

der kationischen Seite des hochpolarisierbaren protonierten Cyclopropans vergrößert, indem die Stelle mit der maximalen positiven Ladung zur Carboxylatgruppe hin orientiert wird. Jedes Substrat wird allerdings wegen der Strukturunterschiede ein wenig anders gebunden. Dadurch kann der Antikörper die bereits in den verzerrten Strukturen angelegte Selektivität der Reaktion erhöhen. So wird **3b**“ derart gebunden, daß die Wasseranlagerung an C1 oder C2 nicht begünstigt ist, so daß der günstigste zur Verfügung stehende Reaktionsweg die Deprotonierung zum Bicyclus **5** ist. Für **3a**“ ist diese Möglichkeit dagegen ungünstig, weil sich C1 und nicht C6 in der Nähe der Carboxylatgruppe befindet. Wahrscheinlich spielt die Carboxylatgruppe des Aspartatrestes eine Rolle bei der Deprotonierung, entweder als direkter Protonenacceptor oder als allgemeine Base. **3c**“ reagiert bevorzugt zum Cyclohexanol **6**; infolge der Art der Bindung durch den Antikörper werden alle anderen möglichen Reaktionswege zurückgedrängt.

Die Substituenten verursachen also entscheidende Störungen in der Struktur der protonierten Cyclopropane und damit eine Neigung, auf unterschiedlichen Wegen weiterzureagieren. Antikörper, die diese verzerrten Kationen binden und stabilisieren, können so vermutlich diese inhärenten Strukturunterschiede erhöhen, so daß höhere Selektivitäten resultieren.

Eingegangen am 9. Oktober 1996 [Z9638]

Stichworte: Cyclopropane · Katalytische Antikörper · Kationen · Molecular Modeling · Nichtklassische Strukturen

- [1] L. J. Mulheim, P. J. Ramm, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 259, 259; J. Schroepfer, *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, 51, 555.
- [2] W. S. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 1; *Bioorg. Chem.* **1976**, 5, 51; E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 152.
- [3] T. Li, K. D. Janda, R. A. Lerner, *Nature* **1996**, 379, 326.
- [4] T. Li, K. D. Janda, J. A. Ashley, R. A. Lerner, *Science* **1994**, 264, 1289.
- [5] T. Li, K. D. Janda, S. Hilton, R. A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2367.
- [6] A. Rauk, T. S. Sorensen, C. Maerker, J. W. D. M. Carneiro, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3761.
- [7] J. O. Magrans, A. R. Ortiz, M. A. Mohins, P. H. P. Lebouille, J. Sánchez-Quesada, P. Prados, M. Pons, F. Gago, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1712.
- [8] K. D. Janda, C. G. Shevlin, R. A. Lerner, *Science* **1993**, 259, 490.
- [9] P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Science* **1995**, 269, 1835.
- [10] M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 53.
- [11] C. C. Lee, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1970**, 7, 129.
- [12] C. J. Collins, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 543.
- [13] P. von R. Schleyer, C. Maerker, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 755.
- [14] W. Koch, B. Liu, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3479.
- [15] W. Koch, P. von R. Schleyer, P. Buzek, B. Liu, *Croat. Chem. Acta* **1992**, 65, 655.
- [16] H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum, New York, 1977.
- [17] P. R. Schreiner, D. L. Severance, W. L. Jorgensen, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2663.
- [18] GAUSSIAN 94, Revision B.3: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [19] H. Dodziuk, *Modern Conformational Analysis*, VCH, New York, 1995.
- [20] D. M. Segal, E. A. Padlan, G. H. Cohen, S. Rudikoff, M. Potter, D. R. Davies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, 71, 4298.
- [21] Y. Satow, G. H. Cohen, E. A. Padlan, D. R. Davies, *J. Mol. Biol.* **1986**, 190, 593.
- [22] S. J. Pollack, P. G. Schultz, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* **1987**, LII, 97. Rechnungen zur Bindung von Phosphorylcholin durch McPC603 wurden mit mehreren Methoden durchgeführt: F. S. Lee, Z.-T. Chu, M. B. Bolger, A. Warshel, *Protein Engineering* **1992**, 5, 5215.

