

- [1] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 3–25.
- [2] a) L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 349–351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 336–338; b) L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765–4777.
- [3] D. Selent, K.-D. Wiese, D. Röttger, A. Börner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1694–1696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1639–1641.
- [4] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (UCC Corp.), EP 0214622, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 25126m].
- [5] Die neuen Verbindungen fallen als Diastereomergemische an und wurden umfassend charakterisiert. Experimentelle Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [6] Auch technisches Di-*n*-buten wurde eingesetzt. Dieses stellt ein Substratgemisch interner und gerüstisomerer Octene dar. Die dabei erzielten Selektivitäten zu terminalen Aldehyden sind für die einzelnen Liganden mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten vergleichbar.

Untersuchungen zur elektroosmotischen Perfusion in kapillaren Festbetten**

Ulrich Tallarek,* Erdmann Rapp, Henk Van As und Ernst Bayer

Das Konzept einer intrapartikulär erzwungenen Konvektion zur Reduktion des diffusionslimitierten Massentransfers in der Flüssigchromatographie hat insbesondere in den letzten zehn Jahren für verstärktes Aufsehen gesorgt – nicht nur aus theoretischer Sicht, auch vom Standpunkt der Teilchentechnologie.^[1–9] Indem man die Permeabilität poröser Teilchen an die für Festbettoperationen typischen Druckfelder anpasst, könnte der an den Teilchen anliegende Druckgradient einen intrapartikulären Fluss erzeugen^[10] und damit die durch molekulare Diffusion bedingte Massentransferlimitierung sowie die daraus folgende Dispersion, insbesondere von sich langsam bewegenden großen Molekülen, weit reichend vermindern. Für die Porenverknüpfung im Netzwerk ist der hierarchische Aufbau der Teilchen entscheidend.^[1, 7, 9] Zur Abgrenzung von rein diffusivem Stofftransport bezieht sich die Perfusionschromatographie auf solche Trennvorgänge, in denen zusätzlich noch ein intrapartikulärer Fluss existiert.^[2] Allerdings ist die auf Druck beruhende Perfusion in Festbetten nur bei sehr hohen Drücken und Teilchen mit

ausgesprochen großen Poren (die dadurch lediglich geringe Adsorptionskapazität aufweisen) zu erwarten. Darüber hinaus bleibt die Größenordnung des intrapartikulären Flusses verglichen mit der Fließgeschwindigkeit im Zwischenkornraum in jedem Falle äußerst gering.

Ebenfalls im letzten Jahrzehnt wurde eindrucksvoll demonstriert, dass ein elektroosmotisches Flussfeld in gepackten Kapillarsäulen eine deutlich verbesserte Dispersionscharakteristik im Vergleich zum herkömmlichen, druckbetriebenen Fluss zeigen kann.^[11–13] Es überrascht daher nicht, dass zurzeit ein ausgesprochenes Interesse an der Steigerung der mit elektrokinetisch betriebenen Fluss erzielbaren Trennleistung in der Kapillarelektrochromatographie (KEC) besteht. Eine Studie über derartige Transportphänomene muss die sorgfältige Betrachtung von elektrokinetischen Wandeffecten, das Verhältnis von Säulen- zu Teilchendurchmesser, eine makroskopische (auf Säulendimension) und mikroskopische (auf Porendimension) Flussheterogenität sowie intrapartikulären und den so genannten Filmmassentransfer einschließen.

In Verbindung mit kapillaren Transportmodellen spielen elektroosmotische Perfusionsphänomene unter anderem eine wichtige und vielfältige Rolle in den Life Sciences, die z. B. bei der Entwässerung von Abfallschlämmen oder Dekontaminierung von Böden zu tragen kommt.^[14] In der KEC hingegen, in der die mobile Phase und darin gelöste (meistens geladene) Analyten durch kapillare Festbetten elektrokinetisch transportiert werden, ist der Mechanismus eines intrapartikulären Flusses zur Beschleunigung des Massentransfers in Teilchen bisher nur wenig ergründet. Allerdings deuten bereits einige Arbeiten auf das enorme Potential, das ein intrapartikulärer elektroosmotischer Fluss (EOF) in Verbindung mit elektrophoretischer Selektivität für miniaturisierte Trennprozesse von großen, geladenen Biomolekülen erlangen kann.^[15–21] In einer einfachen elektrokinetischen Betrachtungsweise impliziert die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung, dass die mittlere elektroosmotische Fließgeschwindigkeit in den Porensegmenten der Teilchen relativ unabhängig von der betreffenden Porengeometrie ist, so lange der Porenradius (r_{pore}) die Dicke der elektrischen Doppelschicht (κ^{-1}) bei weitem übertrifft, d. h. $\kappa r_{\text{pore}} \gg 1$.^[22–25] Dann erwartet man ein annähernd flaches mikroskopisches Flussprofil in den Poren, und der Filmmassentransfer in der KEC ist vermutlich über einen weiten experimentellen Bereich vernachlässigbar.^[26] Ein besonderes Merkmal ist dabei, dass selbst wenn $\kappa r_{\text{pore}} \rightarrow 1$ und r_{pore} nur wenige Nanometer beträgt, noch stets ein im Vergleich zum diffusionslimitierten Transport signifikanter Porenfluss existieren kann.^[22, 23] Für sehr dünne elektrische Doppelschichten lässt diese Betrachtung daher vielmehr den intrapartikulären Tortuositätsfaktor (τ_{intra}) als kritischen Parameter erscheinen, der letztlich das Ausmaß eines elektroosmotisch-perfusiven Stofftransportes bestimmt. τ_{intra} reflektiert dabei die Qualität der Porenverknüpfung, also auch den Anteil des Porenraumes, der das Teilchen ohne Unterbrechung durchzieht (also nicht in tote Enden ausläuft) und damit die Basis für einen EOF darstellen sollte.^[21]

