

Tabelle 1. Ausbeute und Lage der Carbonylbande der α -Chlor- β -lactone 7, synthetisiert aus 2-Chlorbutansäurephenylester 1 und den Carbonylverbindungen 3.

Nr.	7 [a]	R ¹	R ²	Ausb. [%]	ν (CO) [cm ⁻¹]
1	7a	-(CH ₂) ₅ -		83	1835
2	7b	-(CH ₂) ₄ -		80	1835
3	7c	Et	Et	68	1834
4	7d	Et	Me	73 [b, c]	1835
5	7e	Me	Me	72	1837
6	7f	Ph	Me	78 [d, e]	1840
7	7g	tBu	H	62 [d, f]	1840
8	7h	Ph(CH ₂) ₂	H	40 [b, e]	1842

[a] Alle Verbindungen wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert und gaben richtige C-, H- und Cl-Werte bei der Elementaranalyse. [b] Das Gemisch von *syn*- und *anti*-Verbindung konnte durch Flashchromatographie an Kieselgel nicht getrennt werden. [c] *syn/anti*: 2:3. [d] Durch Flashchromatographie an Kieselgel trennbares Gemisch von *syn*- und *anti*-Verbindung. [e] *syn/anti*: 1:1. [f] *syn/anti*: 2:1.

3-Phenylpropanal 3h kommt es zur Bildung diastereoisomerer Reaktionsprodukte. In allen diesen Fällen entstanden Gemische von *syn*- und *anti*- β -Lactonen im Verhältnis zwischen 1:1 und 1:2. Bei den β -Lactonen 7f und 7g konnte eine Trennung der *syn*- und *anti*-Diastereoisomere durch Flashchromatographie erreicht werden. Die Konfiguration dieser Isomere wurde durch NOE-Differenzspektroskopie (NOE = Nuclear Overhauser Enhancement) aufgeklärt.

Die niedrige Diastereoselektivität der Reaktion von unsymmetrischen Carbonylverbindungen mit dem von 2-Chlorbutansäurephenylester abgeleiteten Lithiumesterenolat 2 entspricht der der normalen Darzens-Reaktion. So liefert z.B. die Reaktion von Acetophenon^[7] oder Benzaldehyd^[8] mit 2-Brompropanäureethylester die diastereoisomeren *syn*- und *anti*- α , β -Epoxycarbonsäureester im Verhältnis von etwa 1:1.

Unabhängig vom stereochemisch nicht befriedigenden Verlauf eröffnet die beschriebene Reaktion einen neuartigen einstufigen Zugang zu vielen α , β , β -trisubstituierten und α , β -disubstituierten α -Chlor- β -lactonen. Von dieser Substanzklasse sind bisher nur wenige Verbindungen beschrieben worden. Zu ihrer Herstellung stand die Umsetzung von α -Chlor- β -hydroxycarbonsäuren mit Benzolsulfonsäurechlorid zur Verfügung^[9]. Mit Ausnahme von 7b^[9] scheinen alle in dieser Arbeit beschriebenen α -Chlor- β -lactone 7 neue Verbindungen zu sein.

Abschließend sei hervorgehoben, daß der einfache Wechsel vom α -Chlorcarbonsäurealkylester zum entsprechenden Phenylester in der Darzens-Reaktion bewirkt, daß aus dem intermediär gebildeten *O*-lithiierten α -Chlor- β -hydroxycarbonsäurephenylester 4 Lithiumphenolat anstelle von Lithiumchlorid eliminiert wird. Das hat zur Folge, daß aus der Glycidestersynthese nach Darzens eine leistungsfähige einstufige Synthese von α -Chlor- β -lactonen wird. Nach unserem Wissen gibt es nur eine Beobachtung, die in Beziehung zu dem hier beschriebenen Verfahren steht. Wemple und Mitarbeiter beschrieben die Bildung von 7a (Me statt Et) als Nebenprodukt der Darzens-Reaktion von Cyclohexanon mit 2-Chlorthiopropansäure-*S-tert*-butylester^[10]. In diesem Falle führte die Konkurrenz zwischen der Eliminierung von Lithiumchlorid und Lithium-*tert*-butylsulfid aus dem Intermediat 4a (tBuS statt PhO und Me statt Et) zu einem α -Chlor- β -lacton, wenn auch nur in einer Ausbeute von etwa 10%.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.35 N, 4.4 mL, 6.0 mmol) wird bei -10°C innerhalb 1 min zu *N*-Cyclohexyl-*N*-isopropylamin (1.1 mL, 6.6 mmol) in THF (20 mL) getropft. Man läßt das Gemisch sich innerhalb von 15 min auf 20°C erwärmen und kühl dann auf -78°C ab. Der