- [23] P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9907.
- [24] MM2* ist in MacroModel, Version 4.5, implementiert; F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 440. Die Aminosäurereste im Antikörper sowie die Winkel und Abstände im Substrat wurden soweit einschränkt, daß nur eine Translationsbewegung des Substrates möglich war. Die Aminosäurereste und das Hapten wurden an der Amidbindung gekappt und die Enden jeweils mit einer Methylgruppe blockiert.

Superölabstoßende Oberflächen**

Kaoru Tsujii,* Takamasa Yamamoto, Tomohiro Onda und Satoshi Shibuichi

Im Alltag und in der Industrie sind Oberflächen, die sowohl Wasser als auch Öle abstoßen, von großem Nutzen. Superwasserabstoßende Oberflächen wurden in letzter Zeit entwickelt und intensiv untersucht.^[1-3] Über superölabstoßende Oberflächen wurde jedoch bisher trotz ihrer großen Bedeutung noch nicht berichtet. Die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit wird durch Erhöhung der Rauheit,^[4] insbesondere durch Bildung fraktaler Oberflächenstrukturen, verbessert. Wenn der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer glatten festen Oberfläche mehr als 90° beträgt, stößt die Oberfläche die Flüssigkeit vollständig ab, wenn die Oberfläche genügend aufgeraut wird. Die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel θ der glatten Oberfläche und dem Kontaktwinkel θ_f der rauen Oberfläche genügt bei einer fraktalen rauen Oberfläche Gleichung (a).^[2, 3, 5]

$$\cos \theta_f = (L/l)^{D-2} \cos \theta \quad (a)$$

In Gleichung (a) geben $(L/l)^{D-2}$ den Oberflächenvergrößerungsfaktor, L und l die Ober- und Untergrenze des fraktalen Verhaltens der Oberfläche und D die fraktale Dimension an. Dieser Gedanke wurde in jüngster Zeit bei superwasserabstoßenden Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von 174° unter Verwenden der fraktalen Oberflächenstrukturen tatsächlich in die Realität umgesetzt.^[2, 3] Wir wandten dieses Konzept nun auf die völlig neuartigen, superölabstoßenden Oberflächen an. Das größte Hindernis bei der Bildung einer superölabstoßenden Oberfläche ist die Herstellung einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von mehr als 90° für Öle. Im folgenden sei die Oberflächenspannung des Feststoffs abgeschätzt, bei der die genannte Bedingung erfüllt werden kann. Der Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche, θ , ist durch die Young-Gleichung [Gl. (b)] gegeben. In dieser sind γ_s , γ_L und γ_{SL} die Oberflächen-

$$\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{SL})/\gamma_L \quad (b)$$

spannungen von Feststoff und Flüssigkeit bzw. die Grenzflächenspannung Feststoff/Flüssigkeit. Bei einem Kontaktwinkel

[*] Dr. K. Tsujii, T. Yamamoto, S. Shibuichi
Tokyo Research Center, Kao Corporation
2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokio 131 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5630-9329
E-mail: 067288@kastanet.kao.co.jp

Dr. T. Onda
Recording and Imaging Science Laboratories, Kao Corporation (Japan)

[**] Wir danken Dr. J. Mino, Leiter der Forschung, und A. Ishida, Direktor der Tokyo Research Laboratories (beide Kao Corporation), für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieses Artikels.

