

Enantioselektive nanoporöse Kohlenstoffe aus chiralen ionischen Flüssigkeiten

Ido Fuchs, Nina Fechner, Markus Antonietti und Yitzhak Mastai*

Abstract: Die enantiospezifische Kontrolle der chemischen Reaktionen mittels chiraler Medien, z. B. chiraler mesoporöser Materialien, ist eine große Herausforderung. Hier beschreiben wir eine neue und effektive Syntheseroute für enantioselektive nanoporöse Kohlenstoffe aus chiralen ionischen Flüssigkeiten (CIFs). CIFs aus Phenylalanin (CIF(Phe)) werden als Vorstufen für die Karbonisierung von chiralen mesoporösen Kohlenstoffen verwendet. Wir wenden Zirkulardichroismus-Spektroskopie, isotherme Titrationskalorimetrie (ITK) und Chronoamperometrie an, um die chirale Natur der mesoporösen Kohlenstoffe zu zeigen. Die vorgestellte Herangehensweise ist von großer Bedeutung für die Entwicklung neuartiger chiraler poröser Materialien im Bereich der enantioselektiven Chemie. Außerdem trägt sie wesentlich zu unserem Verständnis der Struktur und der Natur von chiralen nanoporösen Materialien und Oberflächen bei.

Chiralität ist eines der Schlüsselfaktoren in der molekularen Erkennung. Chirale Erkennung ist allgegenwärtig in chemischen und biologischen Systemen, hierbei sind chirale Moleküle äußerst wichtig in der Chemie, Biologie und Medizin.^[1] Deswegen ist es für die Weiterentwicklung von Pharmazeutika, Agrochemikalien, Duftstoffen und Lebensmittelzusatzstoffen entscheidend, effiziente Methoden für die Herstellung, Kontrolle, Trennung und Identifizierung enantiomerenreiner chiraler Verbindungen zu entwickeln.^[2] Die Rolle der Erkennung im Nanobereich, besonders in Verbindung mit chiralen Oberflächen,^[3] Nanopartikeln^[4] und mit mesoporösen Materialien,^[5] spielte in den letzten Jahren eine wichtige Rolle. Dies beruht besonders auf Vorteilen wie hohe Aufnahmen und große Oberflächen, die in diesen Dimensionen erreicht werden können. Offensichtlich bieten mesoporöse Materialien mit unterschiedlichen chiralen Funktionalitäten viele Vorteile für Anwendungen in Katalyse, biologischen Erkennungsprozessen und in der Enantiomerentrennung. Eine Möglichkeit zur Herstellung chiraler mesoporöser Materialien bieten molekulare Prägunsmethoden, z. B. mit chiraalem mesoporösem Siliciumdioxid^[6,7] oder chiralen Präguimpolymeren.

Hier beschreiben wir die erste Synthese von chiralen nanoporösen Kohlenstoffmaterialien. Unser Verfahren basiert auf der Kombination von Kenntnissen über zwei Forschungsfelder, und zwar über chirale ionische Flüssigkeiten (CIFs) und über die Karbonisierung von ionischen Flüssigkeiten (IFs). In den letzten Jahren hat das Feld der CIFs^[8] ein immenses Wachstum erfahren und Synthesemethoden wurden zusammen mit vielen neuen Anwendungen in z. B. der asymmetrischen organischen Synthese, Chromatographie und Enantiomerentrennung eingeführt. Ferner wurde der Einsatz von IFs als Vorstufen für poröse Kohlenstoffmaterialien mit sehr großen Oberflächen untersucht.^[9] Dies bietet interessante Möglichkeiten für die Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen in hohen Ausbeuten.

Hier nutzen wir CIFs aus natürlichen Aminosäuren als Vorstufen für die Synthese von chiralen mesoporösen Kohlenstoffen. Allgemein basiert die Synthese der CIF-Vorstufen auf der Methylierung von natürlichen Aminosäuren mit Methyljodid.^[10] Die allgemeine Synthese ist in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen dargestellt. Auf diese Weise haben wir eine Serie ionischer Flüssigkeiten aus Phenylalanin (Phe), Leucin (Leu) und Tryptophan (Trp) hergestellt. Hier werden wir hauptsächlich unsere Ergebnisse über chirale ionische Flüssigkeiten aus L- und D-Phenylalanin als Beispiel für den allgemeinen Prozess diskutieren. In den Hintergrundinformationen sind weitere Daten zu den übrigen chiralen ionischen Flüssigkeiten aus Leucin und Tryptophan aufgeführt.

