

# Ortsspezifische Derivatisierung von MCM-41: molekulare Erkennung und Lokalisierung funktioneller Gruppen in mesoporösen Materialien durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie\*\*

Douglas S. Shephard,\* Wuzong Zhou,\* Thomas Maschmeyer, Justin M. Matters, Caroline L. Roper, Simon Parsons, Brian F. G. Johnson und Melinda J. Duer

Professor Sir John M. Thomas zum 65. Geburtstag gewidmet

Es gibt ein beträchtliches Interesse seitens der chemischen Industrie, Katalysatoren auf festen oxidischen Trägern zu immobilisieren, denn dadurch werden die Handhabung, die Wiedergewinnung sowie die Rückführung der aktiven Spezies im Vergleich mit Homogenkatalysatoren wesentlich erleichtert.<sup>[1]</sup> Auch könnten die immobilisierten Katalysatoren aktiver und selektiver als ihre homogen in Lösung vorliegenden Analoga sein. Bei einer häufig verwendeten Methode zur Verankerung von Homogenkatalysatoren an siliciumhaltigen Materialien wird die aktive Spezies kovalent über ein oberflächengebundenes Verbindungsstück mit einer funktionellen Gruppe (z. B.  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) an die Trägeroberfläche gebunden.<sup>[2, 3]</sup> So konnten bereits verschiedene herkömmliche Silicaträger erfolgreich funktionalisiert werden, und diese Methode wurde nach der Entwicklung der mesoporösen Silicatphasen, insbesondere von MCM-41,<sup>[4]</sup> häufig angewandt, um die Oberflächenchemie dieser Materialien auszuweiten.

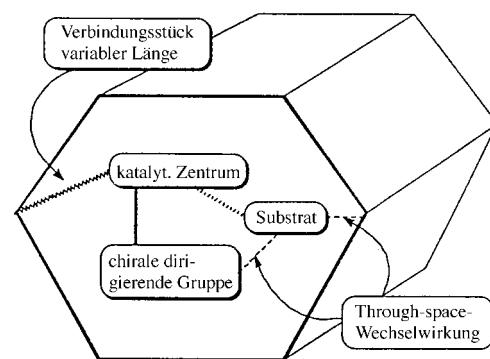
Die zwei bedeutendsten Merkmale der mesoporösen Silicatphasen sind ihre sehr regelmäßigen Strukturen, die aus hexagonal angeordneten Kanälen mit Durchmessern zwischen 20 und 100 Å bestehen, und ihre großen Oberflächen ( $\geq 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Die großen Poren ermöglichen das Anknüpfen von katalytisch aktiven Gruppen im Inneren des Silicatrüsts, deren Größe und Komplexität variiert werden können. Die topologischen Einschränkungen, die durch den Einschluß des Solvens und der Reaktanten bedingt sind, könnten zu einer größeren Effizienz und Selektivität bei der katalytischen Reaktion führen (Abb. 1 a).

Die MCM-41-Partikel liegen in Größen zwischen 0.5 und 5 µm vor. Sowohl auf den inneren als auch auf den äußeren Oberflächen befindet sich eine Schicht aus Silanolgruppen (Si-OH), die reaktiv sind und für Derivatisierungen wie das Anbringen katalytisch aktiver Gruppen genutzt werden kön-

[\*] Dr. D. S. Shephard, Dr. W. Zhou, Dr. T. Maschmeyer, Dr. J. M. Matters, C. L. Roper, Prof. B. F. G. Johnson, Dr. M. L. Duer  
The University Chemical Laboratories  
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)  
E-mail: dss1001@cus.cam.ac.uk (D.S.S.)  
wz10001@cus.cam.ac.uk (W.Z.)

Dr. S. Parsons  
Department of Chemistry  
The University of Edinburgh  
Edinburgh (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Smithson Research Fellowship (The Royal Society/Peterhouse; für D.S.S.), einen EPSRC-Postdoktoranden-Forschungspreis (für B.F.G.J.) sowie ein Stipendium der EU (TMR; für T.M.) gefördert.



enantioselektive Katalyse:  
erhöhte Selektivität durch Wechselwirkungen zwischen MCM-41-Porenwand und Substrat

