

gleich zu Toluol bietet das Polymer eine weniger polare Umgebung für den Komplex und erhöht so den Energieabstand zwischen den Tautomeren. In Einklang damit geht die Lebensdauer des angeregten Zustands auf  $\approx 2$  ns zurück. Da wir im dotierten Polymerfilm und in Lösung ein ähnliches Relaxationsverhalten beobachten, handelt es sich vermutlich um einen Prozeß, an dem nur ein Molekül beteiligt ist.

Eine Relaxationszeit von 1 bis 10 ns für die Valenztautomerisierung (Weg b in Schema 1) ist insofern bemerkenswert, als hier zwei Prozesse, der Elektronentransfer vom Metall zum Liganden sowie der Spinwechsel am Cobalt-Ion, getrennt voneinander oder gleichzeitig, stattfinden.  $\Delta S = 2$ -Spin-crossover-Relaxationszeiten bei Raumtemperatur und in Lösung liegen in der Größenordnung von 30 bis 150 ns für  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe und bei 2 bis 10 ns für  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe<sup>[12]</sup>. Beim Spin-crossover in einem  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex handelt es sich um einen Übergang mit  $\Delta S = 1$  und einer Spin-Bahn-Wechselwirkung erster Ordnung zwischen dem High-spin- und dem Low-spin-Zustand, für den man kurze Relaxationszeiten erwartet. So liegen die Spin-crossover-Relaxationszeiten für  $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ -Ionen (terpy = 2,2',6',2''-Terpyridin) bei 0.1 ns<sup>[13]</sup>. Bei den hier untersuchten Komplexen wandelt sich ein High-spin- $\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2$ -Komplex in den valenztautomeren Low-spin- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})$ -Komplex um. Der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex hat einen  $S = 1/2$ -Grundzustand, der durch das einzelne ungepaarte Elektron am  $\text{sq}^-$ -Liganden hervorgerufen wird. Zwischen den  $\text{sq}^-$ -Liganden und dem  $S = 3/2$ -High-spin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion kommt es zu einer sehr schwachen magnetischen Austauschwechselwirkung<sup>[14]</sup>. Dadurch findet man für die  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2$ -Komplexe einen  $S = 1/2^-$ , zwei  $S = 3/2^-$  und einen  $S = 5/2^-$ -Zustand, die sich in ihrer Energie nur wenig unterscheiden. Da die Valenztautomerisierung (Weg b in Schema 1) langsam im Vergleich zum Spin-crossover in einfachen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen abläuft, beeinflusst der intramolekulare Elektronentransfer ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir untersuchen nun, auf welche Weise Faktoren wie Triebkraft, Liganden, Temperatur und Lösungsmittel die Dynamik des angeregten Zustands der valenztautomeren Komplexe beeinflussen.

Eingegangen am 3. Januar 1995 [Z 7603]

**Stichworte:** Cobaltkomplexe mit Semichinon-Liganden · Cobaltverbindungen · Elektronentransfer · Spin-crossover · Tautomerie

- [8] Die Sub-Nanosekunden-„Pump-Probe“-Experimente wurden mit einem modengekoppelten („mode-locked“), gütegeschalteten („Q-switched, cavity-dumped“) Nd-YAG-Laser und einem synchron gepumpten Farbstofflaser durchgeführt. Siehe: X. Xie, J. D. Simon, *Opt. Commun.* **1989**, 69, 303.
- [9]  $T_g$  ist die Temperatur, für die gilt:  $K_{\text{eq}} = 1$ . Die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  bei 20 °C betragen: 2.57 (Toluol), 7.58 (Tetrahydrofuran), 9.08 (Dichlormethan).
- [10] Abschätzungen aus UV/VIS-Spektren ergeben für den dpbpy-Komplex **1** einen Wert von  $\approx 0$  für  $K_{\text{eq}}$  in Toluol bei 298 K. Daraus ergibt sich  $\tau_{\text{obs}} \approx 1/k_{-1}$ . Für den dmbpy-Komplex **2** kann der Wert für  $K_{\text{eq}}$  möglicherweise bis 1.0 betragen.
- [11] Herstellung des Polystyrolfilms: Der Komplex und Polystyrol wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und diese Lösung auf eine Glasplatte aufgebracht.
- [12] J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 32, 1.
- [13] J. K. Beattie, N. Sutin, D. H. Turner, G. W. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 75, 2052.
- [14] M. W. Lynch, R. B. Buchanan, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1038.