Phenylester 1 (1.19 g, 6 mmol) wird in THF (5 mL) gelöst, in einem Tropftrichter mit Kühlmantel auf -70°C vorgekühlt und dann innerhalb 30 min bei unter -70°C zu der Lösung des Lithiumamides gegeben. Nachdem bei dieser Temperatur weitere 20 min gerührt worden ist, wird die Lösung einer Carbonylverbindung 3 (5 mmol) in THF (5 mL) bei einer Temperatur unter -70°C zugetropft. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf 0°C kommen. Dann fügt man Diethylether (50 mL), 1 N NaOH (15 mL) und Wasser (50 mL) hinzu, trennt die organische Phase ab und wäscht sie mit 1 N NaOH (2 \times 7.5 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (2 \times 20 mL). Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels unter verminderter Druck reinigt man das zurückbleibende Öl durch Flashchromatographie an Silicagel mit Hexan/Essigsäureethylester (10:1).

Eingegangen am 6. Mai 1995 [Z 7964]

Stichworte: 2-Chlorcarbonsäureester · α -Chlor- β -lactone · Darzens-Reaktion · Heterocyclen · β -Lactone

- [1] a) E. Erlenmeyer, Jr., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, 271, 137; b) G. Darzens, *C. R. Acad. Sci.* **1904**, 139, 1214; c) W. S. Johnson, J. S. Belev, L. J. Chinn, R. H. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4995–5001.
- [2] Zusammenfassende Darstellungen: a) M. S. Newman, B. J. Magerlein, *Org. React.* **1949**, 5, 413–429; b) M. Ballester, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 283–300; c) T. Rosen in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 409–439.
- [3] a) M. E. Dullaghan, F. F. Nord, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 878–881; b) O. Bayer, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) **1954**, Bd. VII/1, S. 326–329.
- [4] a) R. A. Kuroyan, A. I. Markosyan, A. P. Engoyan, S. A. Vartanyan, *Zh. Org. Khim.* **1983**, 19, 1947–1953; b) H. Hennecka, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) **1976**, Bd. VII/2b, S. 1371–1374.
- [5] H. Schick, R. Ludwig, K. Kleiner, A. Kunath, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2939–2946.
- [6] C. Wedler, A. Kunath, H. Schick, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 758–760.
- [7] L. M. Alekseeva, A. I. Bokanov, V. I. Shvedov, Yu. N. Sheinker, *Zh. Org. Khim.* **1986**, 22, 1854–1857.
- [8] J. Kagan, B. E. Firth, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3145–3147.
- [9] T. H. Black, T. S. McDermott, G. A. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6501–6502.
- [10] D. J. Dagli, P.-S. Yu, J. Wemple, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3173–3178.

Synthese von hexagonal gepacktem, mesoporösem TiO_2 mit einer modifizierten Sol-Gel-Methode**

David M. Antonelli und Jackie Y. Ying*

1992 gelang es einer Arbeitsgruppe bei Mobil^[1, 2] erstmals, hexagonal geordnete, mesoporöse Silicate und Alumosilicate (MCM-41-Typ) mit einheitlicher Porengröße und mit Oberflächen von annähernd $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ über eine durch Micellen unterstützte Synthese herzustellen^[3–4]. Seitdem gab es viele erfolglose Versuche, mit dieser Methode auch entsprechend strukturierte Übergangsmetallocide zu synthetisieren^[5, 6]. Solche Materialien wären für Anwendungen als Adsorbentien und bei katalytischen Prozessen von Interesse, weil die großen und einheitlichen Porenweiten die schnelle Diffusion auch großer Moleküle zu den aktiven Zentren des Katalysators erlauben. Die meisten Versuche, die auf die Erzeugung solcher Strukturen zielten, führten zu lamellaren Phasen, in denen die Tenside und das Metallocid in getrennten Schichten vorliegen. Über einige