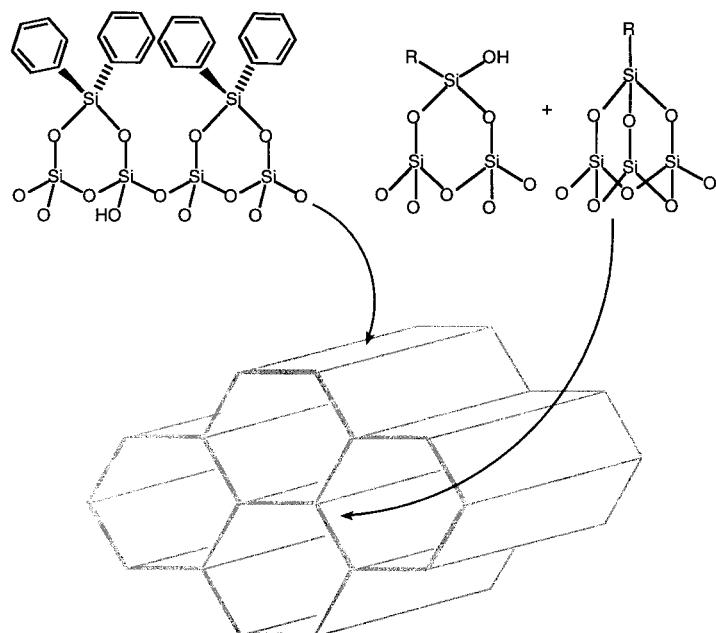


Abb. 1. a) Konzeptionelle Darstellung eines in einer MCM-41-Pore befindlichen Katalysators. Mögliche Wechselwirkungen zwischen Substrat und Porenwand sind angegeben. b) Schematische Darstellung der Passivierung der äußeren Oberfläche mit  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  und der anschließenden Derivatisierung der inneren Oberfläche.  $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ .

nen. Derivatisiert man die Oberfläche von frisch calciniertem MCM-41 mit einem geeigneten Verbindungsstück, das zur Verankerung des gewünschten Katalysators dienen soll, so wird die Reaktion hauptsächlich an der äußeren Oberfläche der Partikel stattfinden, da diese leichter zugänglich ist. Die anschließende Kupplung der katalytisch aktiven Spezies an den Träger wird ebenso an den am einfachsten zugänglichen Verbindungsstücken stattfinden, so daß sich die heterogenisierten Katalysatoren hauptsächlich auf der äußeren Oberfläche der MCM-41-Teilchen befinden. Belädt man den Träger außerdem mit nur wenig Katalysator, um durch eine bessere Verteilung den Wirkungsgrad der einzelnen aktiven Zentren zu maximieren, so werden die katalytischen Gruppen

nahezu ausschließlich auf der äußeren Oberfläche gebunden sein. Ähnlich wäre die Situation, wenn man amorphe Silicatphasen als Träger verwendete.

Als Teil unserer laufenden Untersuchungen zur Herstellung enantioselektiver Katalysatoren,<sup>[4]</sup> die sich in den Kanälen von MCM-41 befinden (dies interessiert uns, um den Einfluß des Einschlusses auf die Umsatzzahl (turnover frequency, TOF) und die Selektivität zu bestimmen), haben wir erstmals eine Methode zur direkten Positionsbestimmung von Verbindungsstücken in einer mesoporösen Matrix entwickelt, die funktionelle Gruppen tragen. Wir berichten hier 1) über eine Methode zur Synthese und Charakterisierung von selektiv funktionalisiertem mesoporösem MCM-41 unter Verwendung einer Kombination aus  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  und  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (Abb. 1b), 2) über die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Modellverbindung  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6) \cdot \text{NH}_4\text{PF}_6]$  **2**, bei der eine Wechselwirkung zwischen einem Ammoniumion und einem Kronenether vorhanden ist, die der bindenden Wechselwirkung zwischen dem Cluster  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)]$  **1** und der Oberfläche einer mit Ammoniumgruppen derivatisierten mesoporösen Silicatphase ähnelt muß, 3) über die Bindung von **1** nach dem Wirt-Gast-Prinzip an die Wände von MCM-41,<sup>[5]</sup> das mit  $(-\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{BF}_4^-$  funktionalisiert ist (Abb. 2) und einen Porendurchmesser von ca.

Silanolgruppen derivatisiert.<sup>[6]</sup> Die Probe A wurde nur mit  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (zweifacher Überschuß) in THF zwölf Stunden behandelt. Die Probe B wurde zunächst mit  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  (0.01 Äquiv.) umgesetzt, wobei wir annahmen, daß die kinetisch am leichtesten zugänglichen Si-OH-Gruppen jene auf der äußeren Oberfläche der Silicateilchen (Durchmesser ca. 1  $\mu\text{m}$ ) sind, die daher silyliert werden würden und somit nach der Behandlung deaktiviert wären. Wir erwarteten, daß auf diese Weise das als Verbindungsstück dienende Amin hauptsächlich im Inneren der Kanäle lokalisiert wäre.<sup>[7]</sup> Die Probe B wurde dann wie A mit  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  umgesetzt. Beide Proben wurden gründlich mit THF gewaschen und im Vakuum ( $10^{-3}$  orr) bei 348 K getrocknet. Um die Ammoniumendgruppen zu erhalten, säuerte man die Proben durch Zugabe von  $\text{HBF}_4$  (ca. 1 Äquiv., bezogen auf die  $\text{NH}_2$ -Gruppen) in Diethylether/THF (1/1) an. Die Proben wurden dann wieder gewaschen, getrocknet und in einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