## Organisation der Struktur von Alumosilicat-Polyanionen mit Hilfe von Tensiden: Optimierung des Al-Einbaus in Alumosilicate mit Mesostruktur

Guoyi Fu, Colin A. Fyfe\*, Wilhelm Schwieger und George T. Kokotailo

In letzter Zeit hat eine neue Klasse von Silicat-Tensid-Materialien mit Mesostruktur, die von Wissenschaftlern der Firma Mobil entdeckt worden ist, aufgrund ihrer potentiellen Anwendungsmöglichkeiten als hochgeordnete mesoporöse Molekularsiebe, als organisch-anorganische Nanokomposite oder als Materialien mit biomimetischer Bedeutung große Aufmerksamkeit erregt<sup>[1–5]</sup>. Eine dieser Verbindungen, MCM-41, weist hochgeordnete mesoskopische Kanäle in hexagonaler Anordnung auf, deren Porenweite auf mehr als 100 Å eingestellt werden kann. Damit dieser Typ von mesoporösem Material als Katalysator eingesetzt werden kann, muß eine gewisse Menge eines metallischen Elements in das Silicatgerüst eingefügt werden. Der Einbau von Vanadium- oder Titanoxiden in das Silicatgerüst von MCM-41 ist beschrieben worden, und die resultierenden Materialien zeigen offenbar eine vielversprechende Aktivität in bestimmten Oxidationen<sup>[6]</sup>. Bei MCM-41-Alumosilicaten hat man sich bemüht, den Aluminiumgehalt zu erhöhen, indem Pseudo-Boehmit-Aluminiumoxid, das gewöhnlich in diesen Synthesen verwendet wird, durch alternative Aluminiumquellen wie Natriumaluminat oder Aluminiumalkoxide ersetzt wurde<sup>[7]</sup>.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>[8]</sup> haben wir eine neue zweistufige Synthesemethode beschrieben, bei der als Ausgangsverbindungen gut charakterisierte Silicat-Polyanionen eingesetzt werden, insbesondere das bekannte Doppelviererring(D4R)-Silicat  $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$  ( $\text{Si}_8$ ). Die sich gegenseitig beein-

[\*] Prof. Dr. C. A. Fyfe, Dr. G. Fu, Dr. G. T. Kokotailo  
Department of Chemistry, University of British Columbia  
2036 Main Mall, Vancouver, B. C., V6T 1Z1 (Kanada)  
Telefax: Int. + 604/822-2847

Dr. W. Schwieger  
Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Halle-Wittenberg  
Schloßberg 2, D-06108 Halle

[\*\*] G. F. dankt dem NSERC, Kanada, für ein Postdoktoranden-Stipendium, C. A. F. für finanzielle Unterstützung in Form von Betriebs- und Gerätemitteln. W. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

- [1] a) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 115, 880; b) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8221.
- [2] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, O. G. Ellert, Z. B. Dobrokhotova, L. N. Zakharov, Y. T. Struchov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1993**, 328, 12.
- [3] a) O. S. Jung, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2227; b) O. S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1127.
- [4] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4951.
- [5] a) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 778; b) N. S. Hush, A. T. Wong, G. B. Bacskey, J. R. Reimers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4192; c) J. P. Launay in *Molecular Electronic Devices II* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, 1987.
- [6] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 202, 173.
- [7] a) J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 298; b) J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1992**, 114, 6919; c) S. Schenker, A. Hauser, *ibid.* **1994**, 116, 5497; d) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8710; e) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275; f) J. J. McGarvey, H. Toflund, A. H. R. Al-Obaidi, K. P. Taylor, S. E. J. Bell, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2469; g) A. H. R. Al-Obaidi, J. J. McGarvey, K. P. Taylor, S. E. J. Bell, K. B. Jensen, H. Toflund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 536.

flußende Organisation der Strukturen der Silicat- und Tensidmoleküle, die durch elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt wird, führt zunächst zu mesophasischen Niederschlägen mit Schicht- oder Stäbchenstruktur. Der Ordnungsgrad der Strukturen dieser Niederschläge kann durch eine anschließende Dampfphasenbehandlung nochmals erhöht werden. Der entscheidende Unterschied zwischen unserem und früheren Syntheseverfahren ist, daß die Materialien nach dem Ausfällen im ersten Schritt abgetrennt und danach im zweiten unter anderen Bedingungen weiter umgesetzt werden. Auf diese Weise haben wir die hexagonalen, die kubischen und die lamellaren Mesosstrukturen sauber hergestellt und ebenfalls zum ersten Mal systematisch die Phasenumwandlungen zwischen diesen Mesophasen beobachtet. Wir berichten hier über die Erweiterung dieses neuen Synthesewegs auf analoge Alumosilicate, mit dem Schwerpunkt auf der Maximierung des Aluminiumeinbaus in das Mesostrukturgerüst, wobei gut charakterisierte Alumosilicat-Polyanionen als Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden.

