezu vollständig die Säule passierten. Weiterhin konnten einem Brauchwasser auf diese Weise Cu^{2+} -Ionen bis unter die Nachweisgrenze (Differentialpulsinversvoltammetrie) entzogen werden, wobei sich die Kupfer-Ionen, wie an der intensiven Färbung der oberen Säulenschicht zu erkennen war, in einer sehr schmalen Zone im oberen Teil der Säulenfüllung konzentrierten. Da sie aus dieser Zone mit nur wenig Elutionsmittel vollständig herauszulösen waren, ergab sich zusätzlich eine sehr hohe Anreicherung. Mit den hier vorgestellten Harzen lässt sich also Kupfer aus hochverdünnten Lösungen selektiv entfernen und anreichern.

Da es uns inzwischen gelungen ist, auch durch Verwendung anderer Metallkomplexe die Selektivität von Harzen erheblich zu steigern, kann das von uns hier geschilderte Prinzip als ein interessantes alternatives Verfahren zur Herstellung ionenselektiver Austauscherharze angesehen werden.

Experimentelles

Tetrakis(μ -methacrylato- O, O')-bis[aquakupfer(II)] 1 ($M = 503.4$): Eine Mischung von 10.0 g (45.2 mmol) basischem Kupfercarbonat und 16.0 g (186 mmol) Methacrylsäure in 50 mL Methanol röhrt man zunächst 24 h bei Raumtemperatur und erhitzt sodann 5 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von weiteren 150 mL Methanol erhitzt man erneut kurz zum Sieden, filtriert und beläßt das Filtrat ca. 12 h bei -20°C . Nach dieser Zeit haben sich blaue Nadeln abgeschieden, die man aus Methanol umkristallisiert. 11 g (48%) Ausbeute; Zersetzung bei ca. 196–198°C; M (osmometrisch in Benzol) = 483; $\mu_{\text{eff}} = 1.35 \mu_B$ (298 K); λ_{max} (Remission) = 722, 364 nm.

2 und 3: 10.0 g (19.9 mmol) 1 in 200 mL Methanol versetzt man in der Siedehitze mit 4.0 g Pyridin bzw. 5.2 g 4-Vinylpyridin (jeweils 50.0 mmol). Das nach ca. 12 h bei -20°C ausgefallene Produkt wird aus Benzol umkristallisiert.

Tetrakis(μ -methacrylato- O, O')-bis[(pyridin)kupfer(II)] 2 ($M = 625.6$): 9.6 g grüne Nadeln (77%); Zersetzung bei ca. 183–184°C; M (osmometrisch in Benzol) = 614; $\mu_{\text{eff}} = 1.39 \mu_B$ (298 K); λ_{max} (Remission) = 749, 384 nm.

Tetrakis(μ -methacrylato- O, O')-bis[(4-vinylpyridin)kupfer(II)] 3 ($M = 677.7$): 9.9 g grüne Nadeln (73%); Zersetzung bei ca. 187–189°C; M (osmometrisch in Benzol) = 689; $\mu_{\text{eff}} = 1.45 \mu_B$ (298 K); λ_{max} (Remission) = 746, 386 nm. Von 3 wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt [6a, b].

Die Harze wurden nach der in [2b] angegebenen Methode hergestellt (siehe auch Tabelle 3).

Tabelle 3. Zusammensetzung der Polymerisationsmischungen [a].

Harz	Prägekomplex [g]	Solvans [g]	
		MeOH	Benzol
1 _H	1.485 1	20	20
2 _H	1.846 2	—	40
1 _B	1.217 NH ₄ L	20	20
3 _H	2.000 3	—	40
3 _B	1.217/0.615 NH ₄ L/vpy	20	20

[a] Es wurden jeweils 40 g EGDMA als Vernetzer und 0.200 g AIBN als Starter verwendet.

Ein eingegangen am 15. Juli 1988 [Z 2861]

[1] a) H. Bernhard, F. Grass, *Monatsh. Chem.* 98 (1967) 1050, 1464; b) H. Nishide, E. Tsuchida, *Makromol. Chem.* 177 (1976) 2295; c) H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15 (1977) 3023; d) V. A. Kabanov, A. A. Efendiev, D. D. Orujev, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 259; e) M. Kato, H. Nishide, E. Tsuchida, T. Sasaki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 1803; f) A. A. Efendiev, V. A. Kabanov, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2077; g) S. N. Gupta, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 1609.

[2] a) G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4329; b) G. Wulff, J. Vietmeier, H.-G. Poll, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 731; c) G. Wulff in W. T. Ford (Hrsg.): *Polymeric Reagents and Catalysts (ACS Symp. Ser.* 308 (1986)), S. 186.

[3] a) U. Braun, W. Kuchen, E. Lehner, A. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 477; b) U. Braun, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1983; c) U. Braun, W. Kuchen, *Chem. Ztg.* 108 (1984) 255.

[4] a) J. Schram, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1988; b) J. Schram, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1984.

[5] Siehe *Pure Appl. Chem.* 29 (1972) 619.

[6] a) D. Mootz, A. Deeg, persönliche Mitteilung; b) A. Deeg, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1988.