

- [15] T. Steiner, G. Koellner, K. Gessler, W. Saenger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 511.
- [16] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 101.
- [17] V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 988.
- [18] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2341.
- [19] Basierend auf den Angaben von A. Bondi (*J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441) und A. I. Kitaigorodsky (*Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London, 1973) ergibt sich aus den van-der-Waals-Radien des Wasserstoffatoms (1.20 Å) und denen des Sauerstoffatoms (1.50 Å) ein van-der-Waals-Abstand von 2.70 Å. Vergleiche hierzu auch die Diskussion in Lit. [13].
- [20] P. Behrens, G. van de Goor, M. Wiebecke, C. Braunbarth, A. M. Schneider, J. Felsche, G. Engelhardt, P. Fischer, K. Fütterer, W. Depmeier, Poster, vorgestellt auf dem 8th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, Ottawa, 31. Juli – 5. August 1994.
- [21] Bei Anwendung der Fluorid-Methode entsteht $[\text{CoCp}_2]\text{F}$ -DOH nur als Nebenprodukt bei hohen Synthesetemperaturen [6]. Reinphasiges $[\text{CoCp}_2]\text{OH}$ -DOH läßt sich aber nach der klassischen basischen Hydrothermalsynthese erhalten. Die Rietveld-Verfeinerung von Pulver-Röntgenbeugungsdaten, die Verfeinerung eines Einkristallbeugungs-Datensatzes (beide bei 298 K aufgenommen), das Auftreten einer Phasenumwandlung bei 228 K sowie das in Abb. 3 gezeigte IR-Spektrum weisen darauf hin, daß die $[\text{CoCp}_2]^+$ -Kationen im $[\text{CoCp}_2]\text{OH}$ -DOH bei Raumtemperatur rotationsfehlgeordnet sind (B. Lindlar, G. van de Goor, A. M. Schneider, P. Behrens, J. Felsche, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [22] G. van de Goor, K. Hoffmann, F. Marlow, S. Kallus, P. Behrens, F. Schüth, *Adv. Mater.*, im Druck.

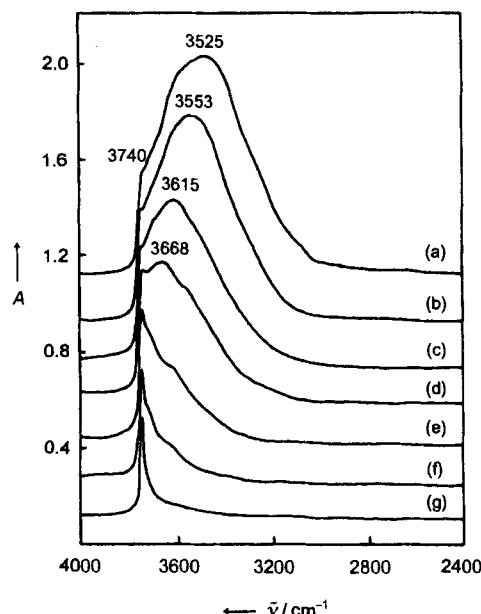


Abb. 1. IR-Spektren von templatfreiem MCM-41, evakuiert bei a) Raumtemperatur (ca. 25 °C), b) 100 °C, c) 150 °C, d) 200 °C, e) 250 °C, f) 300 °C, g) 350 °C und h) 450 °C.