Als Ausgangsverbindung wurde das Alumosilicat  $\text{Al}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8\text{O}_{12}^{4-}$  ( $\text{Al}_4\text{Si}_4$ ) verwendet, das wie das D4R-Silicat eine würfelförmige Struktur aufweist, wobei vier Si-Würfelecken von D4R durch Al-Atome in alternierender Reihenfolge ersetzt wurden. Diese Struktur ist in Lösung durch NMR-Spektroskopie bestätigt und darüber hinaus, für das kristalline Tetramethylammonium(TMA)-Salz, durch NMR-Spektroskopie und Röntgen-Diffraktionstechniken<sup>[9, 10]</sup>, die Struktur des  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Anions ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Drei Tenside wurden in der vorliegenden Arbeit eingesetzt, nämlich Hexadecyltrimethylammoniumchlorid ( $\text{C}_{16}\text{TACl}$ ), Dodecyltrimethylammoniumbromid ( $\text{C}_{12}\text{TABr}$ ) und Dodecylammoniumchlorid ( $\text{C}_{12}\text{AMCl}$ ).

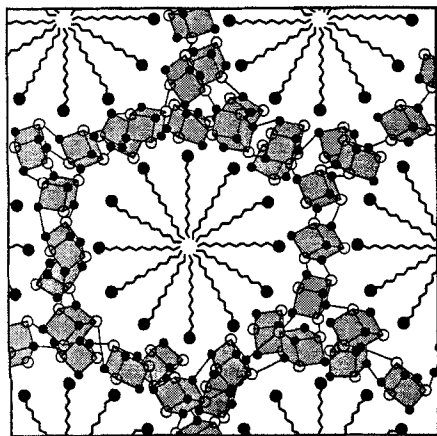
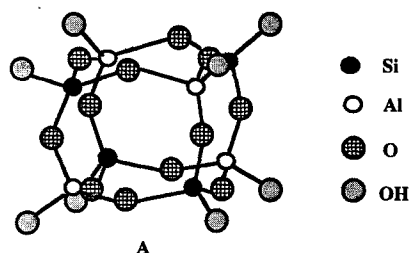
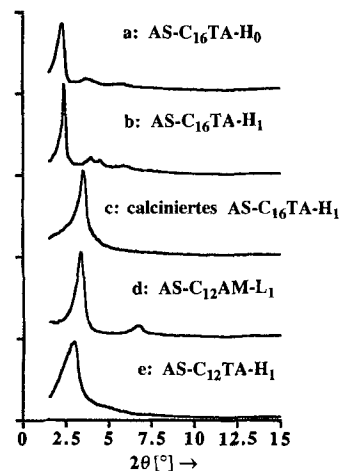


Abb. 1. Oben: Schematische Darstellung der  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8^{4-}$ -Struktur; unten: schematische Darstellung der hexagonalen Phase  $\text{AS-H}_1$  von  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{-C}_{16}\text{TA}$ . Gezeigt ist die Ebene senkrecht zu den zylindrischen Kanälen mit der Anordnung der Tensidmoleküle und der würfelförmigen Ausgangsverbindungen. Man beachte, daß die Kanalwände in Wirklichkeit dicker sein könnten als die hier gezeigte einzelne Lage Würfel und die Würfel selbst durch die Kondensationsreaktionen in unterschiedlichem Ausmaß verzerrt sein könnten.