Die Karbonisierung der CIFs zur Herstellung von chiralen Kohlenstoffen wurde in einer eutektischen Salzschnmelze durchgeführt, um Produkte mit adäquater Porosität zu erhalten. Zusätzlich führt der Einschluss der Reaktanten in dem Salz als vereinendes Medium zu guten Karbonisierungsausbeuten, sogar im Fall der ionischen Flüssigkeiten, die ohne Salz kein Kohlenstoffmaterial ergeben.^[11] Die Morphologie der karbonisierten Materialien wurde mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht (siehe Abbildungen S2 und S3). Dabei zeigte sich die Bildung von ca. 3 µm großen sphärischen Kohlenstoffpartikeln, die jeweils aus 10–50 nm großen Nanokügelchen bestehen. Die Porosität der karbonisierten Materialien wurde durch Stickstoff-Gassorptionsmessung (Brunauer-Emmett-Teller, BET) bestimmt, wobei eine Typ-IV-Isotherme, eine Oberfläche von 323.6 m² g⁻¹ und eine durchschnittliche Porengröße von 17.1 Å ermittelt wurden (siehe Abbildung S4). Eine Elementaranalyse des aus der CIF hergestellten Kohlenstoffes ergab ein C/N-Atomverhältnis von 13.7 (siehe Tabelle S1).

Im nächsten Teil unserer Studie wurden die mesoporösen Kohlenstoffe in chiralen Erkennungsprozessen untersucht. Der Nachweis der Chiralität in den Materialien auf Nano-

[*] Dr. I. Fuchs, Prof. Y. Mastai
Abteilung Chemie und Nanotechnologie-Institut
Bar-Ilan Universität, Ramat-Gan 5290002 (Israel)
E-Mail: mastai@mail.biu.ac.il

Dr. N. Fechner, Prof. M. Antonietti
Abteilung Kolloidchemie
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
14476 Potsdam (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505922> zu finden.

skala stellte sich als eine Herausforderung dar. In letzter Zeit wurden viele neue Methoden entwickelt, um die Struktur und die Eigenschaften von chiralen Nanopartikeln zu erkennen und zu verstehen.^[12] Hier wenden wir zur Demonstration der Chiralität der Kohlenstoffproben Zirkulardichroismus(CD)-Spektroskopie,^[13] isotherme Titrationskalorimetrie (ITK) und eine elektrochemische Methode, die auf Chronoamperometrie basiert, an.

Zunächst wurde die CD-Spektroskopie verwendet, um die selektive Adsorption von D- und L-Phenylalanin an dem mesoporösen Kohlenstoff zu bestimmen. Die Adsorptionsmessungen wurden wie folgt ausgeführt: Eine wässrige Lösung von L/D-Phenylalanin (5 mM) wurde hergestellt und die jeweilige optische Aktivität wurde gemessen. Danach wurde 1 mg mL⁻¹ des mesoporösen Kohlenstoffs, der aus den CIFs auf Basis von D- oder L-Phenylalanin hergestellt wurde (L-CIF(Phe)-C bzw. D-CIF(Phe)-C), hinzugegeben und über Nacht gerührt, um das Gleichgewicht zu erreichen. Anschließend wurde das feste Kohlenstoffmaterial durch Zentrifugieren abgetrennt und extrahiert, und die optische Aktivität der Enantiomere erneut gemessen. Anhand der Änderung des CD-Signals wurde die Menge an adsorbiertem Phenylalanin-Enantiomer berechnet.

Die Ergebnisse dieser CD-Adsorptionsmessungen sind in Abbildung 1 dargestellt. Wie in Abbildung 1a zu sehen ist, adsorbierte der mesoporöse Kohlenstoff L-CIF(Phe)-C 75.4% des L-Enantiomers von Phenylalanin aus der Lösung und nur 70.1% des D-Enantiomers. Dies ergibt einen Enantiomerenüberschuss von 7.53% *ee* für das L-Enantiomer. Für D-CIF(Phe)-C wurde das umgekehrte Bild erhalten (5.2% *ee* für das D-Enantiomer; Abbildung 1b).