Hier beschreiben wir den elektroosmotischen Perfusionsmechanismus in porösen Materialien und verweisen auf die potentiellen Anwendungen. Für die Untersuchungen verwenden wir eine NMR-Methode,^[27] die mit Hilfe magneti-

[*] Dr. U. Tallarek, Dr. H. Van As
Laboratory of Molecular Physics and Wageningen NMR Centre
Department of Biomolecular Sciences, Wageningen University
Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen (Niederlande)
Fax: (+31) 317-48-2725
E-mail: ulrich.tallarek@water.mf.wau.nl
Dipl.-Chem. E. Rapp, Prof. Dr. E. Bayer
Forschungsstelle für Nukleinsäure- und Peptidchemie
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert durch die EU-Programme Training and Mobility of Researchers (ERBFMBI-CT98-3437) im Rahmen eines Marie-Curie-Stipendiums für U.T. und dem Wageningen NMR Centre (ERBCHGE-CT95-0066).

scher Feldgradienten direkt die Bewegung der Flussfeldmoleküle ($^1\text{H}_2\text{O}$) auf einer Zeitskala im Millisekundenbereich erfasst, um elektroosmotischen und druckbetriebenen Fluss in fixierten Betten aus porösen, geladenen Teilchen in Kapillarsäulen vergleichend zu untersuchen, ohne dem Flussfeld einen weiteren Marker zusetzen zu müssen. Detaillierte Ausführungen des experimentellen Aufbaus (insbesondere der Kapillar-NMR-Konfiguration) und die prinzipielle Anwendung der NMR-Methode auf die Studie von Dispersion, Fluss und Massentransfer in Chromatographiemedien finden sich an anderer Stelle.^[28, 29] Beginnend mit der Analyse axialer Dispersion als Funktion der Péclet-Zahl (Pe) für beide Arten von Fluss, vervollständigen wir diese Daten dann durch die selektiv aufgenommene Kinetik des intrapartikulären Massentransfers und verweisen an dieser Stelle auch auf den Einfluss thermischer Effekte, um unsere Ergebnisse zuletzt unter dem Aspekt des hierarchischen Teilchenkonzeptes und der damit erzielbaren Korrelation der Porenverknüpfung in einem bidispersen Porennetzwerk zu beleuchten.

Der effektive, axiale Dispersionskoeffizient (D_{ax}) wird aus dem komplexen NMR-Signal $E_{\Delta}(\mathbf{q})$ unter Wahl einer Beobachtungszeit (Δ) ermittelt, zu der bereits ein kompletter Austausch von Flüssigkeitsmolekülen im intra- und interpartikulären Porenraum erfolgt und die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion molekularer Bewegung einheitlich Gaußförmig geworden ist [Gl. (1)].^[27]

$$E_{\Delta}(\mathbf{q}) = \exp(i2\pi\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\text{av}}\Delta - 4\pi^2\mathbf{q}^2 D_{\text{ax}}\Delta) \quad (1)$$

\mathbf{u}_{av} ist die über den Säulenquerschnitt gemittelte Fließgeschwindigkeit und \mathbf{q} ein Vektor, der die Bewegung der Moleküle kodiert. Basierend auf diesem Dispersionskoeffizienten, der also auch die intrapartikuläre Massentransfercharakteristik in sich trägt, zeigt Abbildung 1 den Vergleich zwischen elektroosmotischem und druckbetriebenem Fluss bei zunehmender Pe (in der Chromatographie besser als reduzierte Fließgeschwindigkeit bekannt). Der EOF zeigt