Als Teil der fortwährenden Entwicklungen bei der Chemie von Arenrutheniumclustern, die auf  $\text{Ru}_6\text{C}$ -Einheiten basieren,<sup>[8]</sup> haben wir Verfahren untersucht, die das Einbringen dieser redoxaktiven Einheiten<sup>[9]</sup> in supramolekulare Aggregate ermöglichen. Angesichts der vielen Beispiele für die Wirt-Gast-Chemie mit Kronenethern<sup>[10]</sup> konzentrierten wir uns zunächst darauf, das Verhalten der neuen Rezeptor-Cluster bei der molekularen Erkennung zu untersuchen. Der Cluster **1** wurde durch direkte Reaktion des Arylkronenethers mit dem Hexarutheniumcarbidocluster  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$  synthetisiert und weist Wirt-Gast-Verhalten auf, wenn  $\text{Na}^+$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen anwesend sind, was sowohl spektroskopisch als auch elektrochemisch nachgewiesen wurde.<sup>[11]</sup> Weiterhin hat der Einbau solcher Erkennungsmerkmale (z. B. für  $\text{RNH}_3^+$ ) in die Clustereinheit zu mehreren möglichen Anwendungen geführt, bei denen diese metallreichen Domänen im Nanometer-Maßstab auf Oberflächen oder auf großen Biomolekülen ausgerichtet werden können, wenn sie geeignete funktionelle Gruppen aufweisen (siehe Abb. 4). Hier beschreiben wir eine derartige Anwendung. Um die Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen **1** und Ammoniumionen-haltigen Gästen zu belegen, wurde der als Modell dienende Wirt-Gast-Komplex **2** aus einer stöchiometrischen Mischung von **1** und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$  durch Überschichten mit Hexan/Toluol kristallisiert.

Einer Röntgenstrukturanalyse von **2** zufolge, das als Modell für die an der Oberfläche stattfindende Bindung dient, liegt eine  $\eta^6$ -Koordination des Arenrings an ein einzelnes Rutheniumzentrum vor (Abb. 3). Die Sauerstoffatome des makrocyclischen Rings liegen ungefähr in einer Ebene, wobei die mittlere Abweichung 0.186 Å beträgt. Diese Ebene bildet mit der des Arenrings einen Winkel von 27.2°, und über diesen Arenring ist der Makrocyclus mit dem Cluster verbunden. Es ist eindeutig erkennbar, daß das Ammoniumion als Gastmolekül in der Öffnung des Makrocyclus fungiert. Das Stickstoffatom befindet sich 0.805(16) Å oberhalb der durchschnittlichen Ebene der Sauerstoffatome; drei Wasserstoffatome<sup>[12]</sup> wechselwirken mit je zwei Sauerstoffatomen, und ein Wasserstoffatom ist zum Gegenion ausgerichtet.

Zur Markierung der Ammonium-funktionalisierten Oberfläche sollte die Cluster-Kronenether-Verbindung **1** an die

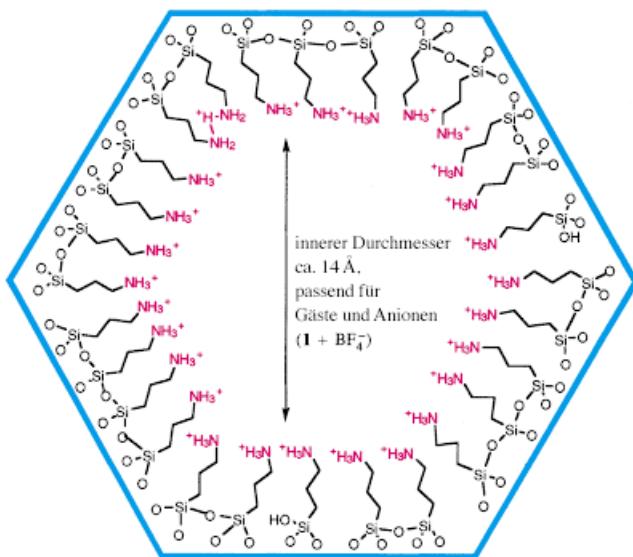


Abb. 2. Eine vollständig mit  $(-\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{BF}_4^-$  derivatisierte MCM-41-Porenoberfläche.