[*] Prof. J. Y. Ying, D. M. Antonelli
Department of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-8224

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CTS-9257223, CTS-9411901 und DMR-9400334) gefördert. Wir danken M. Frongillo für Unterstützung bei der Transmissionselektronenmikroskopie und Dr. T. Sun für Diskussionen.

wenige, auf reinem Übergangsmetallocid basierende hexagonale Phasen wurde zwar auch berichtet^[15], diese Wolfram- und Antimonoxid-Systeme aber sind thermisch instabil, und ihre Strukturen werden bei der Entfernung des Tensids durch Calcineren leicht zerstört, so daß keine mesoporösen, hexagonalen Oxidphasen erhalten werden konnten. Bis vor kurzem^[7, 8] war das einzige hexagonal geordnete, mesoporöse Material, das ein Übergangsmetall enthält, eines, bei dem ein kleiner Prozentsatz TiO_2 in die Siliciumdioxid-Struktur eingebaut ist^[19]. Hier berichten wir über die erste Synthese eines thermisch stabilen, hexagonal geordneten Molekularsiebes auf der Basis eines Übergangsmetallocids, nämlich Titandioxid (Ti-TMS1). Es wurde durch einen neuartigen, modifizierten Sol-Gel-Prozeß erhalten, an dem Titanisopropoxid, Bisacetylacetone und Alkylphosphat-Tenside beteiligt sind.

Die basische Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in Gegenwart von 0.3 bis 0.6 Mol-Äquivalenten der Alkyl(trimethyl)ammoniumbromid-Tenside führt zu MCM-41-Strukturen^[10]. Durch Hinzufügen von Titanisopropoxid konnte 1 Mol-% Ti in diese Strukturen eingebaut werden^[9, 11]. Wir vermuteten, daß es auch möglich sein sollte, Metallalkoxide in Gegenwart geeigneter Tenside zu hexagonalen, mesoporösen, aus reinem Übergangsmetallocid bestehenden Phasen umzusetzen. Erste Versuche zur Hydrolyse von Titanisopropoxid in Gegenwart von Alkyl(trimethyl)ammoniumbromid-Tensiden bei pH 8–10 ergaben nach der Calcinerung nur Anatas-TiO₂. Auch die Hydrolyse bei niedrigeren pH-Werten mit Alkyl(trimethyl)ammoniumbromid-Tensiden, anionischen Sulfat-, Carboxylat- oder Phosphat-Tensiden ergab entweder Anatas oder amorphes Titanoxid. Es ist bekannt, daß bei der Hydrolyse von Zirconiumalkoxiden ein Mol-Äquivalent Acetylacetone vorhanden sein muß, damit sich ein stabiles Gcl bildet^[12]. In Abwesenheit von Acetylacetone ist die Gelbildung gegenüber dem schnellen Ausfallen von Alkoxid-Oxid-Aggregaten benachteiligt. Erst als wir Titan(acetylacetone)triisopropoxid als Edukt verwendeten, erhielten wir mit Phosphat-Tensiden (10 Gew.-%) die gewünschten hexagonal geordneten Titanoxid-Mesostrukturen (Ti-TMS1) nach zwei Tagen Alterung bei 80 °C und pH 3–6. Dieses Vorgehen war nur mit Tensiden mit Phosphat-Kopfgruppen erfolgreich, aber nicht mit kationischen oder anderen anionischen Tensiden (mit Carboxylat- oder Sulfat-Kopfgruppen).