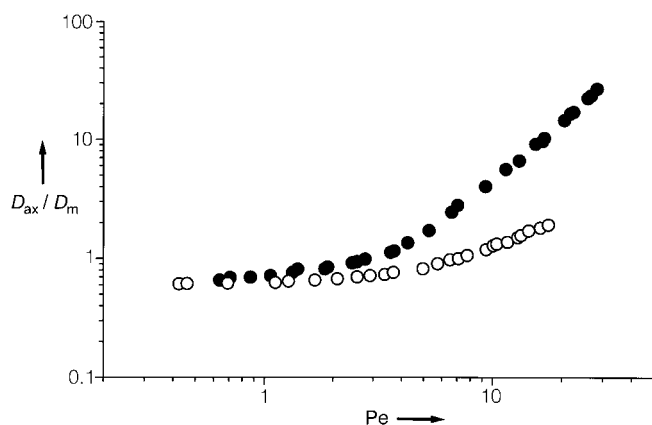


Abbildung 1. Axiale Dispersion ($D_{\text{ax}}/D_{\text{m}}$), gemessen in Abhängigkeit von der Péclet-Zahl ($Pe = u_{\text{av}}d_p/D_{\text{m}}$) für eine Natriumtetraborat-Pufferlösung (1 mM, pH 9.13) in druckbetriebenem Fluss (●) und EOF (○). Die ^1H -NMR-Messungen wurden mit einer speziellen Kapillar-NMR-Konfiguration an einem frei zugänglichen 0.5-T-Elektromagneten durchgeführt,^[28, 29] und die an ihrer Oberfläche geladenen porösen Teilchen befinden sich in einer 250 μm großen Quarzkapillare. Der Diffusionskoeffizient von Wasser beträgt $D_{\text{m}}(25^\circ\text{C}) = 2.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

eine eindrucksvolle Überlegenheit bezüglich der Dispersion, die sich darin äußert, dass der Bereich, in dem axiale Diffusion noch maßgeblich die Dispersion bestimmt ($D_{\text{ax}}/D_{\text{m}} < 1$), hier zu deutlich höherer Pe als bei herkömmlich druckbetriebenem Fluss reicht. Dies wurde auch in den Arbeiten anderer Gruppen beschrieben.^[16, 17, 19] Die Schwierigkeit der Interpretation dieser Beobachtung besteht jedoch darin, die deutlich erniedrigte Dispersion quantitativ einzelnen physikalischen Dispersionsmechanismen zuzuordnen, da diese Daten (wie in der Chromatographie üblich) nur über einen limitierten Bereich von Pe aufgenommen wurden. Dieser ist gewöhnlich nicht ausreichend um adäquat zwischen Dispersionsprozessen zu unterscheiden (z. B. über die Exponentenanalyse $D_{\text{ax}} \propto Pe^{\alpha}$), die ihren Ursprung in den durchströmten und stehenden Flüssigkeitszonen des Bettes haben.^[30, 31] Betrachtet man beispielsweise den druckbetriebenen Fluss, so ist zu erwähnen, dass die stochastischen Geschwindigkeitsfluktuationen im interpartikulären Flussfeld eine mechanische Dispersion zur Folge haben, die linear mit Pe anwächst, während Regionen mit stehender Flüssigkeit im Innern der Teilchen und an ihrer externen Oberfläche nichtmechanische Beiträge verursachen, die mit Pe^2 bzw. $Pe \ln(Pe)$ skalieren.^[32] In allen Fällen (Flussheterogenität, Filmmassentransfer und intrapartikuläre Diffusion) kann jedoch der EOF eine verbesserte Dispersionscharakteristik zeigen und D_{ax} spiegelt daher nur den schlecht aufzuschlüsselnden Gesamteffekt wider.

Um im Hinblick auf den der elektroosmotischen Perfusion zugrunde liegenden intrapartikulären EOF dann doch einen selektiveren Hinweis zu erhalten, haben wir eine Reihe von NMR-Messungen in einer Zeitdomäne durchgeführt, in der der erwähnte Austausch von Molekülen zwischen intra- und interpartikulärem Porenraum – im Gegensatz zur Ermittlung von D_{ax} – noch nicht vollständig ist. Wenn das Experiment also in dieser Weise durchgeführt wird, enthält $E_{\Delta}(\mathbf{q})$ Beiträge stehender und fließender Flüssigkeitsanteile. Indem man die Messung unter systematischer Variation der Beobachtungszeit Δ wiederholt und jeweils den Anteil $A_{\text{intra}}(\Delta)$ der in den Teilchen noch verbleibenden, nicht ausgetauschten Moleküle bestimmt, erlaubt diese Methode eine selektive Messung der intrapartikulären Massentransferkinetik [Gl. (2)].^[28, 33]

$$\frac{A_{\text{intra}}(\Delta)}{A_{\text{intra}}(0)} = A_{\text{norm}}(\Delta) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-4n^2 B_{\text{intra}}\Delta) \quad (2)$$