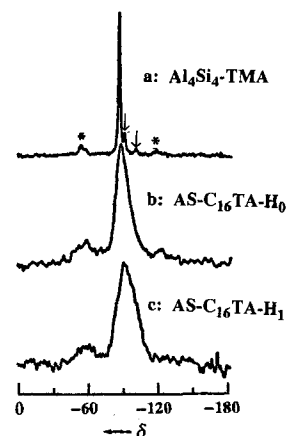
Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abb. 2a) des  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{-C}_{16}\text{TA}$ -Niederschlags zeigt, daß er hauptsächlich einer Mesophasenphase mit Stäbchenstruktur entspricht, ähnlich wie sie für das  $\text{Si}_8\text{-C}_{16}\text{TA}$ -System in sauren Medien beobachtet wird ( $\text{H}_0$ -Phase)<sup>[8]</sup>. Wie wir bereits für das  $\text{Si}_8\text{-C}_{16}\text{TA}$ -System postuliert haben, besteht dieser Niederschlag aus mit Silicaten (in diesem Fall

Abb. 2. Röntgendiffraktogramme, gemessen mit einem Rigaku-Rotaflex-Diffraktometer mit rotierender Anode unter Verwendung der  $\text{CuK}\alpha$ -Linie, von a) der ausgefallenen Alumosilicat-Phase  $\text{AS-H}_0$ , die sich nach dem Mischen der  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ - und der  $\text{C}_{16}\text{TACl}$ -Lösungen bildet; b) der hexagonalen Alumosilicat-Phase  $\text{AS-H}_1$ , die nach dreitägiger Dampfphasenbehandlung von  $\text{AS-H}_0$  bei  $110^\circ\text{C}$  entsteht; c) der  $\text{AS-H}_1$ -Phase, die unter ständigem  $\text{N}_2$ -Strom durch langsame Temperaturerhöhung der Probe auf  $500^\circ\text{C}$  und danach 3 h lang die Temperatur bei  $500^\circ\text{C}$  haltend, wobei Luft durch die Probe strömte, calciniert wurde; d) der lamellaren Phase  $\text{AS-L}_1$ , die erhalten wurde, indem zuerst  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  mit  $\text{C}_{12}\text{NH}_4^+$  in Lösung ausgefällt und der Niederschlag dann 24 h lang mit Isopropylalkohol unter Rückfluß erhitzt wurde; und e) der hexagonalen Phase von  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{-C}_{12}\text{TA}$ , die nach einem ähnlichen Verfahren wie dem für das  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{-C}_{16}\text{TA}$ -System beschriebene erhalten wurde.



Alumosilicaten) überzogenen, mesoskopischen Tensidstäbchen mit gering geordneter, hexagonaler Packung. Wir bezeichnen diese Alumosilicatphase hier als  $\text{AS-H}_0$ . Von  $\text{AS-H}_0$  ausgehend können höher geordnete, hexagonale Phasen ( $\text{AS-H}_1$ ) durch Dampfphasenbehandlung erhalten werden (Abb. 2b). Das schematische Strukturmodell dieser hexagonalen Phase ist in Abbildung 1 oben dargestellt. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der TMA-Kristalle (Abb. 3a) zeigt ein sehr starkes Resonanzsignal im  $\text{Q}^3(3\text{Al})$ -Bereich ( $\delta = -85$ ) und zwei sehr schwache Signale im  $\text{Q}^3(2\text{Al}, 1\text{Si})$ - und  $\text{Q}^3(3\text{Si})$ -Bereich ( $\delta = -90$  bzw.  $-100$ ), was darauf hinweist, daß neben minimalen Mengen an  $\text{Al}_3\text{Si}_5$  (ca. 5%) überwiegend die  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Verbindung vorliegt. Die verbreiterten, unaufgelösten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale für die  $\text{AS-H}_0$ - und  $\text{AS-H}_1$ -Phasen (Abb. 3b und c) werden durch die Kondensation von  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Würfeln verursacht, wodurch neue Si-Umge-

Abb. 3.  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren, gemessen mit einem Bruker-AM-400-Spektrometer und einem selbstgebauten MAS-Probenkopf bei einer Spinfrequenz von 3 kHz. a) Spektrum von  $(\text{NMe}_4)_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale, die mit Pfeilen bezeichnet sind, stammen vermutlich von einer sehr kleinen Menge an  $\text{Al}_3\text{Si}_5$ ); b) und c) Spektren der  $\text{AS-H}_0$ - bzw.  $\text{AS-H}_1$ -Phasen, wie sie in Abb. 2a und Abb. 2b beschrieben sind. Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren beziehen sich auf TMS als Standard, wobei  $\text{Q}_3\text{M}_8$  als Zwischenreferenz verwendet wurde. Die mit Sternchen gekennzeichneten Signale entsprechen Rotationsseitenbanden.