30 Å aufweist, sowie über spektroskopische Belege für die unveränderte Struktur des als Sonde eingesetzten Clusters **1** (FT-IR-Spektroskopie und  $^{13}\text{C}$ -Magic-angle-spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie) und 4) über die Bestimmung der Positionen der Addukte aus Clustern und Verbindungsstücken inner- und außerhalb der Mesoporen der Silicatphase durch hochauflösende Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie.

Die Oberfläche von mesoporösem MCM-41 wurde nach einer gängigen Methode durch Kondensieren einer oder mehrerer Si-OMe-Einheiten mit den oberflächengebundenen

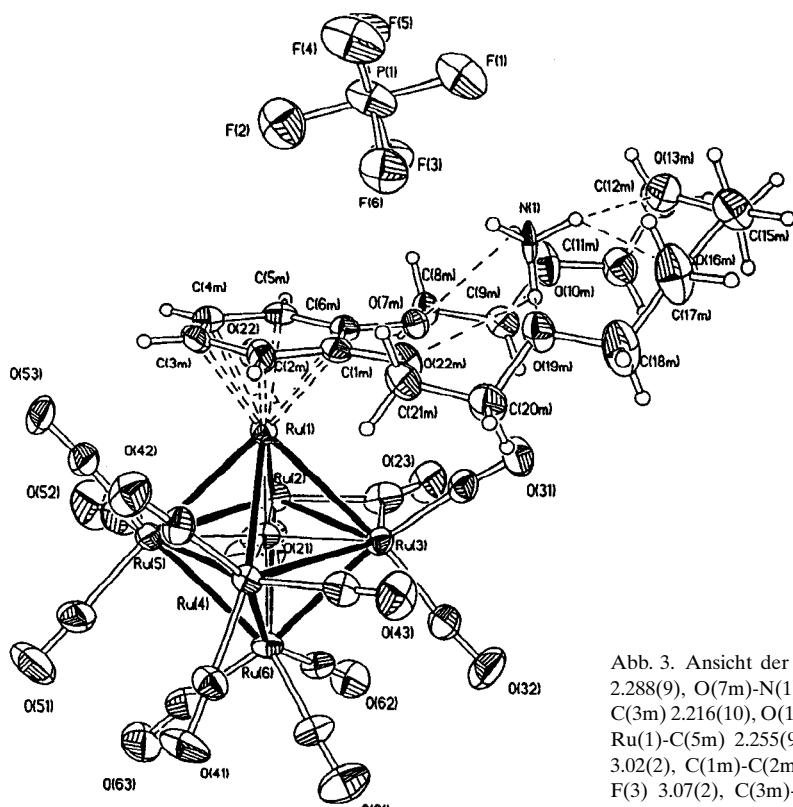


Abb. 3. Ansicht der Struktur von **2** im Kristall. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Ru(1)-C(1m) 2.288(9), O(7m)-N(1) 2.94(2), Ru(1)-C(2m) 2.246(9), O(10m)-N(1) 2.84(2), Ru(1)-C(3m) 2.216(10), O(13m)-N(1) 2.80(2), Ru(1)-C(4m) 2.203(10), O(16m)-N(1) 2.79(2), Ru(1)-C(5m) 2.255(9), O(19m)-N(1) 2.87(2), Ru(1)-C(6m) 2.291(9), O(22m)-N(1) 3.02(2), C(1m)-C(2m) 1.397(13), N(1)-F(1) 3.05(2), C(2m)-C(3m) 1.420(12), N(1)-F(3) 3.07(2), C(3m)-C(4m) 1.416(14), N(1)-F(6) 2.96(2), C(4m)-C(5m) 1.388(14), C(5m)-C(6m) 1.390(14), C(6m)-C(1m) 1.417(13).

Ammoniumendgruppen der Verbindungsstücke gebunden werden. Hierzu wurden die funktionalisierten MCM-41-Proben A und B mit Dichlormethanlösungen von **1** verrührt. Die dunkelroten Lösungen wurden dabei etwas heller, während die ursprünglich weißen MCM-41-Proben eine braunschwarze Farbe annahmen, was auf die Aufnahme von **1** hinweist. Nach mehreren Stunden Reaktionszeit wurde die Lösung filtriert, der dunkle feste Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Wir weisen darauf hin, daß beim Umsetzen von nichtfunktionalisiertem MCM-41 keine nachweisbaren Mengen des Clusters **1** vom MCM-41-Material aufgenommen wurden. Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Proben A und B lieferten weitere Belege für das Vorhandensein von Cluster-Verbindungsstück-Addukten (Abb. 4), wobei die chemischen Verschiebungen mit denen der in Lösung vorliegenden Analoga übereinstimmten.<sup>[10]</sup> Die Banden der CO-Schwingungen in IR-Spektren (Nujol) belegten die Anwesenheit von **1** in beiden Proben, obwohl die intensivsten Banden um ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschoben waren, was möglicherweise auf das Vorliegen einer weiteren Wechselwirkung des Typs  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{N}^+$  oder in geringerem Ausmaß  $\text{OSi}$ ) hinweist. Die intensivste Absorptionsbande der Probe A war am stärksten verschoben. Dies könnte an einem größeren Einfluß der zweiten Wechselwirkung liegen (siehe oben) und ist möglicherweise ein Hinweis darauf, wie eine größere Oberflächendichte funktionalisierter Verbindungsstücke auf der äußeren Oberfläche von MCM-41 hergestellt werden könnte. Die Spektrenprofile beider Proben waren nahezu identisch.