Im Falle eines rein diffusiven Massentransfers kann der diese Kinetik charakterisierende Koeffizient B_{intra} noch weiter analysiert werden, um mit Hilfe des unabhängig bestimmten mittleren Teilchendurchmessers (d_p) den intrapartikulären Diffusionskoeffizienten zu ermitteln ($B_{\text{intra}} = \pi^2 D_{\text{intra}}/d_p^2$). Abbildung 2 vergleicht die nach Anlegen eines konstanten Druckgradienten erhaltene Massentransferkinetik mit dem Effekt eines noch zusätzlich wirkenden Potentialgradienten, d. h., im Hinblick auf den intrapartikulären Massentransfer wirken dann auf die Teilchen sowohl ein Druck- als auch Potentialgradient. Während das Druckfeld um die Teilchen keinen messbaren Einfluss auf den diffusionslimitierten intrapartikulären Stofftransport hat ($D_{\text{intra}} = 1.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und damit praktisch als Referenz dient, beschleunigt das darüber hinaus angelegte elektrische Feld deutlich den Austausch von Flüssigkeitsmolekülen und er-

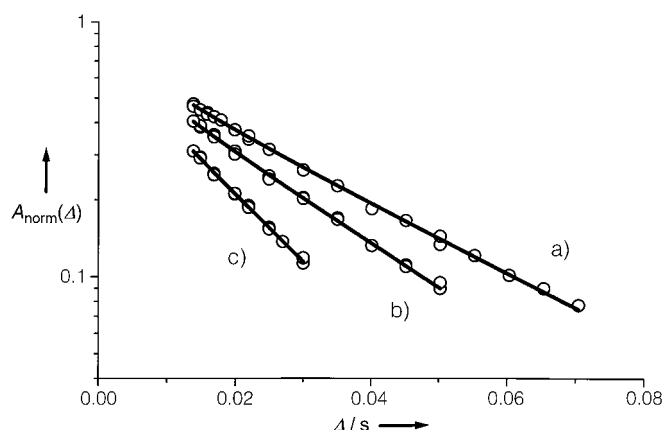


Abbildung 2. Einfluss von Druck- und Potentialgradient auf gewöhnlich diffusionslimitierten intrapartikulären Massentransfer. Die durchgezogenen Linien sind die nach Gleichung (2) ermittelten Daten (Methode der kleinsten Fehlerquadrate), unter Verwendung des reinen (a) und effektiven (b, c) Diffusionsmodells. a) Ausschließlich Druckgradient ($D_{\text{intra}} = 1.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). b, c) Einfluss des zusätzlich wirkenden Potentialgradienten ($E = 47.4 \text{ kV m}^{-1}$): b) $D_{\text{ap}} = 1.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (1 mM Natriumtetraborat) und c) $D_{\text{ap}} = 2.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (3 mM Natriumtetraborat) bei pH 9.13.

höht damit den intrapartikulären Massentransferkoeffizienten B_{intra} .

Dieses Verhalten kann durch einen elektroosmotischen Perfuptionsmechanismus (also die Existenz einer intrapartikulären elektroosmotischen Fließgeschwindigkeit) bedingt sein, aber zusätzlich noch durch thermische Effekte (über den mit steigender Temperatur natürlich ebenfalls steigenden Diffusionskoeffizienten) beeinflusst werden. Im Falle der Perfusion verbirgt sich hinter dem so genannten scheinbaren Diffusionskoeffizienten (D_{ap}), der mit dem Gleichung (2) zugrunde liegenden einfachen Diffusionsmodell berechnet wird, in der Tat eine Kombination aus intrapartikulärem EOF und Diffusion ($D_{\text{ap}} > D_{\text{intra}}$). Diese durch Konvektion unterstützte oder verstärkte Diffusion^[3–5] ist ein Schlüsselparame-ter in der Charakterisierung des Perfuptionsmechanismus und beruht darauf, dass das Zusammenspiel beider Parameter als effektive Diffusion (obwohl auch Konvektion enthalten ist) angenähert wird.^[34–36] Wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist, übersteigt D_{ap} im Falle der höheren Pufferkonzentration sogar den freien, molekularen Diffusionskoeffizienten (D_{m}) der Flüssigkeitsmoleküle und verlässt damit den tortuositätslimitierten Bereich des intramolekularen Massentransfers.

Um den möglichen Einfluss von Temperatureffekten auszuschließen, haben wir eine Reihe von Messungen bei konstanter Temperatur in der Kapillare durchgeführt, während gleichzeitig der angelegte Potentialgradient erhöht werden konnte. Hierzu wurde die Pufferkonzentration verändert und der Potentialgradient jeweils so eingestellt, dass das Produkt aus elektrischer Feldstärke (E) und elektrischem Strom (I) konstant blieb. Durch die Wahl unterschiedlicher Pufferkonzentrationen bei unverändertem EI (und somit gleichem thermischen Niveau) ergab sich also automatisch eine Änderung von E . Die Ergebnisse in Abbildung 3 verdeutlichen die Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von der angelegten Feldstärke. Dieser systematische, beinahe lineare Anstieg in D_{ap} von 1.67 auf $2.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ kann lediglich mit Hilfe eines durch Konvektion