bungen wie  $Q^4(4\text{Al})$ - und  $Q^4(3\text{Al},1\text{Si})$ -Plätze zusätzlich zu den nichtkondensierten  $Q^3$ -Plätzen entstehen, und durch unterschiedliche Symmetrieverzerrungen der Plätze. Für die  $^{27}\text{Al}$ -Resonanzsignale der Mesophasen (Abb. 4) wird aufgrund einer ähnlichen Verteilung der Tetraederplatz-Geometrien ebenfalls eine Linienverbreiterung im Vergleich zu denen der TMA-Kristalle (Abb. 4a) beobachtet. Die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren zeigen

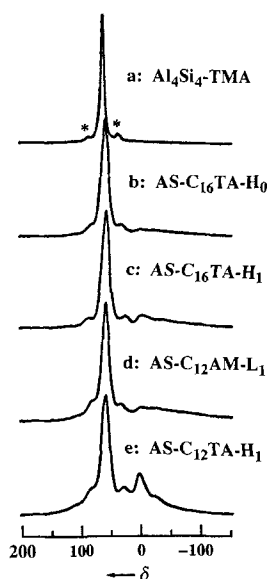


Abb. 4.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren, gemessen mit einem Bruker-AM-400-Spektrometer und einem selbstgebauten MAS-Probenkopf bei einer Spinfrequenz von 3 kHz. Die Spektren von Abb. 4a–c sind von den Verbindungen der Diffraktogramme in Abb. 3a–c; die Spektren der Abb. 4d und e sind von den Verbindungen der Diffraktogramme in Abb. 2d und e. Die chemischen Verschiebungen der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren sind bezüglich der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Resonanz in einer 1 M Lösung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  angegeben. Die mit Sternchen gekennzeichneten Signale sind Rotationsseitenbanden.

auch, daß diese Mesostrukturen geringe Mengen von oktaedrisch koordinierten Al-Zentren enthalten. Janicke et al.<sup>[7c]</sup> haben kürzlich vorgeschlagen, daß das Resonanzsignal der oktaedrisch koordinierten Al-Zentren im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum eines MCM-41-Alumosilicates ( $\text{Si}/\text{Al} = 16/1$ ), das von Aluminiumisopropoxid ausgehend gewonnen wurde, von Gerüstaluminiumatomen stammt, da diese Al-Plätze durch Calcinierung zu tetraedischer koordinierten umgewandelt werden. Die kleine Menge an oktaedrisch koordiniertem Aluminium, das in unseren Mesophasen beobachtet wird, ist möglicherweise den entsprechenden Gerüstaluminiumatomen zuzuordnen. Es ist berichtet worden<sup>[4]</sup>, daß mit Catapal-B-Aluminiumoxid als Al-Quelle das Aluminium selbst dann nicht vollständig eingebaut werden kann, wenn nur kleine Mengen an Aluminiumoxid eingesetzt werden. Mit Natriumaluminat als Al-Quelle konnte kürzlich eine MCM-41-Verbindung mit einem so niedrigen  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis wie 8,5/1 ohne Verunreinigung durch nicht abgereagtes Aluminiumoxid synthetisiert werden<sup>[7a]</sup>. Offensichtlich beeinflußt die Art der Al-Quelle, wieviel Aluminium in die Mesostruktur eingebaut wird. Verwendet man  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  als Ausgangsverbindung, so erhält man ein Material mit einem  $\text{Si}/\text{Al}$ -Verhältnis, das nahezu 1/1 ist, dem niedrigstmöglichen Verhältnis für ein Alumosilicat mit tetraedrisch koordinierten Al-Zentren und ohne instabile Al-O-Al-Bindungen. Im Vergleich zu den gebräuchlichen Methoden, die Gele als Ausgangsverbindungen verwenden, ist es offensichtlich von Vorteil, Aluminium im Oligomierzustand durch Alumosilicat-Polyanionen als Ausgangsverbindungen einzuführen.