Beide Proben und eine calcinierte MCM-41-Probe wurden dann mit hochauflösender Transmissionselektronenmikro-

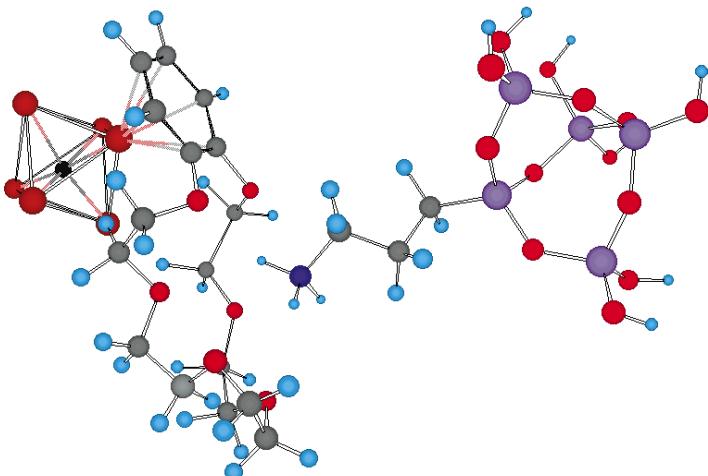


Abb. 4. Chem-3D-Darstellung der Wechselwirkung von **1** mit  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv\text{MCM-41}$ . Zur Berechnung wurden modifizierte MM2-Parameter (weniger Carbonylgruppen an den Metallzentren) verwendet.

skopie (HR-TEM) untersucht (Abb. 5a–c). Die gezeigten Aufnahmen sind für die erhaltenen Materialien repräsentativ, die alle im wesentlichen homogen sind. In Abbildung 5a erkennt man die regelmäßig angeordneten Mesoporen von MCM-41 (die im Einschub gezeigte Fourier-Transformierte enthält Reflexe in 100-Richtung); die Abwesenheit von 001-Reflexen in der Fourier-Transformierten weist darauf hin, daß es keine kristallographische Ordnung in Richtung der Porenachse gibt. Die Aufnahmen der Proben A und B, die jeweils mit **1** „angefärbt“ wurden (A·**1** bzw. B·**1**, Abb. 5b bzw. c),