Das Röntgenbeugungsmuster (Abb. 1) von nicht calciniertem Ti-TMS1 (Pulver), welches mit 0.5–1 Mol-Äquivalenten Ka-

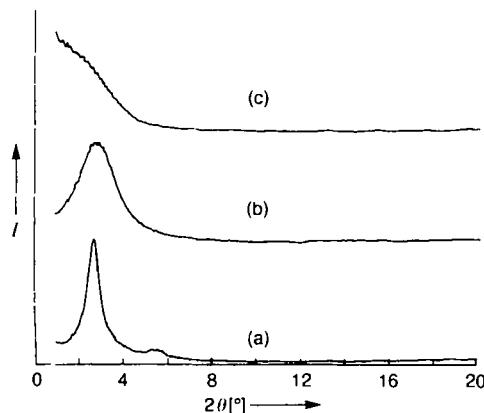


Abb. 1. Röntgenbeugungsmuster von drei Ti-TMS1-Proben, die mit verschiedenen Tetradecylphosphat:Ti-Verhältnissen hergestellt wurden: a) 1:1, b) 1:3, c) 1:9. Alle Proben wurden bei einem pH-Wert von 4 mit einem Acetylacetone:Ti-Verhältnis von 1:1 durch fünfjährige Alterung bei 80 °C synthetisiert. Bei einem Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1 ergaben sich die schärfsten Beugungspeaks. Der (100)-Reflex weist einen *d*-Wert von 36 Å auf. Die (110)- und (200)-Peaks sind nur schlecht aufgelöst. *I* = Intensität in willkürlichen Einheiten.

riumtetradecylphosphat hergestellt wurde, zeigt den erwarteten (100)-Peak bei einem *d*-Wert von 36 Å. Es wurden in diesem Material keine amorphen oder lamellaren Phasen detektiert. Die intensitätsschwachen (110)-, (200)- und (210)-Peaks traten bei Proben deutlicher hervor, die über längere Zeiträume gealtert waren. Material, das nach einem Tag Alterung bei Raumtemperatur isoliert worden war, zeigte ein Beugungsmuster, bei dem der (100)-Peak breit ist, und die kleineren Peaks nicht deutlich unterscheidbar sind. Dieses Phänomen wurde bereits an MCM-41-Materialien beobachtet und entweder einer fehlgeordneten Packung der einzelnen Röhren in der Mesostruktur^[19] oder einer sehr kleinen Kristallitgröße zugeordnet.

Ti-TMS1-Proben, deren Calcinerung an Luft durch Aufheizen (1 K min⁻¹) auf 350 °C und 4 h Behandlungszeit bei dieser Temperatur durchgeführt wurde, weisen nach N_2 -Adsorptionsmessungen (Abb. 2) eine enge Porenweitenverteilung und BET-Oberflächen (bestimmt nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller) von ca. 200 m² g⁻¹ auf. Dies ist das erste