Obgleich  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  dieselbe Würfelstruktur wie  $\text{Si}_8$  hat, ist gemäß der Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> seine Ladung nur halb so groß wie die von  $\text{Si}_8$ . Ebenso sind in der  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Struktur im Gegensatz zur  $\text{Si}_8$ -Struktur alle endständigen Gruppen eher OH- als  $\text{O}^-$ -Reste. Diese Unterschiede führen bei den beiden Ausgangsmaterialien zu einem völlig unter-

schiedlichen Verhalten sowohl im ursprünglichen Prozeß der Strukturorganisation als auch bei der nachfolgenden Bildung der Mesostruktur (Kondensation). Es ist offensichtlich, daß das Gleichgewicht der Ladungsdichten an den anorganisch-tensidischen Grenzflächen einer der ausschlaggebenden Faktoren ist, die bestimmen, welche Mesophase gebildet wird<sup>[2, 3, 8]</sup>. Das niedriger geladene  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  erfordert ein größeres Kopf-zu-Ketten-Volumenverhältnis des Tensids und fördert dabei die Bildung von Strukturen mit gekrümmten Grenzflächen. Demzufolge kann für  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ - $\text{C}_{16}\text{TA}$  selbst unter basischen Bedingungen nur die auf der Stäbchenform beruhende Mesophase  $\text{AS-H}_0$  als überwiegende Phase erhalten werden, obgleich für die stärker geladene Ausgangsverbindung  $\text{Si}_8$  unter diesen Bedingungen eine auf einer Schichtstruktur beruhende Mesophase ( $\text{L}_0$ ) vorherrscht. Darüber hinaus kondensieren die endständigen OH-Gruppen in  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  leichter als die  $\text{O}^-$ -Gruppen in  $\text{Si}_8$ , was die Verwendung von Säure zur Anregung der Kondensation während der Dampfphasenbehandlung überflüssig macht und ebenfalls die Reaktionszeit im Vergleich zu der des entsprechenden  $\text{Si}_8$ - $\text{C}_{16}\text{TA}$ -Systems herabsetzt. Wird nur Wasser anstelle von Säure eingesetzt, erhöht dies außerdem die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Dampfphasenbehandlung die  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Einheiten der Ausgangsverbindung in den Mesostrukturprodukten intakt bleiben. Vorläufige Ergebnisse eines Festkörper-NMR-Experiments, das Konnektivitäten aufgrund von dipolaren  $^{27}\text{Al}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungen nachweist<sup>[11]</sup>, deuten darauf hin, daß im  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ - $\text{C}_{16}\text{TA}$ -System die Si-O-Al-Gruppen in den hexagonalen Mesophasen erhalten bleiben. Unter den Bedingungen der anfänglichen Ausfällungen ist  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  eine stabile Verbindung, die in Lösung bis 90 °C und als Feststoff bis 100 °C beständig ist, wie durch Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

Interessanterweise bildet sich eine lamellare Phase des  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ - $\text{C}_{12}\text{AM}$ -Systems (Abb. 2d und Abb. 4d), obwohl sie mit den Tensiden mit quaternären Ammoniumgruppen nicht hergestellt werden kann. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß im Gegensatz zu quaternären Ammonium-Ionen primäre Ammonium-Ionen ( $\text{C}_{12}\text{AM}$ ) während der Fällung teilweise deprotoniert werden können, wenn sie mit der basischen TMA- $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Lösung ( $\text{pH} \approx 11$ ) gemischt werden. Das wirksame Strukturorganisationsreagens wird in diesem Fall eine Mischung aus geladenen Ammonium-Ionen und neutralen Aminmolekülen sein, die das Kopf-zu-Ketten-Volumenverhältnis der Tensidanordnungen herabsetzt und die Bildung von schichtartigen Mesostrukturen begünstigt. Funktionelle Amingruppen, die in wäßriger Lösung basisch sind, sollten bei einer Wasserdampfbehandlung der ausgefällten Mesophasen nicht vorhanden sein, da die Base das Alumosilicatgerüst zerstören könnte. Statt dessen kann der Niederschlag in organischen Lösungsmitteln (z.B. Isopropylalkohol) unter Rückfluß erhitzt werden, um eine bessere Strukturordnung und Kondensation zu erreichen. Das unterschiedliche Verhalten von Tensiden mit primären oder quaternären Ammonium-Ionen bei der Organisation der  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Polyanionen weist stark darauf hin, daß nicht allein die Ladungsdichte der anorganischen Ausgangsverbindung eingestellt werden kann, um eine gewünschte Mesostruktur zu erhalten, wie wir es beim  $\text{Si}_8$ - $\text{C}_{16}\text{TA}$ -System getan haben<sup>[8]</sup>, sondern daß es ebenfalls möglich ist, über die Tensidkomponente die Ladungsdichte an den Grenzflächen zu modifizieren. Dieses Beispiel liefert einen weiteren Hinweis darauf, daß das Ladungsdichtengleichgewicht an der Grenzfläche bestimmt, welche Mesostruktur gebildet wird.