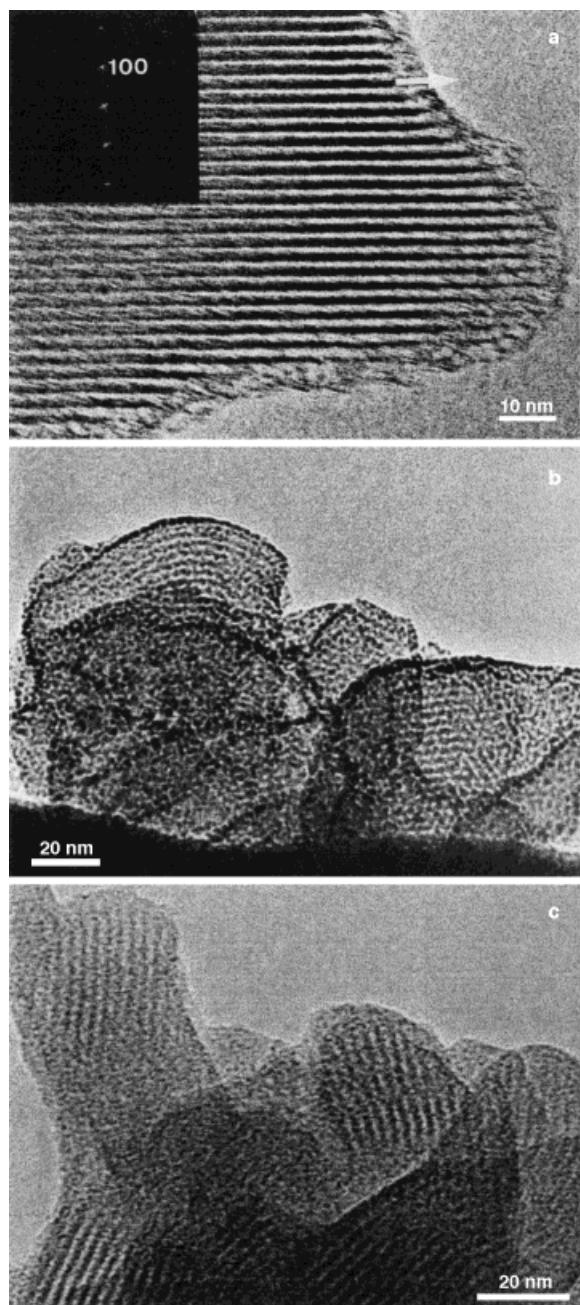


Abb. 5. a) HR-TEM-Aufnahme von calciniertem MCM-41. Im Einschub ist die Fourier-Transformierte mit Reflexen in 100-Richtung gezeigt. b) HR-TEM-Aufnahme von Probe A, die mit **1** „angefärbt“ wurde. Zu erkennen sind starke Kontraste auf der Oberfläche der Partikel, was darauf hinweist, daß die Cluster hauptsächlich auf der äußeren Oberfläche der derivatisierten MCM-41-Partikel gebunden sind. c) HR-TEM-Aufnahme von Probe B, die mit **1** „angefärbt“ wurde. Zu erkennen sind die in den MCM-41-Kanälen vorhandenen Cluster (dunkle Punkte). Auf der Oberfläche der Partikel gibt es dagegen keine oder nur wenige Kontraste, die stärker sind als die für calciniertes MCM-41 aus Abbildung a.

belegen, daß die beiden Syntheseverfahren zu drastisch verschiedenen Materialien führen. Die dunklen Oberflächen von MCM-41 in A weisen darauf hin, daß **1** hauptsächlich an der äußeren Oberfläche des Feststoffs vorhanden und dort durch die in Abbildung 4 gezeigte Wirt-Gast-Wechselwirkung gebunden ist. Demzufolge befinden sich die meisten der

Ammoniumionen-haltigen Verbindungsstücke auf der äußeren Oberfläche von MCM-41. In deutlichem Unterschied dazu ist die äußere Oberfläche der Probe B im wesentlichen unbeladen, weist aber starke Bildkontraste der Cluster auf, die sich im Innern der Mesoporen befinden (vgl. Abb. 5a). In Probe B wurde die nahezu ausschließliche Bindung der Verbindungsstücke an die innere Oberfläche von MCM-41 erzwungen. Da das verfügbare innere Volumen<sup>[13]</sup> des Silicatwirtes um einige Größenordnungen größer ist als das, das vom eingebrachten „Färbemittel“ **1** eingenommen wird (wobei die Verminderung des Porenvolumens durch die intern gebundenen Verbindungsstücke berücksichtigt wurde), wird die Verteilung von **1** auf der inneren Oberfläche von den Positionen der gebundenen Ammoniumgruppen-haltigen Verbindungsstücke vorgegeben. Die Verteilung des „Färbemittels“ in den Poren ist gleichmäßig (Abb. 5c) und weist damit auf die regelmäßige Verteilung der Ammoniumalkyl-Verbindungsstücke hin.

Wir haben die erste Methode vorgestellt, mit der die Positionen von Verbindungsstücken mit funktionellen Gruppen, die sich auf der Oberfläche eines mesoporösen Materials befinden, direkt abgebildet werden können; außerdem haben wir eine einfache Methode entwickelt, mit der man die Lokalisierung der Verbindungsstücke im mesoporösen Feststoff beeinflussen kann. Dies wurde durch eine enge Verbindung von supramolekularer Organometallchemie und Festkörperchemie ermöglicht. Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern die Grundlage für künftige Untersuchungen des Einflusses von Einschlußeffekten in Mesoporen auf Katalysereaktionen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluß und unter Verwendung von frisch unter Stickstoff destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. FT-IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-1600-FT-IR-Spektrometer in Dichlormethan aufgenommen, wobei NaCl-Küvetten oder Nujol verwendet wurde. Positiv-Ionen-Fast-atom-bombardement(FAB)-Massenspektren wurden mit einem Kratos-MS50TC-Spektrometer aufgenommen, das gegen CsI geeicht wurde. Dünnschichtchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgelplatten (Kieselgel-60-F<sub>254</sub>, 0.25 mm) von Merck durchgeführt.