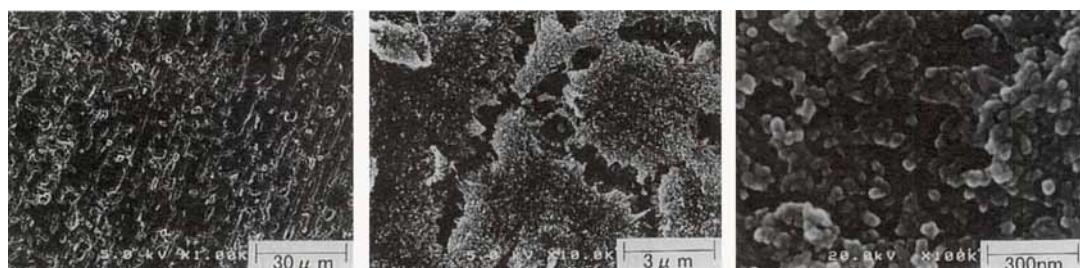


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines anodisch oxidierten Aluminiumblechs mit drei Vergrößerungen.

von 90° muß γ_s gleich γ_{SL} sein. Die Grenzflächenspannung γ_{SL} läßt sich näherungsweise durch Gleichung (c) wiedergeben, wenn die Wechselwirkungskraft zwischen beiden Stoffen von der gleichen Art ist.^[6]

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s \gamma_L} \quad (c)$$

Durch Kombinieren der Gleichungen (b) und (c) erhält man für die Bedingung $\theta = 90^\circ$ $\gamma_s = \gamma_L/4$. Typische Oberflächenspannungen für Öle betragen $20\text{--}30\text{ mN m}^{-1}$, und der Wert für γ_s muß in der Größenordnung von einigen mN m^{-1} liegen. Eine derart geringe Oberflächenspannung kann vermutlich nur durch Trifluormethylgruppen geliefert werden.^[7] Unsere Strategie zur Bildung superölabstoßender Oberflächen war demnach, eine Oberfläche ausreichender Rauheit zu erhalten und die rauhe Oberfläche dann durch Behandeln mit fluorierten Verbindungen mit Trifluormethylgruppen zu bedecken.

Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der anodisch oxidierten rauen Oberflächen eines Aluminiumblechs. Diese rauhe Oberfläche wurde nach dem Kastenzählerverfahren^[2, 3] analysiert; ihre fraktale Dimension ist 2.16. Diese rauhe Oberfläche selbst ist für Flüssigkeiten superbenetzbar, kann jedoch durch Eintauchen in eine ethanolische Lösung fluorierter Monoalkylphosphate ($n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$, $m = 7$ und 9; als $\text{F}_{m+1}\text{-MAP}$ abgekürzt) in eine superöl- (und auch -wasser-)abstoßende Oberfläche umgewandelt werden. Abbildung 2 zeigt einen Rübsamenöltropfen auf der behandelten anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche. Man sieht eine schöne kugelförmige Gestalt des Öltropfens mit einem sehr großen Kontaktwinkel von 150° . Ein derart großer Kontaktwinkel für einen Öltropfen auf einer festen Oberfläche war bisher nicht bekannt. Ein Öltropfen mit einem so großen Kontaktwinkel rollt schon bei einer leichten Kippung der Oberfläche herum, ohne an der Oberfläche zu haften. In Abbildung 3

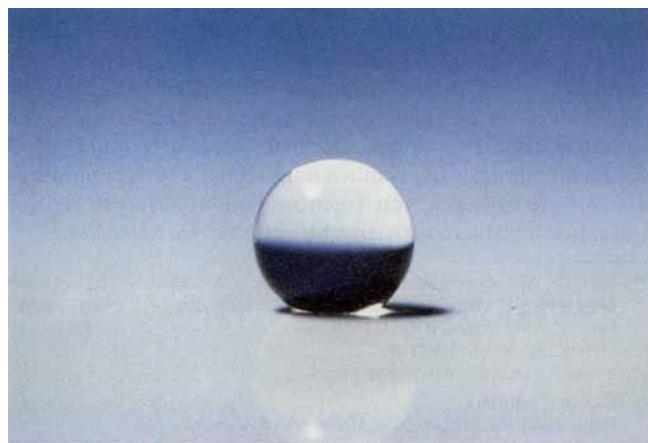


Abb. 2. Ein Rübsamenöltropfen (ca. 1 mm Durchmesser) auf einer superölabstoßenden Oberfläche, die durch Behandeln eines anodisch oxidierten Aluminiumblechs mit einem fluorierten Monoalkylphosphat ($\text{F}_{10}\text{-MAP}$) hergestellt wurde.