Zur Unterscheidung der Silanolgruppen im mesoporösen Molekularsieb MCM-41**

Jiesheng Chen*, Qinghua Li, Ruren Xu und Fengshou Xiao

Die erfolgreiche Synthese der M41S-Materialien^[1, 2] – Verbindungen einer neuen Klasse von Silicaten mit gleichförmigen Mesoporen – versprach viele neue Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, bei der Sorption, der molekularen Erkennung, in der Photochemie und der Elektronik^[3–7]. Zu den Mitgliedern der M41S-Familie zählt MCM-41, eine Verbindung, deren hexagonal angeordneten Mesoporen je nach Syntheseverfahren Durchmesser zwischen 20 und 100 Å haben. Die anorganischen Wände, so wurde postuliert^[2], bestehen wie auch bei anderen amorphen Silicaten aus strukturell nicht geordneten SiO_4 -Tetraedern. Durch NMR-Studien^[2, 8] konnte festgestellt werden, daß MCM-41 sowohl vor als auch nach dem Entfernen des Templaats eine große Menge Silanolgruppen enthält. Sie könnten als funktionelle Gruppen in chemischen Reaktionen genutzt oder zur Verankerung von Molekülen mit anderen funktionellen Gruppen verwendet werden. Während die Struktur und die Stabilität der Poren gut untersucht und verstanden worden sind, ist nur wenig über die Natur der Silanolgruppen in MCM-41 bekannt. Um Licht in dieses Dunkel zu bringen, untersuchten wir die IR-Absorptionen der Silanolgruppen templatfreier MCM-41-Proben in Abhängigkeit von der Evakuierungstemperatur vor und nach ihrer Silylierung mit Chlortrimethylsilan (CTMS) oder Chlortriphenylsilan (CTPS).

Abbildung 1 zeigt die IR-Spektren von templatfreien MCM-41-Proben zwischen 4000 und 2400 cm⁻¹, die bei verschiedenen Temperaturen (1×10^{-3} mbar) evakuiert wurden. Bei Raum-

temperatur enthält das Spektrum eine unstrukturierte breite Bande im Bereich 3700–3200 cm⁻¹ (Maximum bei ca. 3525 cm⁻¹) und eine schwach ausgeprägte Schulter bei ca. 3740 cm⁻¹. Es tritt auch eine kleine Bande (nicht gezeigt) bei ca. 1685 cm⁻¹ auf, die von adsorbiertem Wasser herrührt. Evakuiert man die Probe bei 100 °C, so verschwindet diese Bande, d.h. das adsorbierte Wasser wird abgegeben, und die Bande zwischen 3700 und 3200 cm⁻¹ wird schmäler und ihr Maximum zu einer höheren Frequenz verschoben (ca. 3553 cm⁻¹). Die Bande bei 3740 cm⁻¹, die schon früher bei im Vakuum calciniertem MCM-41 aufgefallen war^[9], wird isolierten Silanolgruppen zugeordnet. Die Absorption bei 3553 cm⁻¹ wird Silanolgruppen zugesprochen, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind^[10, 11]. Berücksichtigt man die Tatsache, daß die innere Oberfläche von MCM-41 wesentlich größer als die äußere ist, so müßten die meisten Silanolgruppen auf der inneren Oberfläche zu finden sein. Wenn die Evakuierungstemperatur erhöht wird, verschwindet der niederfrequente Teil der bei Raumtemperatur auftretenden, breiten Bande, was die Kondensation der an H-Brücken beteiligten Silanolgruppen anzeigen. Bei 450 °C tritt nur noch die Absorption bei 3740 cm⁻¹ auf, und sie hat nahezu dieselbe Intensität wie bei Raumtemperatur. Die isolierten Silanolgruppen sind demnach viel temperaturstabilier als die H-verbrückten. Letztere zu unterscheiden ist kaum möglich, da die gegenseitigen Wechselwirkungen eine breite, analytisch unaugliche IR-Bande bedingen.

Wird MCM-41 mit Chlortrimethylsilan silyliert, ändert sich das Aussehen der IR-Spektren (Abb. 2). Die Spektren zeigen eine scharfe Absorption bei 2966 cm⁻¹ und ein schwaches Signal bei 2923 cm⁻¹, das für Trimethylsilylgruppen charakteristisch ist. Die Bande bei 3740 cm⁻¹ tritt nicht auf, was auf eine gute Zugänglichkeit der isolierten Silanolgruppen für CTMS schließen läßt. Wie gezeigt werden konnte^[2], führt die Silylierung mit CTMS zu einer deutlichen Verkleinerung der Porengröße von MCM-41. Dies bedeutet, daß die Silylierung in den mesoporösen Kanälen stattgefunden hat. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum enthält eine breite, im Spektrum der nichtsilylierten Probe nicht auftretende Bande (3600–

[*] Prof. J. Chen, Q. Li, Prof. R. Xu, Dr. F. Xiao
Department of Chemistry, Jilin University
Changchun 130023 (China)
Telefax: Int. + 431 8923 907

[**] Diese Arbeit wurde von der National Natural Science Foundation of China und dem Hauptlabor für anorganische Hydrothermalsynthese (Jilin University) unterstützt.