Herstellung der mit Propylammonium-Gruppen funktionalisierten MCM-41-Proben A und B: 1 g MCM-41 wurde im Vakuum bei 200 °C 2 h entwässert und dann in 30 mL THF aufgeschlämmt. 0.02 mL Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> wurden zugegeben; die Suspension wurde dann 1 h gerührt, nach Zugabe von 1.0 mL (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> auf 195 K gekühlt und 3 h gerührt. Danach ließ man sie Raumtemperatur annehmen und erwärmte sie dann 20 h auf 50 °C. Man filtrierte ab, wusch portionsweise mit 100 mL THF und 50 mL Diethylether und trocknete im Hochvakuum. Zum trockenen, weißen Feststoff gab man zur Bildung der Ammoniumgruppen eine Lösung aus HBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> (85proz. in Diethylether; 1 Äquiv. bezogen auf (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), die mit 30 mL Et<sub>2</sub>O verdünnt worden war. Diese Suspension rührte man 30 min, filtrierte dann ab, wusch mit 100 mL Diethylether und trocknete im Vakuum.

1: Bei einer typischen Synthese löste man 200 mg [Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>17</sub>] (0.18 mmol) und 130 mg Benzo-[18]krone-6 (0.42 mmol) in 25 mL Diethylether und ließ die Mischung unter Stickstoff 16 h sieden (Rückfluß). Die erhaltenen Produkte wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt: Zunächst eluierte man mit Dichlormethan, wobei ca. 20 mg [Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>17</sub>] zurückgehalten wurden. Eine braune Lösung von **1** erhielt man durch Eluieren mit einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol (99/1). Der nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene braune Feststoff wurde aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert, wobei 107 mg **1**

(0.081 mmol, 44 %) erhalten wurden. IR:  $\nu = 2074$  (m), 2023 (vs), 1980 (w), 1967 (Schulter), 1808 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; Positiv-Ionen-MS (FAB):  $m/z$ : 1324, 1294, 1267, 1237, 1209, 1182, 1153, 1125, 1096, 1067, 1039, 1011, 981, 952, 925 (ber. für  $[M^+]$ : 1324);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.14$  (dd,  $J = 3, 5$  Hz, 2H), 5.47 (dd,  $J = 3, 5$  Hz, 2H), 4.33 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 3.85 (m, 4H), 3.59 (m, 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 197.6, 126.5, 83.7, 77.7, 71.1, 70.7$  (überlappend), 70.5, 68.9; C,H,N-Analyse: gef.: C 27.9 %, H 1.9 %, N 0.0 %; ber.: C 28.1 %, H 1.8 %, N 0.0 %. Kristalle von **1** wurden röntgenographisch untersucht.<sup>[14]</sup>

Cokristallisation von **1** mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ : Eine Lösung aus **1** und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (1.1 Äquiv. bezogen auf **1**) in 30 mL Methanol wurde 1 h gerührt. Das Produkt **1**· $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$  wurde durch Überschichten seiner Dichlormethanolösung mit Hexan/Toluol (1/1) kristallisiert (94 %). IR:  $\nu_{\text{co}} = 2074$  (m), 2023 (vs), 1984 (w), 1964 (w), 1805 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.04$  (s, 4H), 5.70 (dd,  $J = 3, 6$  Hz, 2H), 5.09 (dd,  $J = 3, 6$  Hz, 2H), 4.21 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.70 (m, 16H); Positiv-Ionen-MS (FAB):  $m/z$ : 1340 (ber. 1338).

Strukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{34.5}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{NO}_{20}\text{PRu}_6$ ,  $M_r = 1532.00$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.6080(16)$ ,  $b = 17.071(2)$ ,  $c = 28.633(4)$  Å,  $\beta = 95.806(14)^\circ$ ,  $V = 4672.2(12)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.178 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ , Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 2.024 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 220(2)$  K. Die Daten wurden mit einem Stoe-Stadi-Vierkreis-Diffraktometer aufgenommen, das mit einer Kühlseinheit (Oxford Cryosystems) ausgestattet war, mit der der Kristall (rote Nadel, axial montiert, Abmessungen  $0.58 \times 0.12 \times 0.12 \times \text{mm}^3$ ) schnell abgekühlt wurde ( $5.20 \leq 2\theta \leq 50.06^\circ$ ). Es wurde eine Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scans durchgeführt (max./min. Transmission 0.322/0.286). Von 10 316 aufgenommenen Reflexen waren 8243 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0872$ ). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (Programm DIRIDIF)<sup>[15]</sup> und mit dem Programm SHELXTL<sup>[16]</sup> gegen  $F^2$  verfeinert, wobei die Werte für  $R_1$  (für 5460 Daten mit  $F > 4\sigma(F)$ ) und  $wR_2$  (für alle Daten) 0.0545 bzw. 0.1223 betragen. Wasserstoffatome wurden auf berechnete Lagen gesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert. Das Gitter enthält ein fehlgeordnetes Toluolmolekül des Solvens, das über einem Inversionszentrum zentriert ist (eine Hälfte pro asymmetrischer Einheit in zwei Orientierungen mit gleicher Besetzung). Max./min. Restelektronendichte 1.484/–0.813 e Å $^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101427“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

**A·1** und **B·1**: Zu einer Suspension aus 0.2 g A bzw. B in 10 mL Diethylether wurden 0.04 g **1**, gelöst in 20 mL Dichlormethan, gegeben. Die Suspension wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert und mit 20 mL Dichlormethan sowie mit 50 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum 30 min getrocknet.