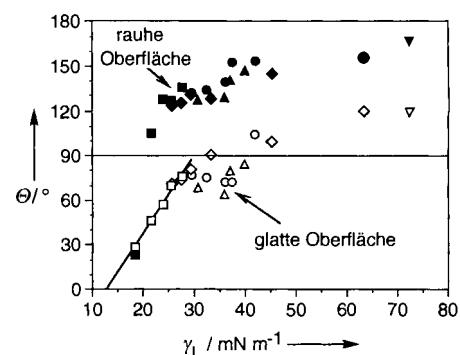
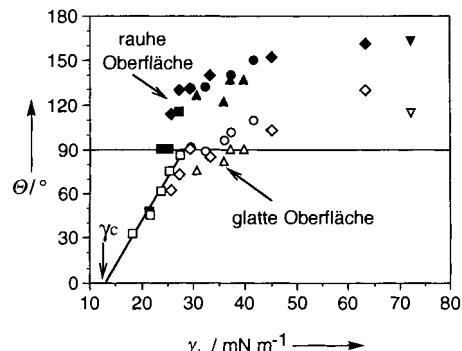


Abb. 3. Auftragung der Kontaktwinkel θ mehrerer Ölsorten (■/□ Alkane, ◆/○ Alkohole und Polyole, ●/△ Ester, ▲/△ Aromen, ▼/▽ Wasser) auf superölabstoßenden (volle Symbole) und glatten (offene Symbole) Aluminiumoberflächen gegen die Oberflächenspannung γ_L der Öle. Sowohl die Oberflächen mit rauher (superölabstoßend) als auch die mit glatter Struktur sind mit $\text{F}_8\text{-MAP}$ (oberes Bild) und $\text{F}_{10}\text{-MAP}$ (unteres Bild) behandelt.

sind die Kontaktwinkel gegen die Oberflächenspannung verschiedenster Ölsorten, die auf die mit $\text{F}_8\text{-MAP}$ (Abb. 3a) und $\text{F}_{10}\text{-MAP}$ (Abb. 3b) behandelten anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen gegeben wurden, aufgetragen. Ölabstoßende Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von mehr als 120° wurden bei dem Öl mit der Oberflächenspannung $\approx 23.8\text{ mN m}^{-1}$ (Decan) erhalten. Wie erwartet beobachtet man bei einigen Ölen, daß die Kontaktwinkel der Flüssigkeiten auf der rauhen Oberfläche viel größer als auf der glatten Oberfläche sind. Einige der Flüssigkeiten scheinen jedoch ein seltsames Verhalten zu zeigen, indem die Kontaktwinkel trotz eines Wertes von weniger als 90° auf der glatten Oberfläche auf der rauhen Oberfläche mehr als 100° betragen. Diese Ergebnisse sind allerdings gar nicht so seltsam, da sich die beiden Oberflächen im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung unterscheiden. Die rauhe Oberfläche ist Aluminiumoxid und die glatte sollte im wesentlichen aus metallischem Aluminium bestehen. Die Struktur der oxidierten und der metallischen Aluminiumoberflächen muß nach Adsorption der $\text{F}_8\text{-MAP}$ - und $\text{F}_{10}\text{-MAP}$ -Moleküle unterschiedlich sein und desgleichen die Anordnung der Trifluormethylgruppen, die die äußerste Schicht der Oberfläche bilden.

Ein hydrophobisierendes Mittel ist essentiell, um die superölabstoßenden Oberflächen zu erhalten: Andere Behandlungsmittel wie fluorierte Fettsäuren, Fettalkohole und eine Silankupplungssubstanz [n -CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂SiCl₃] mit einer ähnlichen Zahl von Kohlenstoffatomen wie die fluorierten MAPs ergaben keine brauchbaren Ergebnisse (siehe Abb. 4 für die Silankupplungssubstanz).