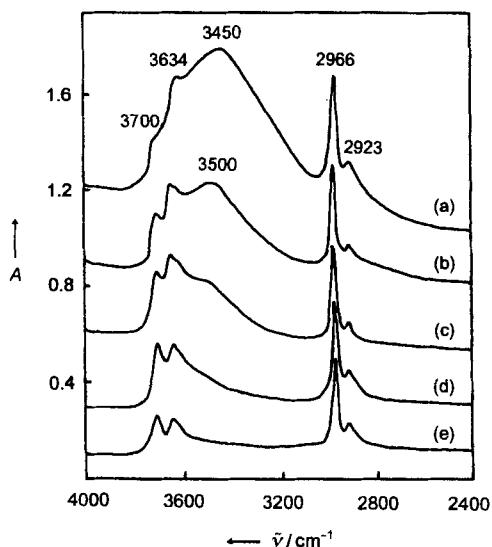


Abb. 2. IR-Spektren von CTMS-silyliertem MCM-41, evakuiert bei a) Raumtemperatur, b) 100 °C, c) 200 °C, d) 300 °C und e) 450 °C.

3200 cm⁻¹) mit zwei Schultern bei 3700 und 3634 cm⁻¹. Die silylierte Verbindung enthält Wasser, wie sich an dem (nichtgezeigten) Signal bei 1685 cm⁻¹ erkennen lässt. Wie bei der nichtsilylierten Probe wird das adsorbierte Wasser beim Aufheizen entfernt, und die breite Bande wird schmäler. Die beiden Absorptionen bei 3700 und 3634 cm⁻¹ verlieren zwar stark an Intensität, bleiben aber bis 450 °C erhalten.

Eine ganz ähnliche Veränderung zeigt sich mit steigender Evakuierungstemperatur im Spektrum der mit CTPS silylierten Probe (Abb. 3). Die schwachen Absorptionen bei 3075 und

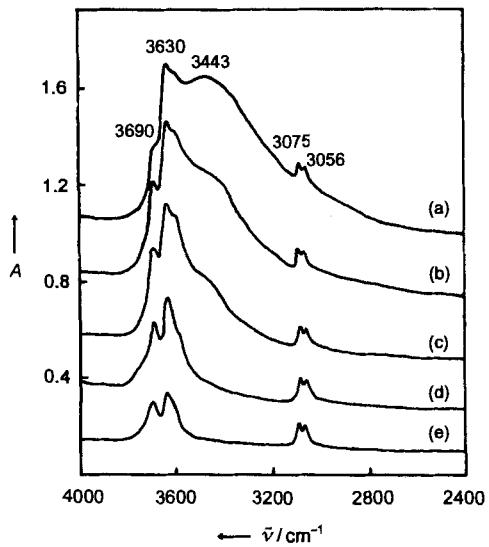


Abb. 3. IR-Spektren von CTPS-silyliertem MCM-41, evakuiert bei a) Raumtemperatur, b) 100 °C, c) 200 °C, d) 300 °C, e) 450 °C.

3056 cm⁻¹ können den Triphenylsilylgruppen zugeordnet werden. Bei 3740 cm⁻¹ tritt keine Bande auf, aber die Evakuierung bei höheren Temperaturen lässt zwei Signale bei 3690 und 3630 cm⁻¹ deutlich hervortreten. Die Anwesenheit von Triphenylsilyl- und die Abwesenheit isolierter Silanolgruppen ist ein sicherer Hinweis darauf, daß diese mit CTPS unter Bildung von Si-O-SiPh₃-Bindungen reagieren, obschon CTPS sehr groß ist.