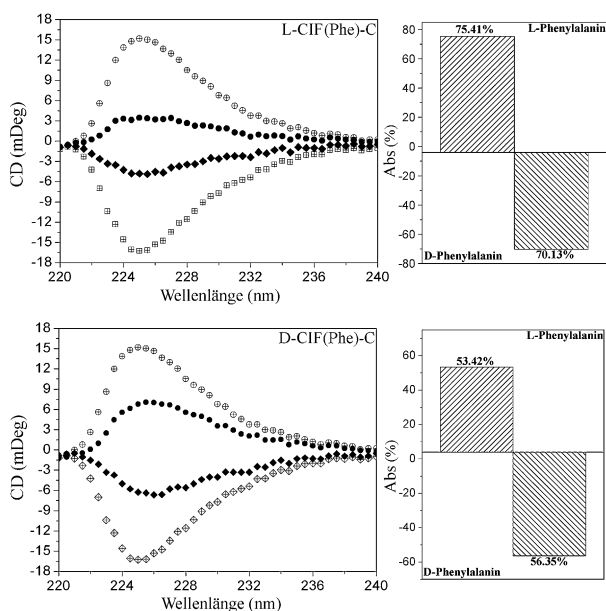


Abbildung 1. CD-Spektren und Adsorptionsverhältnisse für beide Typen des chiralen Kohlenstoffs. Absorption von L- und D-Phenylalanin (Kreise bzw. Rechtecke) an L-CIF(Phe)-C (oben) und D-CIF(Phe)-C (unten). Weiße Datenpunkte stellen Signale der Stammlösungen bei 5 mM dar, schwarze Datenpunkte die Spektren nach der Adsorption. Rechts: Balkendiagramm der Adsorptionsverhältnisse für beide CIF-K.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch mittels CD-Adsorptionsmessungen der Kohlenstoffe erhalten, die aus den chiralen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Leucin oder Tryptophan hergestellt wurden (Abbildung S5). L-CIF(Trp)-C ergab 22.5% *ee* für das L-Enantiomer von Phenylalanin und D-CIF(Trp)-C 20.6% *ee* für das D-Enantiomer.

Um diese Beobachtungen zu stützen und um die enantioselektive Natur der CIFs zusätzlich zu belegen, wurden Messungen mit isothermer Titrationskalorimetrie (ITK) durchgeführt, um die Adsorptionsenthalpie der Enantiomere auf den mesoporösen Kohlenstoffen zu bestimmen. Wir hatten in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt, dass ITK-Experimente zur Messung der Adsorptionswärme, die aus chiralen Wechselwirkungen resultiert, genutzt werden können. Somit lassen sich z.B. die Enantioselektivität von Zeolithen^[14] sowie chirale Wechselwirkungen auf Kristalloberflächen^[15] und in Lösungen bestimmen.^[16] In einem typischen ITK-Experiment wird eine Lösung der Aminosäure-Enantiomere in die Probenzelle mit dem Kohlenstoffpulver titriert. Die Wärme (ΔH), die aufgrund molekularer Wechselwirkungen freigesetzt wird, wird als Funktion der Zeit aufgetragen. Jeder Peak stellt die Änderung der Wärme dar, die aus der Injektion der chiralen Probenlösung zum mesoporösen Kohlenstoff in der ITK-Reaktionszelle resultiert. Die Gesamtwärme wird aus der Fläche unterhalb der Peaks bestimmt. Der Hauptbeitrag zur gesamten Enthalpieänderung (ΔH) im ITK resultiert von der Enthalpie der chiralen Bindung zwischen den Enantiomeren und den chiralen Kohlenstoffen, $\Delta H_{\text{Bindung}}(\text{D/L})$. Daneben können weitere Wärmeänderungen von der Verdünnungswärme $\Delta q_{\text{Verdünnung}}$ der chiralen Lösungen und von manchen unspezifischen Wärmeeffekte $\Delta q_{\text{n,sg}}$ stammen. Diese werden mittels einer Reihe von Kontrollversuchen berechnet und korrigiert. In unseren ITK-Experimenten haben wir aufgrund ihrer niedrigen Verdünnungswärme in Wasser die Enantiomere L- und D-Histidin als chirale Sonden verwendet, was eine genaue Messung der Adsorptionsenthalpie ermöglicht. Die ITK-Experimente wurden wie folgt durchgeführt: Eine Probe mit 1 mg mL⁻¹ L- oder D-CIF-C wurde in die ITK-Messzelle gestellt, und 5 μL der D- oder L-Histidinlösung (10 mM) wurden zu der Suspension der mesoporösen Kohlenstoffe injiziert. Die Ergebnisse für die mesoporösen D- und L-Kohlenstoffe sind in Abbildung 2 gezeigt. Für L-CIF(Phe)-C ist die durchschnittliche Adsorptionsenthalpie ΔH_{abs} für L- und D-Histidin (Abbildung 2a) offensichtlich und auffällig groß. Beide Enantiomere zeigen negative ITK-Peaks, was auf exotherme Prozesse hindeutet. Die Adsorptionsenthalpie für die Injektion von L-Histidin zum L-CIF(Phe)-C beträgt im Durchschnitt $-0.55 \mu\text{cal s}^{-1}$, während sie für D-Histidin nur $-0.27 \mu\text{cal mol}^{-1}$ pro Injektion beträgt. Daraus können wir schließen, dass L-CIF(Phe)-C in der Lage ist, enantioselektive Wechselwirkungen mit den Histidin-Enantiomeren einzugehen. Durch Mitteln der Peakintegrationen können wir berechnen, dass ΔH_{abs} für die Injektion 142 cal mol^{-1} zugunsten des L-Enantiomers beträgt. Für D-CIF(Phe)-C beträgt die Adsorptionsenthalpie für L-Histidin $-0.52 \mu\text{cal s}^{-1}$, während sie für die Adsorption des D-Enantiomers nur $-0.6 \mu\text{cal s}^{-1}$ beträgt. Mittels Integration wurde die Durchschnittsenthalpie zu 28 cal mol^{-1} zugunsten des D-Enantiomers bestimmt.