Neben dem  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Typ sind Alumosilicat-Polyanionen mit derselben Würfelstruktur, nämlich  $\text{AlSi}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_6$  (zwei Isomere) und  $\text{Al}_3\text{Si}_5$ , beschrieben und charakterisiert worden<sup>[12]</sup> und

können ebenfalls als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Darüber hinaus können Aluminiumzentren in die würfelförmige  $\text{Si}_8$ -Struktur eingebaut werden, indem man das Si/Al-Mengenverhältnis kontinuierlich von unendlich (die reine  $\text{Si}_8$ -Form) bis eins (die reine  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Form) variiert, wobei man beim oben beschriebenen Verfahren von TMA-Silicat- und TMA-Aluminatlösungen mit einem entsprechenden Silicat-zu-Aluminat-Molverhältnis ausgeht. Es ist ebenfalls bekannt, daß andere Polysilicatformen, wie Doppeldreiering (D3R), Doppelfünfering (D5R) usw., in bestimmten Verbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen auftreten<sup>[1,2]</sup>. Bei diesen Strukturen können ebenfalls Si- durch Al-Zentren ersetzt werden. Auch der Einbau anderer Metalle in die  $\text{Si}_8$ -Struktur sollte möglich sein, und das wird die Chemie dieser Mesostrukturen und ihre potentiellen Anwendungen erheblich erweitern. Durch die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen im Hinblick sowohl auf ihre Struktur als auch auf ihre Zusammensetzung sollten mesostrukturelle und mesoporöse Materialien mit den gewünschten Eigenschaften und einem gewissen Ausmaß an lokaler Ordnung zu synthetisieren sein.

Das Calcinieren der AS- $\text{H}_1$ -Phase erfolgte, indem die Probe über einen Zeitraum von fünf Stunden langsam unter  $\text{N}_2$  auf 500 °C und danach weitere fünf Stunden lang an Luft bei derselben Temperatur erhitzt wurde. Bei diesem Prozeß wird die Struktur erheblich komprimiert. Das Röntgendiffraktogramm zeigt, daß der  $d(100)$ -Wert von etwa 36 Å für AS- $\text{C}_{16}\text{TA-H}_1$  (Abb. 2b) auf ca. 25 Å für das calcinierte Material absinkt (Abb. 2c). Die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren weisen darauf hin, daß ein Teil der tetraedrisch koordinierten Al-Zentren in oktaedrisch koordinierte umgewandelt wurde. Eine teilweise Desaluminierung ist für eine Alumosilicatstruktur mit solch hohem Al-Gehalt zu erwarten, aber es ist ebenso möglich, daß diese Aluminiumzentren immer noch relativ stark an das Gerüst gebunden und die Wände dicker sowie die Poren kleiner geworden sind. Gegenwärtig untersuchen wir die Strukturmerkmale dieser calcinierten Stoffe und die Möglichkeiten, die Template durch schonendere Verfahren zu entfernen.

Diese und die vorhergehenden Ergebnissen der Untersuchung der  $\text{Si}_8$ -Ausgangsverbindung zeigen, daß anorganische Oligomere mit Tensiden schrittweise zu Materialien mit Mesostruktur organisiert werden können. Der Einbau von Metallzentren und die Modifikation der Struktur oder Zusammensetzung können auf der Oligomerstufe leichter und effektiver als mit Gelen als Ausgangsverbindungen durchgeführt werden. Durch einen solchen Syntheseweg ist es ebenfalls möglich, zu wirklichem Materialdesign und zu maßgeschneiderten Strukturen zu gelangen, indem man geeignete Strukturbausteine (z.B. Oligomere) einsetzt und die Strukturbildung (z. B. die Kondensation) effektiv kontrolliert.