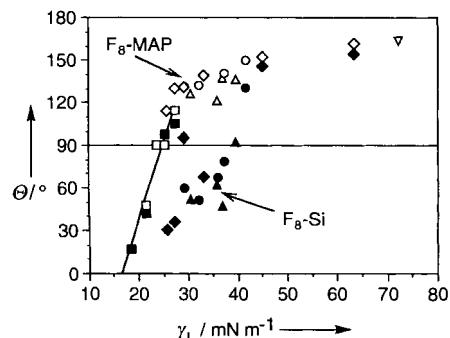


Abb. 4. Wirkung der hydrophobisierenden Silankupplungssubstanz auf die ölabstoßenden Eigenschaften der anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche. Die Kontaktwinkel θ der mit F₈-MAP (offene Symbole) und mit der Silankupplungssubstanz (volle Symbole) behandelten Oberflächen wurden gegen die Oberflächen- spannung γ_L der Öle aufgetragen.

lungssubstanz). Diese Befunde zeigen, daß die Fähigkeit zu einer kompakten Anordnung der Trifluormethylgruppen stark von der chemischen Struktur der Oberflächenbehandlungssubstanz abhängt. Zur Bewertung der Packung der Trifluormethylgruppen auf den Oberflächen wurden die kritischen Oberflächenspannungen (γ_c) nach Abbildung 3 und 4 grob abgeschätzt. Sie betragen für die mit F₈-MAP und F₁₀-MAP behandelten glatten Oberflächen 12–13 mN m⁻¹ und für die mit der Silankupplungssubstanz behandelten rauen Oberflächen 17–18 mN m⁻¹. Diese Werte liegen zwischen den Werten für γ_c von Teflon (18.5 mN m⁻¹) und der Trifluormethylgruppe (~ 6 mN m⁻¹). Unsere ölabstoßenden Oberflächen sind von idealen ölabstoßenden Oberflächen noch weit entfernt. Das Konzept, superölabstoßende Oberflächen durch Kombinieren einer hohen fraktalen Dimension der Metalloberfläche mit einem kompakten Packen der Trifluormethylgruppen auf der Metalloberfläche zu erzeugen, hat sich jedoch schon als richtig erwiesen.

Experimentelles

Die rauen Aluminiumoberflächen wurden nach dem Anodenoxidationsverfahren wie folgt hergestellt: Zwei Aluminiumplatten (10 cm × 5 cm × 1 mm) wurden mit Chloroform gewaschen und dann als Elektroden im Abstand von 5 cm in 1 N wäßriger Schwefelsäurelösung verwendet (Gleichstrom, 3 h, Stromdichte 10 mA cm⁻²). Die fraktale Dimension der so aufgerauhten Aluminiumoxidoberfläche wurde nach einem Kastenzählverfahren bestimmt. Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde in ein Epoxidharz eingebettet und mit einem Mikrotom mit einem Diamantmesser zum Erhalten eines glatten Querschnitts zerschnitten. Der Schnitt wurde mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM; Hitachi, S-4000) mit mehreren Vergrößerungen ($\times 150$, $\times 1500$, $\times 6000$ und $\times 30000$) betrachtet, und die rauhe Struktur der Oberfläche wurde aufgezeichnet. Auf die aufgezeichneten Kurven wurde das Kastenzählverfahren angewendet, und so die fraktale Dimension des Querschnitts bestimmt. Die fraktale Dimension der Oberfläche wurde durch Hinzufügen von 1 zur obigen Dimension des Querschnitts bestimmt. Die anodisch oxidierte Aluminiumoberfläche wurde durch Behandeln mit den fluorierten Monoalkylphosphaten F₈-MAP und F₁₀-MAP hydrophobisiert. Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde mit reinem Wasser gewaschen und eine Woche bei Raumtemperatur in eine ethanolische Lösung von F₈-MAP oder F₁₀-MAP (2.0 Gew.-%) getautcht. Zur Behandlung mit der Silankupplungssubstanz wurde das oxidierte Aluminiumblech 12 h bei 20 °C in einer Atmosphäre aus trockenem N₂ in die Lösung der Silankupplungssubstanz (1 mL 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-Perfluorodecyltrichlorsilan, 300 g Hexadecan, 30 g Chloroform, 30 g Kohlenstofftetrachlorid) ge-