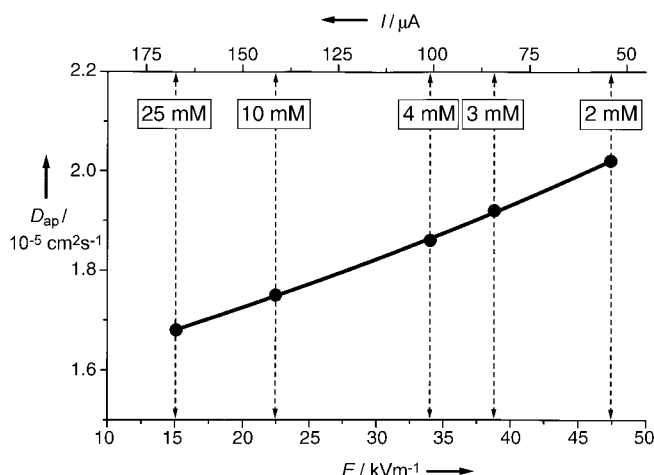


Abbildung 3. Abhängigkeit der intrapartikulären Massentransferkinetik von der elektrischen Feldstärke bei konstantem thermischem Niveau in der gepackten Kapillare ($EI = 2.54 \text{ W m}^{-1}$). Wenn E ansteigt, sinkt notwendigerweise die Pufferkonzentration (und der elektrische Strom I) von 25 auf 2 mM Natriumtetraborat (bzw. I von 169 auf $54 \mu\text{A}$).

verursachten Transportmechanismus erklärt werden. Hingegen hätte in diesem Experiment ein konstanter Wert von D_{ap} (unabhängig von E) gemäß der in der Kapillare vorherrschenden (konstanten) Temperatur beobachtet werden müssen, wenn der intrapartikuläre Massentransfer ausschließlich auf Diffusion beruht. Die sich hier also auf der Ebene des Flussfeldes bereits klar andeutende elektroosmotische Perfusion wird bei Trennprozessen von sehr langsam diffundierenden Biomolekülen ($D_{\text{m}} \ll 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) eine beträchtliche Dimension erreichen, und es lassen sich intrapartikuläre Péclet-Zahlen $Pe_{\text{intra}} \gg 1$ realisieren.^[21] Damit sprengt der EOF den Rahmen einer mit druckbetriebenen Fluss erzielbaren Perfusion.

Um unsere Ergebnisse zur Perfusion des EOF zuletzt noch mit konkreten Teilcheneigenschaften zu korrelieren, konzentrieren wir uns auf die Topologie des intrapartikulären Porennetzwerkes. Die genutzten hierarchisch-strukturierten Teilchen sind durch ein schrittweise erfolgreiches Clustern – ausgehend von Mikropartikeln – aufgebaut. In dem resultierenden Porenraum der Teilchen existieren dadurch letztlich zwei relativ diskrete Sätze von Poren, bestehend aus großen so genannten Gigaporen^[5] (400–600 nm, mit $d_{\text{pore}}/d_{\text{p}} > 10^{-2}$) und Makroporen (50–100 nm).^[37] Im Hinblick auf die resultierenden Transporteigenschaften ist jedoch wichtiger, dass das hierarchische Design eine ausgesprochen gute Korrelation der Verknüpfung von Poren aus diesen beiden Sätzen zur Folge hat und tote Porensegmente minimieren kann. Die Gigaporen durchziehen dabei die Teilchen als Ganzes und sind nicht zu sehr verzweigt (Abbildung 4). Sie stellen die primäre Quelle einer druckbetriebenen und elektroosmotischen Perfusion dar, aber für den EOF sind selbst die Makroporen groß genug, um durch die Wahl einer geeigneten Pufferkonzentration dünne elektrische Doppelschichten zu gewährleisten ($\kappa r_{\text{p}} \gg 1$) und dadurch einen Fluss in sämtlichen (allerdings gut verknüpften) Poren der Teilchen zu ermöglichen. Die Nutzung der nächst kleineren Poren für einen perfusiven Stofftransport scheidet hingegen bei druckbetriebenen Fluss aus!