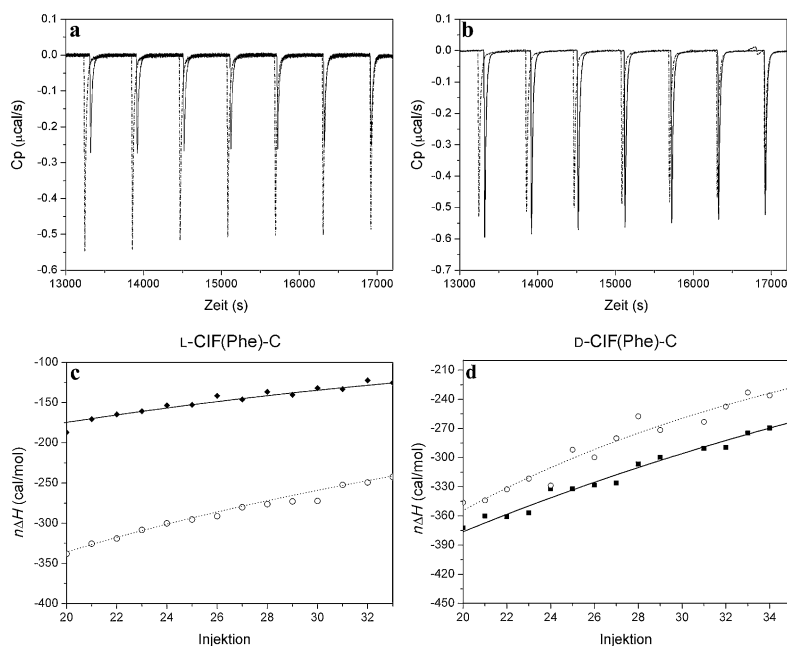


Abbildung 2. ITK-Adsorptionswärme-Histogramm und integrierte Enthalpie bei Injektion für enantiomere Kohlenstoffe. Injektionshistogramm für D- und L-Histidin-Lösungen in L-CIF(Phe)-C (a) und D-CIF(Phe)-C (b); durchgezogene Linien: D-Histidin, gestrichelte Linien: L-Histidin. Die Kurven für beide Proben sind zum besseren Vergleich normiert. c,d) Integration der in (a) bzw. (b) abgebildeten Peaks über die Zahl an Injektionen zur Bestimmung der Adsorptionswärme der Probenmoleküle an CIF-(Phe)-K; durchgezogene Linien mit schwarzen Quadraten: D-Histidin, gestrichelte Linien mit weißen Kreisen: L-Histidin.

Dieses enantioselektive Verhalten hängt mit der Bindung der Histidin-Enantiomere zur Oberfläche der mesoporösen Kohlenstoffe zusammen und stimmt gut mit der Enantioselektivität überein, die in den CD-Messungen ermittelt wurde.