Aus dem Vergleich der Spektren der nichtsilylierten mit denen der silylierten Verbindungen kann man schließen, daß in templatfreiem MCM-41 mindestens vier verschiedene Silanolgruppen vorliegen: 1) isolierte Silanolgruppen mit einer Bande bei 3740 cm⁻¹, 2) Silanolgruppen, von deren Schwingungen die Banden zwischen 3690 und 3700 cm⁻¹ herrühren, 3) Silanolgruppen, die die Absorption zwischen 3620 und 3640 cm⁻¹ verursachen, 4) Silanolgruppen mit IR-Signalen bei niedrigeren Frequenzen (3600–3450 cm⁻¹). Die letztgenannten drei Typen von Silanolgruppen sind vermutlich an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt; die Stärke der H-Brücke ist aber von Typ zu Typ verschieden. Anhand von Literaturdaten^[10–12] ordnen wir die Silanolgruppen folgendermaßen zu (Abb. 4): Eine Silanolgruppe des Typs 2 bildet mit ihrem Sauerstoffatom eine H-Brücke mit dem Proton einer benachbarten Silanolgruppe. Bei Silanolgruppen des Typs 3 ist das Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom einer benachbarten Silanolgruppe gebunden, während Silanolgruppen des Typs 4 wahrscheinlich zu Ketten wechselseitig verbrückender Hydroxygruppen gehören^[12].

In den nichtsilylierten MCM-41-Proben gibt es nicht nur innerhalb eines Typs von Silanolgruppen Wechselwirkungen, sondern auch zwischen allen vier Typen. Daher sind die Silanolgruppen der Typen 2–4 sogar dann ununterscheidbar, wenn eine beträchtliche Menge der Hydroxygruppen durch Evakuieren bei hohen Temperaturen entfernt wurde. Silyliert man aber, so wird ein Teil der Silanolgruppen in Siloxane überführt, die die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Typen teilweise unterbinden. Da einige der Silanolgruppen bei erhöhten Temperaturen kondensieren, ergeben die verbleibenden OH-Gruppen im IR-Spektrum aufgelöste Signale. Weiterhin verhindern die Siloxane die Wanderung von Protonen auf der Oberfläche von MCM-41, so daß die an H-Brücken beteiligten Silanolgruppen viel schwerer durch Ausheizen entfernt werden können, als jene in nichtsilyliertem MCM-41. Dies zeigt sich auch daran, daß bei 450 °C alle H-verbrückten Silanolgruppen der nichtsilylierten MCM-41-Proben entfernt worden sind, während jene vom Typ 2 und 3 in beiden silylierten Proben bei dieser Temperatur noch vorhanden waren. Bei gegebener Temperatur sind die IR-Banden der Silanolgruppen des Typs 2 und 3 der mit CTPS silylierten Proben intensiver als die der mit CTMS silylierten (siehe Abb. 1 und 3). CTPS ist demnach eine effektivere Sperre als CTMS, was wahrscheinlich an der Größe liegt.

Experimentelles

MCM-41 wurde hydrothermal nach Lit.[2] synthetisiert. Das Synthesegel hatte die molare Zusammensetzung 0.35 TMAOH:1 SiO₂:0.7 CTABr:25.0 H₂O (CTABr = Cetyltrimethylammoniumbromid, TMAOH = Tetramethylammoniumhydroxid). Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte eine hohe Kristallinität der Proben an. Die Templatmoleküle wurden durch 10 h Calcinen bei 550 °C an Luft entfernt. Die Silylierungen wurden folgendermaßen durchgeführt: MCM-41 (templatfrei, durch Aufheizen auf 100 °C von der größten Menge adsorbierten Wassers befreit) wurde mit einer Lösung von CTMS oder CTPS in 80 °C heißem Toluol 48 h gerührt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, mit siedendem Toluol und Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die IR-Spektren wurden auf einem Nicolet-5DX-FTIR-Spektrometer gemessen (PreBlinge in Substanz, 10 mg Masse, 12 mm Durchmesser, Quarzelle mit CaF₂-Fenstern). Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde festgestellt, daß die PreBlinge die gleiche Kristallinität wie