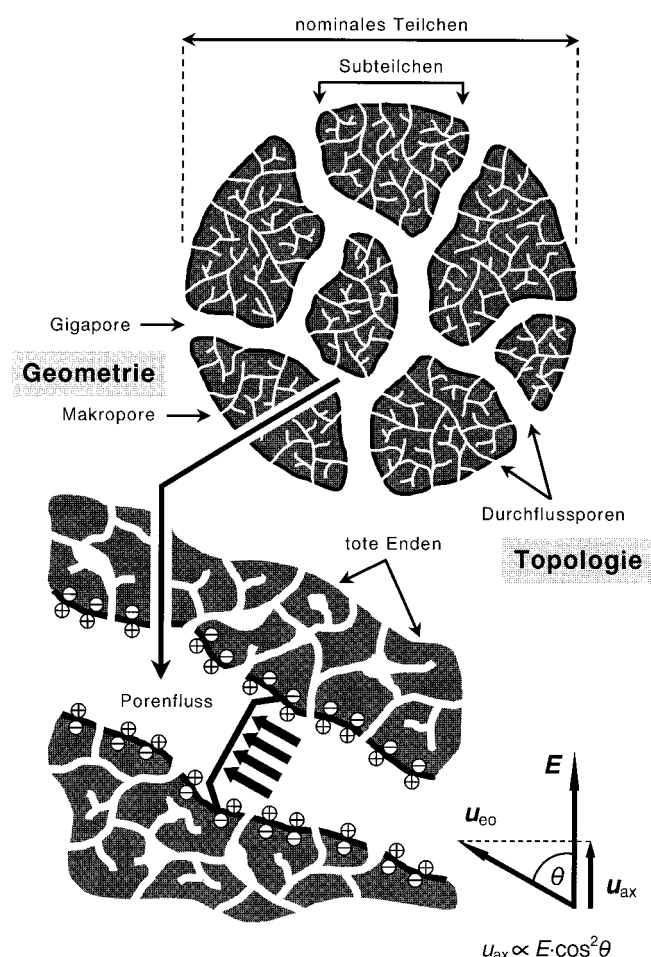


Abbildung 4. Porennetzwerk eines hierarchisch-strukturierten Teilchens mit bidisperser Porengrößenverteilung. Im Allgemeinen befindet sich die Achse eines isoliert betrachteten Porensegments in einem Winkel θ zum E -Vektor. $\kappa_r \gg 1$ legt die Existenz eines „plug“-ähnlichen EOF mit linearer Porengeschwindigkeit (u_{eo}) proportional zu $E \cos \theta$ nahe. Die nicht vorteilhafte Orientierung eines Porensegments ($0^\circ < \theta \leq 90^\circ$) führt – betrachtet man eine einzelne Pore – zur Erniedrigung des EOF oder verhindert ihn sogar völlig ($\theta = 90^\circ$).

Die gute Verknüpfung der Poren hat zur Folge (da die flüssige Phase kontinuierlich und nicht komprimierbar ist), dass der Volumenfluss und die radiale Verteilung von Geschwindigkeiten in jeder verknüpften Pore durch Kräfte, die ihren Ursprung in sämtlichen Nachbarporen, also letztlich im gesamten Medium haben, beeinflusst werden. Dadurch wird zwar das resultierende Flussprofil konvex oder konkav (und weicht damit mikroskopisch vom „Plug-Flow“-Profil ab), es wird so aber auch ein Fluss in senkrecht stehenden Poren ($\theta = 90^\circ$) ermöglicht. Im Unterschied dazu existiert kein gerichteter Fluss in einer als totes Ende auslaufenden Pore.

Auch diese Betrachtungen verdeutlichen wieder, dass für die elektroosmotische Perfusion die Qualität der Porenverknüpfung ein viel wesentlicherer Aspekt ist als die mittlere Größe der Poren. Bei kleinen Poren kann immer noch die Pufferkonzentration – zumindest innerhalb eines in der Praxis verträglichen, aber dennoch weiten Bereiches – der Porendimension angepasst werden, um $\kappa_r \gg 1$ (wenigstens aber $\kappa_r > 1$) zu garantieren.

Im Zusammenhang mit der Porenverknüpfung drückt der Tortuositätsfaktor das Verhältnis von intrapartikulärem zu freiem Diffusionskoeffizienten aus ($\tau_{\text{intra}} = D_m/D_{\text{intra}}$). Mit dem Wert für D_{intra} , den wir aus der rein diffusiven Massentransfercharakteristik berechnen (Abbildung 2), erhalten wir $\tau_{\text{intra}} = 1.58$, in enger Übereinstimmung mit Werten, die erst kürzlich für ganz ähnliche Materialien gemessen wurden.^[28] Diese τ_{intra} -Werte legen eine recht hohe Korrelation der Verknüpfung der unterschiedlich großen Poren (die Porensätze brauchen sich generell nicht nur bezüglich der Größe zu unterscheiden) nahe und nur einen geringen Anteil Poren, die nicht weiter verknüpft sind und sich als tote Enden verlaufen (siehe Abbildung 4). Diese Schlussfolgerung ist im Einklang mit den Ergebnissen numerischer Modellierungen,^[9, 21, 38, 39] obwohl der Zusammenhang zwischen Porenverknüpfung und Koordinationszahl in einem mathematischen Netzwerkmodell und dem experimentellen Tortuositätsfaktor sicherlich komplexer ist.