Weiterhin können ITK-Messungen, und besonders die Messungen im Einfach-Injektions-Modus (SIM), zur Ermittlung der Kinetik von chemischen Reaktionen genutzt werden. In einer typischen SIM-Messung wird eine große Menge der Substratlösung in die ITK-Probenzelle injiziert. Die Basislinie des Kalorimeters verschiebt sich bekanntermaßen, um Wärmeeffekte anzuzeigen, die von den Wechselwirkungen des Substrats und der Probe in der ITK-Zelle herrühren. Nachdem das gesamte Substrat reagiert hat, kehrt die Basislinie schließlich zu ihrer Ausgangsposition zurück. Die Darstellung der Relaxationszeit der Basislinie in den SIM-Messungen hängt von der Reaktionsdiffusion und von der Kinetik ab. Wir haben SIM-Messungen mit großen Mengen der chiralen Probenlösung (100 μL) mit CIF-C (siehe Abbildung S7) durchgeführt. Die Resultate der SIM-Injektion, welche die Diffusion und Kinetik der Wechselwirkungen von D- und L-Histidin (10 mM) mit D-CIF(Phe)-C widerspiegeln, zeigen unterschiedliche Relaxationszeiten für die Enantiomere. Diffusion und Relaxation sind für D-Histidin fast 30 % schneller als für L-Histidin. Dieser Unterschied ist ein aussagekräftiger Beweis für die chirale Erkennung von D-Histidin durch D-CIF(Phe)-K, die bereits zuvor in den Adsorptionsversuchen gezeigt wurde. Die schnelle Diffusion bedeutet, dass das System stereoselektiv kompatibler mit der Oberflä-

che des CIF-C ist, was zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung führt. ITK-Adsorptionsmessungen mit ähnlichem enantioselektivem Verhalten für zusätzliche Kohlenstoffe aus chiralen ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung S8 dargestellt.

Schließlich können elektrochemische Methoden^[17] wie die Zyklovoltammetrie^[18] zur Untersuchung der Chiralität von Oberflächen genutzt werden. Wir haben die Chronoamperometrie genutzt, um die chirale Natur unserer nanoporösen Kohlenstoffe zu zeigen. Die chirale Erkennung der kohlenstoffhaltigen Materialien wurde kinetisch mittels Chronoamperometrie-Messungen von L- und D-Weinsäure untersucht. Chronoamperometrie ist eine aussagekräftige Methode für die Analyse von mesoporösen Filmen.^[19] In unserem Fall hat es sich als sehr nützlich für Chiralitätsstudien erwiesen. Allgemein wird in der Chronoamperometrie das Potential der Messelektrode abgestuft, und der resultierende Strom, der durch Faradaysche Prozesse an der Elektrode entsteht, wird als Funktion der Zeit abgebildet. Wir stellten eine Messelektrode aus dem mesoporösen Kohlenstoff L-CIF(Phe)-C her, indem 3.5 mg von L-CIF(Phe)-C (ca. 85 % der Elektrodenmasse) mit 5 % Ruß (Timcal Inc.) verrührt wurden, um die Leitfähigkeit einzustellen. 10 % einer PVDF-Lösung wurden als Bindemittel verwendet (siehe die Hintergrundinformationen). Wässrige

Lösungen von L- und D-Weinsäure (0.02 M) wurden als chiraler Elektrolyt verwendet, um die molekulare Erkennung zu untersuchen. Zunächst wurden zyklolvoltammetrische Experimente durchgeführt, um alle elektrochemischen Reaktionen auszuschließen, die zwischen der Messelektrode und dem Elektrolyt stattfinden können (siehe S9). Diese Messungen zeigten ein typisch kapazitives Verhalten (Faraday) für Materialien mit hohen Oberflächen. Danach wurden Chronoamperometrie-Messungen der chiralen Kohlenstoffe durchgeführt. Die chirale Kohlenstoffelektrode wurde auf 1 V aufgeladen, wobei das Fließgleichgewicht innerhalb von 1800 s erreicht werden soll. Jeder Zyklus wurde fünfmal durchlaufen, um festzustellen, ob das System mit fortschreitender Dauer eine Änderung erfährt. (Die Elektrode wurde zwischen den Zyklen jeweils entladen.) Die Ergebnisse wurden mittels der Kondensatorgleichung ausgewertet, wonach der natürliche Logarithmus des Stroms I (bezogen auf I_0) gegen die Zeit aufgetragen wurde (Abbildung 3).