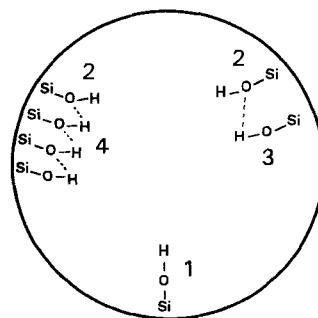


Abb. 4. Schematische Darstellung der vier Typen von Silanolgruppen in einem Kanal von MCM-41.

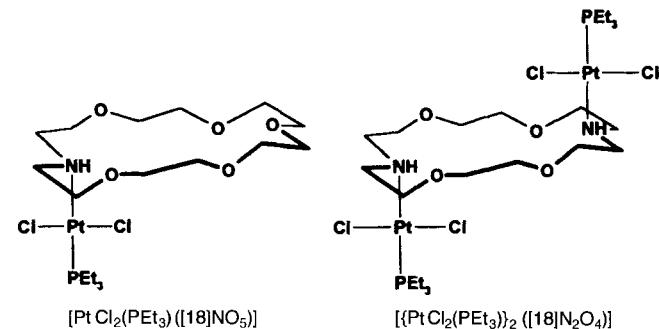
die pulverförmigen Proben hatten. Vor der Messung wurde jede Probe ca. 1 h bei der gewählten Temperatur ausgeheizt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Auflösung der Spektren betrug 4 cm^{-1} .

Eingegangen am 30. Juni 1995 [Z8149]

Stichworte: IR-Spektroskopie · Mikroporosität · Siliciumverbindungen

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [3] J. M. Thomas, *Nature* **1994**, *368*, 289.
- [4] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 322.
- [5] R. Schmidt, M. Stocker, E. Hansen, D. Akporiaye, O. H. Ellestad, *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 443.
- [6] C. G. Wu, T. Bein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1109; *Science* **1994**, *264*, 1757.
- [7] A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, M. A. Miranda, M. J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9767.
- [8] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 17.
- [9] A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
- [10] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**, S. 622–729.
- [11] B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Langmuir* **1991**, *7*, 1695.
- [12] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4991, zit. Lit.

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{NH}_3)]$ mit Azakronenethern wie $[12]\text{NO}_3$, $[15]\text{NO}_4$ und $[18]\text{NO}_5^{[6]}$ in Chloroform wird der Amminligand durch den Kronenether ersetzt; dieser bindet über das sekundäre Stickstoffatom. Dabei bilden sich Komplexe des Typs $[\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}_{2}(\text{Azakrone})]$ (Schema 1). Genauso reagiert der Ammin-Platin-Komplex mit $[18]\text{N}_2\text{O}_4$ im Verhältnis 2:1 unter Verdrängung zweier Äquivalente Ammoniak zum zweikernigen Komplex $[\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}_{2}([18]\text{N}_2\text{O}_4)]$ (Schema 1), analog zur Bildung des Rhodium-Komplexes $[\{\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)\}_{2}([18]\text{N}_2\text{O}_4)]^{[7]}$.



Schema 1.