Unsere Ergebnisse zeigen deutlich, dass ein ganz wesentlicher Vorteil der KEC gegenüber der Kapillar-HPLC in der unterschiedlichen Dimension des Perfusionsmechanismus liegt. In beiden Fällen spielen der intrapartikuläre Tortuositätsfaktor und die Qualität der Porenverknüpfung eine wichtige Rolle, die für geladene Analyten im elektrischen Feld auch noch die Migration empfindlich beeinflussen können. Die zukünftige Entwicklung in der KEC-Teilchentechnologie sollte unter optimaler Nutzung der Perfusion den Schwerpunkt auf die kleinste Porengröße setzen, die bei den üblichen Pufferkonzentrationen noch einen signifikanten EOF ermöglicht (Meso- und Makroporen) und ein Porennetzwerk mit einem Oberfläche/Volumen-Verhältnis bereitstellen kann, das eine hohe adsorptive Kapazität gewährleistet. Gigaporen wie in der druckbetriebenen Perfusion sind nicht nötig! Die KEC kann dann effektiv in Nanometerdimensionen arbeiten, indem hierarchisch-strukturierte Teilchen im Mikrometermaßstab eingesetzt werden, die ihrerseits aus Nanopartikeln aufgebaut sind. Es bleibt schließlich die axiale Diffusion als letzte Limitierung der Dispersionserniedrigung.^[40, 41] Somit bedeutet die elektroosmotische Perfusion eine noch stärkere Trennleistung in der KEC als zurzeit realisiert sowie eine erhöhte Massensensitivität in analytischen Direktkopplungsverfahren wie Nano-ESI-MS. Für bessere zeitliche Stabilität des EOF und kürzere Analysenzeiten besteht die Möglichkeit, die KEC mit dezentrierter Druckunterstützung zu betreiben, ohne wesentliche Einbußen an der hervorragenden Dispersionscharakteristik.

Eingegangen am 30. Oktober 2000 [Z16012]

- [1] N. B. Afeyan, N. F. Gordon, I. Mazsaroff, L. Varady, S. P. Fulton, Y. B. Yang, F. E. Regnier, *J. Chromatogr.* **1990**, 519, 1–29.
- [2] A. I. Liapis, M. A. McCoy, *J. Chromatogr.* **1992**, 599, 87–104.
- [3] A. E. Rodrigues, J. C. Lopes, Z. P. Lu, J. M. Loureiro, M. M. Dias, *J. Chromatogr.* **1992**, 590, 93–100.
- [4] G. Carta, M. E. Gregory, D. J. Kirwan, H. A. Massaldi, *Sep. Technol.* **1992**, 2, 62–72.
- [5] D. D. Frey, E. Schweinheim, Cs. Horváth, *Biotechnol. Prog.* **1993**, 9, 273–284.
- [6] R. H. Davis, H. A. Stone, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 3993–4005.
- [7] D. H. Reeder, A. M. Clausen, M. J. Annen, P. W. Carr, M. C. Flickinger, A. V. McCormick, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 328–330.