Die Kinetik der enantiomeren Elektrolyte mit den chiralen Elektroden zeigt, dass für jeden Kohlenstofftyp (D und L) die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung größer ist, wenn ein Elektrolyt mit der gleichen Händigkeit wie die CIF-Vorstufe verwendet wird. Dies ist ein Indiz für eine bessere Erkennung in den Systemen D-Elektrolyt/D-Kohlenstoff und L-Elektrolyt/L-Kohlenstoff. Mittels Integration der Fläche unterhalb des Plateaus im Diagramm konnten wir die Gesamtladung der Elektrode bestimmen. Für die Elektrode des L-Typs betrug die Durchschnittsladung mit D-Weinsäure

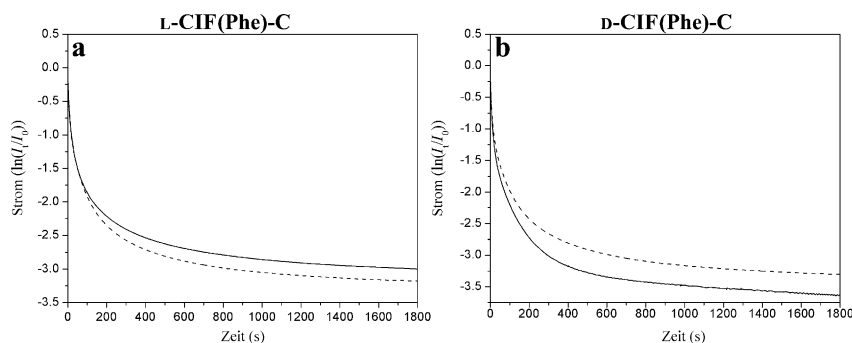


Abbildung 3. Chronoamperometrie-Messungen für D-CIF(Phe)-C und L-CIF(Phe)-C mit D- und L-Weinsäure als chirale Elektrolyte. Durchgezogene Linie: D-Weinsäure, gestrichelte Linie: L-Weinsäure.

34.71 mAs und mit L-Weinsäure 35.89 mAs. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Elektrode des D-Typs erhalten, wobei D-Weinsäure als Elektrolyt den höheren Wert lieferte. Dies bestätigt zusätzlich die Enantioselektivität der kohlenstoffhaltigen Materialien. (Weitere Ergebnisse der Chronoamperometrie-Messungen für CIF(Trp)-C können unter S10 eingesehen werden.)

Als Kontrollversuch haben wir nanoporöse Kohlenstoffe aus racemischen chiralen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von D/L-Phenylalanin hergestellt. Die racemischen nanoporösen Kohlenstoffe wurden mittels einer Reihe von CD-Messungen zur enantioselektiven Adsorption und ITK-Messungen untersucht. Die Auswertung dieser Versuche (siehe S11) zeigt deutlich, dass diese Materialien keine chirale Erkennung vorweisen. So ergab die ITK-Messung der racemischen chiralen Kohlenstoffe ähnliche Enthalpien für die Bindung von D- und L-Histidin. Auch die CD-Messungen ergaben ein ähnliches Adsorptionsverhalten für D- und L-Phenylalanin.

Zusammenfassend zeigen alle Messungen, die im Rahmen dieser Studie durchgeführt wurden, deutlich die chirale Natur der Kohlenstoffe. Ebenso konnte gezeigt werden, dass einige der ursprünglichen chiralen Funktionalitäten der Vorstufen auf die Endprodukte übertragen wurden. Hier sind in Zukunft weitere Studien nötig, um die Chiralität der mesoporösen Kohlenstoffe und ihre Bildungsmechanismen zu verstehen.

Wir vermuten, dass die Chiralität der nanoporösen Kohlenstoffe von der Auswahl der chiralen CIFs, den Karbonisierungsbedingungen und von der Gegenwart der Zink-Ionen abhängt. Aus vorherigen Studien ist bekannt, dass Zink-Ionen eine wichtige Rolle in der Erzeugung von kleinen Poren spielen, da sie an polare funktionelle Gruppen koordinieren und diese dadurch selbst bei erhöhten Temperaturen stabilisieren können.^[20,21] Zusätzlich werden die Moleküle der Vorstufe durch die Zink-Koordination näher zusammengebracht, was zu höheren Kohlenstoffausbeuten führt. Dies ist offensichtlich eine Voraussetzung für die Erhaltung solcher Strukturen. Daher nehmen wir an, dass die gewählten Herstellungsbedingungen die Karbonisierung in einen Bereich bringen, der die Erhaltung der chiralen Umgebung auch bei erhöhten Temperaturen ermöglicht.