geben. Das Lösungsmittel wurde vor der Verwendung sorgfältig getrocknet. Das behandelte Blech wurde mit Chloroform gut gewaschen und getrocknet und dann nochmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Messung der Kontaktwinkel (Kontaktwinkelmeßgerät der Firma Kyowa Interface Science, Typ CA-A) wurde ein flüssiger Öltropfen mit 1–3 mm Durchmesser aus 5 cm Höhe sorgfältig auf die feste Oberfläche getropft und dann zur Einstellung des Gleichgewichtskontaktwinkels durch Tippen mit einem Finger auf die Probenunterlage in leichte Schwingung versetzt.

Eingegangen am 14. Oktober 1996 [Z 9655]

Stichworte: Aluminiumoxid · Benetzung · Fraktale · Kontaktwinkel · Oberflächenchemie

- [1] N. Watanabe, Y. Tei, *Kagaku* **1991**, *46*, 477–481.
- [2] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **1996**, *12*, 2125–2127.
- [3] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19512–19517.
- [4] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**, S. 387–389.
- [5] R. D. Hazlett, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *137*, 527–533.
- [6] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1991**, S. 144–145.
- [7] Lit. [4], S. 400.

Supramolekulare Isomerie in Koordinationspolymeren: konformative Beweglichkeit von Liganden in $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(1,2\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{ethan}_{1.5})_n$ **

Tracy L. Hennigar, Donald C. MacQuarrie, Pierre Losier, Robin D. Rogers und Michael J. Zaworotko*

Der Aufbau von Koordinationspolymeren kann mit hinreichender Genauigkeit vorhergesagt werden, wenn man von der einfachen Überlegung ausgeht, daß die Koordinationsgeometrie der Metallzentren über starre Brückenliganden (Spacer) in jede Raumrichtung fortgeführt werden kann. Es überrascht daher nicht, daß bereits viele ein-,^[1] zwei-,^[2] und dreidimensionale,^[3] unendlich ausgedehnte Netzwerke mit einfachen Spacern wie 4,4'-Dipyridin **1** hergestellt werden konnten. Bisher wurde jedoch noch nicht über Isomerie und ihre Manifestation in den Strukturen und den makroskopischen Eigenschaften derartiger Molekülverbände berichtet. Spacer, die konformativ beweglich sind und daher supramolekulare Isomere bilden könnten – im Koordinationspolymer könnten sie in Form unterschiedlicher Konformere vorliegen^[4] – wurden bisher kaum untersucht.^[5] Wir berichten hier über den drastischen Einfluß auf die Netzwerkmorphologie, den die konformative Beweglichkeit eines Liganden auf ein Koordinationspolymer haben kann. 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan **2** kann die *gauche*- (angular) oder die *anti*-Konformation (linear^[1]) einnehmen, und von $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(2)_{1.5}]_n$ **3** können mindestens drei deutlich unterschiedliche supramolekulare Isomere vorliegen, von denen zwei unseres Wissens für Koordinationspolymere neuartige Strukturmotive aufweisen.^[6]

[*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko, T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, Dr. P. Losier
Department of Chemistry, Saint Mary's University
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)

Telefax: Int. + 902/4968106

E-mail: mike.zaworotko@smu.ca

Prof. R. D. Rogers

Department of Chemistry, The University of Alabama

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) und von der Environmental Science and Technology Alliance of Canada unterstützt. Wir danken Prof. Simon G. Bott für hilfreiche Diskussionen über den Begriff supramolekulare Isomerie.