Aus der Kristallstrukturanalyse^[8] von $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)([18]\text{NO}_5)]$ (Abb. 1) geht hervor, daß das quadratisch-planare Pt-Komplexfragment senkrecht zum Kronenether-Ring angeord-

Übergangsmetallkomplexe als Wirt und als Gast: Koordination eines Platin-Ammin-Komplexes in zweiter Sphäre an einen Platin-haltigen Azakronenether **

Beth R. Cameron, Sonia S. Corrent und Stephen J. Loeb*

Ein Übergangsmetallkomplex kann als Gastmolekül fungieren, wenn seine Liganden peripherale Wasserstoffbrücken-Donorgruppen enthalten, die an Wasserstoffbrücken-Acceptorgruppen im Wirtmolekül binden können („Koordination in zweiter Sphäre“, second-sphere coordination). Dieses Phänomen wurde von Stoddart in einem Übersichtsartikel diskutiert; die meisten dieser Addukte bestehen aus Kronen- oder Benzokronenethern und Übergangsmetallkomplexen mit Aqua- oder Amminliganden^[11]. Alternativ dazu wurden kürzlich Übergangsmetallkomplexe mit peripheren Wasserstoffbrücken-Acceptorgruppen als Wirte für neutrale, kationische und anionische Gastmoleküle eingesetzt. Diese Art Wirtmolekül wird oft als Metallozeptor bezeichnet^[2–5].

Wir berichten nun über die Darstellung neuartiger Metallozeptoren, die aus an Azakronenether koordinierten Phosphan-Platin(II)-Komplexfragmenten bestehen, über die Ermittlung von Wirt-Gast-Assoziationskonstanten mit $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie und über die Strukturbestimmung der ersten Wirt-Gast-Verbindung, in der sowohl Wirt als auch Gast Übergangsmetallverbindungen sind.

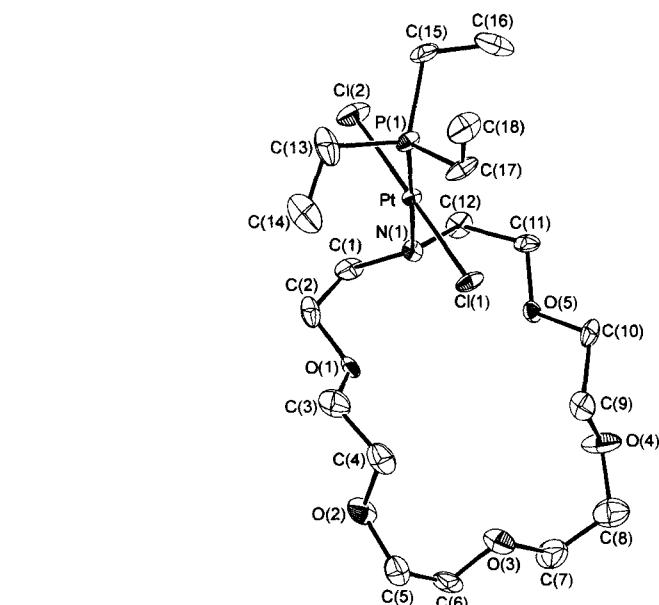


Abb. 1. Struktur des Wirtes $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)([18]\text{NO}_5)]$ im Kristall (ORTEP-Darstellung). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pt-P(1) 2.231(6), Pt-Cl(1) 2.282(5), Pt-Cl(2) 2.316(6), Pt-N(1) 2.10(2); P(1)-Pt-Cl(1) 92.9(2), P(1)-Pt-Cl(2) 89.7(2), P(1)-Pt-N(1) 177.9(5), Cl(1)-Pt-Cl(2) 177.4(2), Cl(1)-Pt-N(1) 87.7(4), Cl(2)-Pt-N(1) 89.7(4).

net ist. In diesem Azakronenetherkomplex stehen die alternierenden Sauerstoffatome O(1), O(3) und O(5) für Wasserstoffbrückenbindungen mit einem passenden Gastmolekül, z.B. Ammonium-Ionen mit ihrer komplementären, pyramidalen Struktur, zur Verfügung was zu Addukten des Typs A führt.

Die Wirteigenschaften der durch Pt-PEt₃-Fragmente derivatisierten Azakronenether sollten weitgehend denen der freien

[*] Prof. Dr. S. J. Loeb, Dr. B. R. Cameron, S. S. Corrent
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Windsor, Windsor, Ontario, N9B 3P4 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/973-7098
E-mail: LOEB@UWINDSOR.CA

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada und dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.