Um den Ursprung der Chiralität in unseren Kohlenstoffen zu überprüfen, haben wir thermogravimetrische Analysen in Kombination mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (TGA-GC-MS) durchgeführt. Als Beispiel wurde der chirale Kohlenstoff CIF(Phe)-C auf 950°C erhitzt. Das TGA-Histogramm für L-CIF(Phe)-C zeigte einen Massenverlust von fast 40 %, zum größten Teil im Bereich zwischen 600 und 950°C (siehe Abbildung S12) und somit oberhalb der Karbonisierungstemperatur in der Synthese der CIF-Kohlenstoffe (500°C). Eine Dampfprobe aus dem TGA-Experiment bei 650°C wurde daraufhin mittels GC-MS untersucht. Das MS zeigte

hauptsächlich Signale bei m/z 28, 44, 73, 91, 117 und 207, die auf kleine organische Fragmente hindeuten, z.B. Ethylen (m/z 28), Propanamid (m/z 44), mittlere und lange aliphatische Ketten und carbocyclische Säurederivate (siehe Abbildung S13). Diese Beobachtung stützt unsere Vermutung, dass die chiralen organischen Funktionalitäten weiterhin am kohlenstoffhaltigen Gerüst im Produkt CIF-C gebunden sind, und deutet somit auf eine Erhaltung der chiralen Erkennung hin. Proben der nanoporösen Kohlenstoffe, die bei niedrigeren Temperaturen (400°C) hergestellt wurden, wiesen kleinere Oberflächen, niedrigere Porositäten und geringere Partikelgrößen auf als Proben, die bei 500°C hergestellt wurden. Deswegen wurden diese Proben nicht weiter auf ihre Chiralität hin untersucht.

Zusammenfassend beschreibt diese Veröffentlichung die Entwicklung neuartiger chiraler mesoporöser Kohlenstoffe, die durch Karbonisierung von chiralen ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden. Wir haben die chirale Natur dieser mesoporösen Kohlenstoffe mithilfe von Zirkulardichroismus-Spektroskopie, ITK und elektrochemischer Chronoamperometrie nachgewiesen. Wir glauben, dass das hier vorgestellte Verfahren für die Entwicklung neuartiger chiraler mesoporöser Materialien für enantioselektive Prozesse sehr bedeutend ist. Weiterhin zeigt dies einen Fortschritt beim Verständnis der Struktur und Natur von chiralen mesoporösen Materialien und Nanooberflächen.

Experimentelles

Die chiralen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von L- und D-Phenylalanin (L-CIF(Phe) bzw. D-CIF(Phe)) wurden wie folgt hergestellt: Phenylalaninmethylester-Hydrochlorid wurde mit 6 Äquiv. Methyljodid für 16 Stunden in Aceton in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat vermischt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Chloroform gewaschen und mit heißem Wasser behandelt, um restliches Salz zu entfernen. Die Reinheit der chiralen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von L- bzw. D-Phenylalanin wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse untersucht (siehe die Hintergrundinformationen).

Die porösen Kohlenstoffe wurden mittels Karbonisierung der CIFs über das Salztemplatierungsverfahren hergestellt, wie von Antonietti et al. beschrieben.^[9,11,20] Hierfür wurden die Phenylalanin CIFs (in der Regel 0.5 g) mit einer Mischung aus 0.4 g NaCl und 1.2 g

ZnCl₂ vermischt und auf 500 °C für 1 Stunde mit 2.5 K min⁻¹ unter konstantem N₂-Strom (3 L min⁻¹) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das kohlenstoffhaltige Produkt in 1 L destilliertes Wasser für 24 Stunden gewaschen. Anschließend erfolgte die Trocknung im Vakuum bei 50 °C für 12 h. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt, um die Salzextraktion aus dem Kohlenstoffprodukt sicherzustellen.

CD-Adsorptionsmessungen erfolgten in einer 10-mm-Quarzküvette an einem CD-Spektrometer der Firma Chriscan. ITK-Experimente wurden bei 25 °C an einem C-VP-ITK-Kalorimeter durchgeführt (MicroCal Inc., Northampton, MA). Ein Volumen von 5 µL wurde während einer Zeitspanne von 17.2 s injiziert, mit Zeitintervallen von 520 s zwischen den jeweiligen Injektionen. Die Referenzzelle wurde mit Wasser gefüllt. Die Potentialmessungen wurden mittels Autolab-PGSTAT302N-Potentiostat durchgeführt. Das System wurde mit dem CIF-C, als Messelektrode (ME), Ag/AgCl als Referenzelektrode (RE) und mit einem Graphitmaterial mit großer Oberfläche als Gegenelektrode (GE) verbunden. Jede Elektrode wurde vor jedem Durchgang intensiv mit der Elektrolytlösung gewaschen. In jedem Versuch wurde das System mit 1 V aufgeladen, auf Sättigungsstrom gebracht und anschließend entladen. Die Datenauswertung ist detailliert in den Hintergrundinformationen erklärt. Dort findet sich auch eine detaillierte Auflistung weiterer Charakterisierungsparameter für die CIF-C.