MAS- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie: Die Spektren wurden mit einem Chemagnetics-CMX-400-Spektrometer bei einer Resonanzfrequenz von 100.56 MHz gemessen. Pulse bei einer Frequenz von 399.98 MHz für  $^1\text{H}$ -Kerne wurden für Kreuzpolarisations(CP)- und Entkopplungsexperimente verwendet. Die Pulslänge für  $^{13}\text{C}$ -Anregungspulse ( $90^\circ$ ) betrug 3.6  $\mu\text{s}$ . Die  $^1\text{H}$ -Pulslänge ( $90^\circ$ ) betrug 3.6  $\mu\text{s}$ , und für die Protonen-CP-Experimente wurde eine Kontaktzeit von 2 ms verwendet. Bei der Aufnahme wurde eine Entkopplungsfeldstärke von 62.5 kHz verwendet. Für alle Spektren wurde Tetramethylsilan als Referenz ( $\delta = 0$ ) sowie als zweite, externe Referenz die Signale der Alkylgruppen von Hexamethylbenzol ( $\delta = 17.35$ ) verwendet. Die Meßtemperatur betrug  $298 \pm 0.5$  K. Die Rotationsgeschwindigkeit der Proben betrug 6 MHz, die auf  $\pm 0.5$  Hz genau eingestellt wurde. Es wurden ca. 5000 Scans mit 1024 Datenpunkten pro Scan aufgenommen.

HR-TEM von aktiviertem **A·1** und **B·1**: Die Probe wurde an der Luft gemörsert. Das trockene Pulver wurde dann auf ein Kupfernetz mit einem löschrigen Kohlenstofffilm aufgebracht, das in ein Jeol-TEM-200CX-Elektronenmikroskop (Betriebsspannung 200 kV) überführt und 14 h im Vakuum des Mikroskops aufbewahrt wurde.

Eingegangen am 30. März [Z11653]

**Stichwörter:** Cluster • Elektronenmikroskopie • Kronenverbindungen • Mesoporosität • Molekulare Erkennung

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1997, S. 605–623; J. H. Clark, D. K. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 303.
- [2] J. F. Dias, K. J. Balkus, F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 61; D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *Chem. Commun.* **1997**, 1781; A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 749; L. Chun-Jing, L. Shou-Gui, P. Wen-Qin, C. Chi-Ming, *Chem. Commun.* **1997**, 65; P. Sutra, D. Brunel, *Chem. Commun.* **1996**, 2485.
- [3] T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, I. J. Shannon, J. A. Klepetko, A. F. Masters, J. K. Beattie, C. R. A. Catlow, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1639.
- [4] J. M. Thomas, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, D. S. Shephard, *J. Mol. Catal.* **1998**, im Druck.
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 76; D. A. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Sci.* **1996**, 1, 523; D. Ozkaya, J. M. Thomas, W. Zhou, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 161.
- [7] Diese allgemeine Methode wurde bereits früher verwendet,<sup>[3]</sup> obwohl sie damals noch nicht anerkannt war.
- [8] D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 6, 1585.
- [9] S. R. Drake, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 243; A. J. Blake, A. Harrison, B. F. G. Johnson, E. J. L. McInnes, S. Parsons, D. S. Shephard, L. J. Yellowlees, *Organometallics* **1995**, 14, 3160; S. R. Drake, *Polyhedron*, **1990**, 9, 455.
- [10] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Paulak, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1721; B. P. Hay, J. R. Rustad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6316; F. C. J. M. van Veggel, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1279; *Biosensors: a Practical Approach* (Hrsg.: A. E. G. Cass), IRL Press, Oxford, 1990; P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 409; P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, M. G. B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, C19; K. H. Pannell, D. C. Hambrick, G. S. Lewandos, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, C19; K. J. Odell, E. M. Hyde, B. L. Shaw, I. Shephard, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 103.
- [11] D. Shephard, B. F. G. Johnson, J. Matters, S. Parsons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2289.
- [12] Die Wasserstoffatome wurden auf berechnete Lagen gesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert.
- [13] Dies wurde unter der Annahme einer inneren Oberfläche von ca.  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einem inneren Porendurchmesser von 30 Å abgeschätzt.
- [14] J. M. Matters, Dissertation, University of Cambridge, 1997.
- [15] P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Geler, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, R. Israël, J. M. M. Smits, DIRIDIF, Crystallography Laboratory, Universität Nijmegen, Niederlande, 1993.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, 1995.