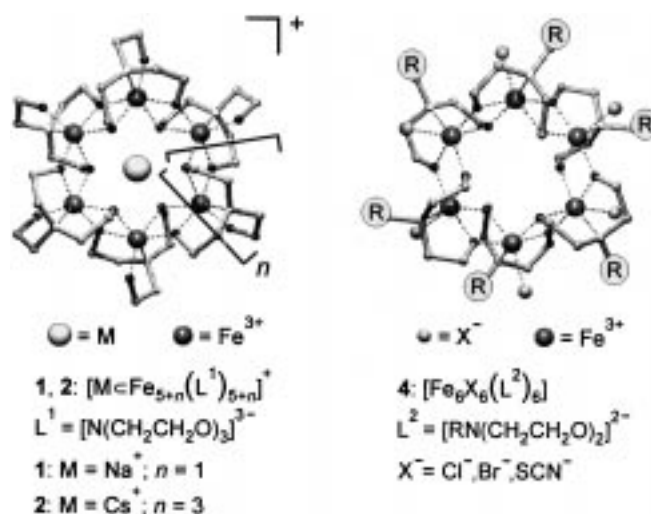
- [8] P.-E. Gustavsson, P.-O. Larsson, *J. Chromatogr. A* **1996**, 734, 231–240.
 [9] J. J. Meyers, A. I. Liapis, *J. Chromatogr. A* **1998**, 827, 197–213.
 [10] J. F. Pfeiffer, J. C. Chen, J. T. Hsu, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1996**, 42, 932–939.
 [11] M. M. Dittmann, K. Wienand, F. Bek, G. P. Rozing, *LC-GC* **1995**, 13, 800–814.
 [12] A. L. Crego, A. González, M. L. Marina, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1996**, 26, 261–304.
 [13] L. A. Colón, K. J. Reynolds, R. Alicea-Maldonado, A. M. Fermier, *Electrophoresis* **1997**, 18, 2162–2174.
 [14] R. F. Probst, *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, Wiley, New York, **1994**.
 [15] E. Venema, J. C. Kraak, H. Poppe, R. Tijssen, *J. Chromatogr. A* **1999**, 837, 3–15.
 [16] R. Stol, W. Th. Kok, H. Poppe, *J. Chromatogr. A* **1999**, 853, 45–54.
 [17] E. Wen, R. Asiaie, Cs. Horváth, *J. Chromatogr. A* **1999**, 855, 349–366.
 [18] A. I. Liapis, B. A. Grimes, *J. Chromatogr. A* **2000**, 877, 181–215.
 [19] P. T. Vallano, V. T. Remcho, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4255–4265.
 [20] R. Stol, H. Poppe, W. Th. Kok, *J. Chromatogr. A* **2000**, 887, 199–208.
 [21] B. A. Grimes, J. J. Meyers, A. I. Liapis, *J. Chromatogr. A* **2000**, 890, 61–72.
 [22] C. L. Rice, R. Whitehead, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 4017–4024.
 [23] R. J. Gross, J. F. Osterle, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 228–234.
 [24] Q.-H. Wan, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 361–363.
 [25] S. Arulanandam, D. Li, *Colloids Surf. A* **2000**, 161, 89–102.
 [26] A. I. Liapis, B. A. Grimes, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 540–543.
 [27] P. T. Callaghan, J. Stepisnik, *Adv. Magn. Opt. Reson.* **1996**, 19, 325–388.
 [28] U. Tallarek, F. J. Vergeldt, H. Van As, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7654–7664.
 [29] U. Tallarek, E. Rapp, T. Scheenen, E. Bayer, H. Van As, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2292–2301.
 [30] M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, **1994**.
 [31] J. H. Knox, *J. Chromatogr. A* **1999**, 831, 3–15.
 [32] D. L. Koch, J. F. Brady, *J. Fluid Mech.* **1985**, 154, 399–427.
 [33] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford, **1956**.
 [34] A. E. Rodrigues, B. J. Ahn, A. Zoulalian, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1982**, 28, 541–546.
 [35] A. Leitão, A. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* **1995**, 60, 81–87.
 [36] G. Carta, *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50, 887–889.
 [37] D. Whitney, M. McCoy, N. Gordon, N. Afeyan, *J. Chromatogr. A* **1998**, 807, 165–184.
 [38] J. H. Petropoulos, J. K. Petrou, A. I. Liapis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1281–1289.
 [39] M. P. Hollewand, L. F. Gladden, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 2757–2762.
 [40] J. H. Knox, *Chromatographia* **1988**, 26, 329–337.
 [41] K. K. Unger, S. Lütke, M. Grün, *LC-GC Int.* **1999**, 12, 870–874.

Metallacoronate oder eindimensionale Polymere durch Selbstorganisation – Einfluss von Templaten und Wasserstoffbrücken auf die Produktbildung**

Rolf W. Saalfrank,* Ingo Bernt und Frank Hampel

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von Synthesen für supramolekulare anorganische Strukturen mit neuartigen Eigenschaften eröffnet einzigartige Möglichkeiten.^[1] Wir haben über die templatgesteuerte Selbstorganisation der sechs- und achthgliedrigen Eisencoronate $[\text{Na} \subset \text{Fe}_6(\text{L}^1)_6]^+$ **1** und $[\text{Cs} \subset \text{Fe}_6(\text{L}^1)_8]^+$ **2** berichtet.^[2] Ihre Synthese erfolgt, ausgehend von Triethanolamin (H_3L^1), Eisen(III)-chlorid und Natriumhydrid oder Caesiumcarbonat (Schema 1). Ein gemeinsames Merkmal



Schema 1. Schematische Darstellung der Metallacoronate **1** und **2** sowie der Metallacoronanden **4**.

der Komplexe **1** und **2** besteht darin, dass die Ethanolat- μ_1 -O-Donoren ausschließlich als Liganden zur koordinativen Ab-sättigung der Eisenzentren fungieren, während die Ethanolat- μ_2 -O-Donoren strukturbestimmend sind. Folgerichtig erhielten wir bei der Umsetzung N-substituierter Diethanolamine **3** (H_2L^2) ($\text{L}^2 = [\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^{2-}$) mit Calciumhydrid, Eisen(III)-chlorid und Natriumbromid oder Natriumrhodanid die unbesetzten, neutralen Eisencryptanden $[\text{Fe}_6\text{X}_6(\text{L}^2)_6]$ **4** ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$; Schema 1).^[2c]

Wie in **1** und **2** sind in **4**, die μ_2 -O-Donoren der N-Alkyldiethanolaminliganden strukturbestimmend. Die Halogen- bzw. Pseudohalogen-Co-Liganden vervollständigen le-

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. I. Bernt, Dr. F. Hampel
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
 Fax: (+49) 9131-852-1165
 E-mail: saalfrank@organik.uni-erlangen.de

[**] Chelate Complexes, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bayerischen Langzeitprogramm „Neue Werkstoffe“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1–5.