Danksagung

Wir danken der Minerva-Stiftung für ihre Unterstützung in dieser Kooperation. Die Arbeiten wurde von der Israel Science Foundation (ISF) unterstützt (Förderungsnummer 755/11).

Stichwörter: Chirale ionische Flüssigkeiten · Chiralität · Enantioselektivität · Mesoporöser Kohlenstoff · Nanomaterialien

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 408–412
Angew. Chem. **2016**, 128, 417–421

- [1] A. K. Gupta, Y. L. Verma, R. K. Singh, S. Chandra, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 1530–1539.
- [2] N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 3–33.
- [3] a) Y. Mastai, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 772–780; b) *Chirality At The Nanoscale: Nanoparticles, Surfaces, Materials And More* (Hrsg.: D. B. Amabilino), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; c) J. D. Horvath, A. J. Gellman, *Top. Catal.* **2003**, 25, 9–15.
- [4] a) C. Gautier, T. Burgi, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 483–492; b) G. Shemer, O. Krichovski, G. Markovich, T. Molotsky, I. Lubovitz, A. B. Kotlyar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11006–11007.
- [5] a) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* **2004**, 429, 281–284; b) R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566–569.
- [6] M. Álvaro, M. Benitez, D. Das, B. Ferrer, H. García, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2222–2228.
- [7] a) S. Fireman-Shoresh, D. Avnir, S. Marx, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3607–3613; b) S. Fireman-Shoresh, I. Popov, D. Avnir, S. Marx, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2650–2655; c) S. Fireman-Shoresh, S. Marx, D. Avnir, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2145–2150; d) S. Marx, D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 768–776.
- [8] a) J. Ding, D. W. Armstrong, *Chirality* **2005**, 17, 281–292; b) K. Bica, P. Gaertner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3235–3250; c) A. Winkel, P. V. G. Reddy, R. Wilhelm, *Synthesis* **2008**, 999–1016.
- [9] a) J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6746–6758; b) T.-P. Feller, D. S. Su, M. Engenhorst, D. Gautam, R. Schloegl, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23996–24005.
- [10] a) S. G. Silva, J. E. Rodriguez-Borges, E. F. Marques, M. L. C. do Vale, *Tetrahedron* **2009**, 65, 4156–4164; b) C. Zhang, H. Ito, Y. Maeda, N. Shirai, S.-i. Ikeda, Y. Sato, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 581–586; c) S. Goreti Silva, R. F. Fernandes, E. F. Marques, M. L. C. do Vale, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 345–352, S345/341–S345/316.
- [11] N. Fechner, T.-P. Feller, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 75–79.
- [12] Q. Chen, N. V. Richardson, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2004**, 100, 313–347.
- [13] a) A. Gabashvili, D. D. Medina, A. Gedanken, Y. Mastai, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 11105–11110; b) P. Paik, A. Gedanken, Y. Mastai, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 82–89; c) P. Paik, A. Gedanken, Y. Mastai, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4085–4093; d) P. Paik, A. Gedanken, Y. Mastai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1834–1842.
- [14] C. Dryzun, Y. Mastai, A. Shvalb, D. Avnir, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2062–2069.
- [15] D. H. Dressler, A. Landau, A. Zaban, Y. Mastai, *Chem. Commun.* **2007**, 945–947.
- [16] A. Shvalb, Y. Mastai, M. Shinitzky, *Chirality* **2010**, 22, 587–592.
- [17] G. A. Attard, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3158–3167.
- [18] a) J. A. Switzer, H. M. Kothari, P. Poizot, S. Nakanishi, E. W. Bohannon, *Nature* **2003**, 425, 490–493; b) E. W. Bohannon, H. M. Kothari, I. M. Nicic, J. A. Switzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 488–489; c) R. V. Gudavathy, N. Burla, E. A. Kulp, S. J. Limmer, E. Sinn, J. A. Switzer, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 6209–6216.
- [19] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 64–70.
- [20] J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 87–92.
- [21] S. Jae Yang, M. Antonietti, N. Fechner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, DOI: 10.1021/jacs.5b04500.

Eingegangen am 27. Juni 2015

Online veröffentlicht am 11. November 2015