### Experimentelles

Kristallines TMA- $\text{Al}_4\text{Si}_4$  wurde gemäß Literaturverfahren durch langsames Eindampfen einer Lösung, die TMA-Silicat und TMA-Aluminat in einem 1:1-Si/Al-Verhältnis enthielt [9], synthetisiert. Die TMA-Silicat-Lösung wurde hergestellt, indem Kieselol (Ludox-Silica) in einer TMAOH-Lösung aufgelöst wurde, bis eine Endkonzentration von 1 M sowohl für Si als auch für TMA erreicht war. Die verwendete TMA-Aluminat-Lösung wurde jeweils frisch durch Hydrolyse von Aluminiumisopropoxid in einer TMAOH-Lösung bis zu einer Al-Endkonzentration von 0.3 M und einem TMA/Al-Verhältnis von 1.5/1 hergestellt. Die Fällung von  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  mit Tensiden wurde erreicht durch Mischen einer  $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Lösung (typischerweise 10 g TMA- $\text{Al}_4\text{Si}_4$ -Kristalle gelöst in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) und einer Tensidlösung (zum Beispiel 200 mL 12.3proz.  $\text{C}_{16}\text{TACl}$ ). Die  $\text{C}_{12}\text{AM}$ -Lösung wurde bereitet, indem Dodecylamin in einer wäßrigen Lösung, die einen äquivalenten Anteil Salzsäure enthielt, gelöst wurde. Die Mischungen aus Niederschlag und Mutterlauge wurden ca. 15 h ruhen gelassen, damit sich ein Kondensationsgleichgewicht einstellen konnte. Die Niederschläge wurden danach abfiltriert, mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gewaschen und an Luft getrocknet. Die Dampfphasenbehandlung der so erhaltenen  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{-C}_n\text{TA}$ -Niederschläge ( $n = 16, 12$ ) wurden nach dem in Lit. [8]

beschriebenen Verfahren durchgeführt; wir verwendeten jedoch nur Wasser anstelle von verdünnter Salzsäure, die für die  $\text{Si}_8\text{-C}_{12}\text{AM}$ -Systeme eingesetzt wurde. Die  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{-C}_{12}\text{AM}$ -Niederschläge wurden 24 h lang mit Isopropylalkohol unter Rückfluß erhitzt ( $T = 90^\circ\text{C}$ ), um weitere Kondensation zu erreichen.

Eingegangen am 27. Dezember 1995 [Z7584]

**Stichworte:** Aluminiumverbindungen · Mesophasen · Mikroporosität · Siliciumverbindungen · Tenside

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712; J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834–10843.
- [2] Q. Hou, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–321; Q. Hou, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176–1191.
- [3] A. Monnier, F. Schüth, Q. Hou, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299–1303; G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Hou, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 187–200.
- [4] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davies, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17–26; C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davies, *ibid.* **1993**, 2, 27–34.
- [5] P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 729–732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 696–699; S. Man, *Nature* **1993**, 365, 499.
- [6] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323; A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147–148; A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Sánchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84A, 69–75; O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, J. Stárek, A. Zukal, *ibid.* **1994**, 84A, 77–84; K. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059–1060.
- [7] a) R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O. H. Ellestad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1493–1494; b) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84A, 61–68; c) M. Janicke, D. Kumar, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *ibid.* **1994**, 84A, 243–250.
- [8] C. A. Fyfe, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [9] D. Hoebbel, G. Garzó, K. Ujszaszi, G. Engelhardt, B. Fahlke, A. Vargha, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 484, 7–21; G. Engelhardt, D. Hoebbel, M. Tarmak, A. Samoson, E. Lippmaa, *ibid.* **1982**, 484, 22–32.
- [10] Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Hoebbel, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1987**, 32, 943–945; M. Grube, M. Wiebecke, J. Felsche, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1098–1104.
- [11] C. A. Fyfe, K. T. Mueller, H. Grondy, K. C. Wong-Moon, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13484–13495.
- [12] G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, **1987**, Kap. III, S. 75–105, zit. Lit.

## Die Rolle von Dehydroalanin in der Katalyse durch Histidin-Ammoniak-Lyase\*\*

Martin Langer, Andrea Pauling und János Rétey\*

Die Umwandlung von L-Histidin in Urocaninsäure, katalysiert durch die Histidin-Ammoniak-Lyase (HAL), ist eine ungewöhnliche Reaktion, deren Mechanismus für den Chemiker eine Herausforderung darstellt<sup>[1]</sup>. Sowohl ein mehrstufiger als auch ein konzertierter Ablauf führen zu unwahrscheinlichen, energetisch ungünstigen Intermediaten oder enthalten unplausible Annahmen. HAL katalysiert den ersten Schritt des Histidin-Abbaus in den meisten Organismen, und ihr Defekt im Menschen verursacht Histidinämie<sup>[2]</sup>. HAL und das wichtige Pflanzenenzym Phenylalanin-Ammoniak-Lyase sind die einzi-

[\*] Prof. Dr. J. Rétey, Dr. M. Langer, Dr. A. Pauling  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/608-4823

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.