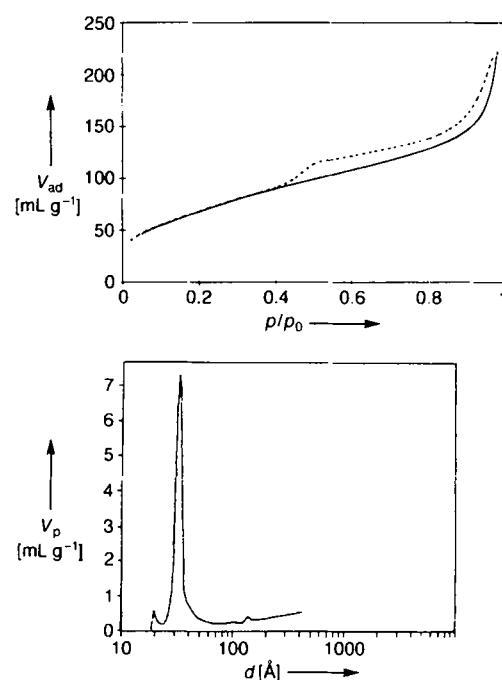


Abb. 2. Oben: N_2 -Adsorptions- (—) und -Desorptionsisothermen (---) von Ti-TMS1, das mit Tetradecylphosphat hergestellt und bei dem das Tensid durch 4 h Erhitzen auf 350 °C in Luft entfernt wurde. Der scharfe Abfall der Desorptionskurve zeigt Mesoporosität an, während die Hysterese zwischen den beiden Kurven darauf hindeutet, daß „Flaschenhals-Diffusion“ vorliegt. Dies ist wahrscheinlich auf eine Schädigung der Porenstruktur zurückzuführen. Unten: Porenweitenverteilung, die aus dem BJH-Formalismus (BJH = Barrett-Joyner-Halenda) für die Desorptionskurve erhalten wird. Der scharfe Peak bei 32 Å zeigt die enge Porenradientverteilung und die mesoporösen Eigenschaften von Ti-TMS1 an.

Beispiel eines nicht auf Aluminiumoxid oder auf Siliciumoxid basierenden, hexagonal geordneten, mesoporösen Materials, das seine Porenstruktur nach der Entfernung des Tensids durch Calcinerung beibehält. Obwohl die Oberfläche nur ein Drittel so groß ist, wie man auf der Berechnungsgrundlage von MCM-41 erwarten würde, sind wir doch zuversichtlich, daß die Synthese in Richtung auf größere Oberflächen optimiert werden kann, insbesondere wenn man den Unterschied in der Molekülmasse von Siliciumdioxid und Titandioxid berücksichtigt. Wird in reinem O_2 calciniert, so findet bei etwa 180 °C eine Entzündung statt, die zu einem stärkeren Kollaps der Porenstruktur führt, wie die Abnahme der BET-Oberfläche auf ca. 100 m² g⁻¹ de-

monstriert. IR-Spektren des calcinierten Materials wiesen eine die Gegenwart von Phosphat-Ionen anzeigen starke Bande bei 1087 cm^{-1} auf. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das Phosphat noch in der calcinierten Struktur enthalten ist. Das Röntgenbeugungsmuster dieses Materials (Abb. 3) zeigte, daß die Beugungsintensität abgenommen hatte und daß die (110)- und (200)-Reflexe wegen der Abnahme der Größe der kristallinen Domänen in der calcinierten Struktur nicht mehr unter-

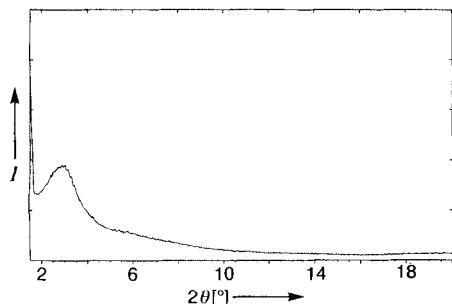


Abb. 3. Röntgenbeugungsmuster einer Ti-TMS1-Probe, die mit Tetradecylphosphat bei einem Tensid:Ti-Verhältnis von 1:2 mit einem Äquivalent Acetylacetone bei pH 5 hergestellt und dann 5 h auf $350\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft calciniert wurde, um das Templat zu entfernen. Es zeigt sich gegenüber dem direkt nach der Synthese untersuchten Präparat eine erhebliche Abnahme der Signalintensität und der Schärfe der Signale. Dies stimmt mit Ergebnissen von N_2 -Adsorptionsmessungen und TEM-Untersuchungen überein, nach denen die hexagonal geordnete Struktur während der Calcination zum Teil abgebaut wird und die Größe der kristallinen Domänen dabei abnimmt. Der d -Wert des (100)-Reflexes entspricht 34 \AA . Ein Vergleich mit dem d -Wert vor der Calcination (35 \AA) zeigt, daß die thermische Behandlung nur eine geringe Porenschrumpfung verursacht.

scheidbar sind. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergab (Abb. 4), daß bei einer Ti-TMS1-Probe, die bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 -Atmosphäre calciniert wurde, noch ein erheblicher Teil der hexagonalen Porenstruktur erhalten geblieben war. Dies weist die selbst nach der Entzündung noch recht hohe thermische Stabilität dieses Materials nach. Die Domänengröße der hexagonal geordneten Bereiche beträgt etwa 100 nm . Gegenwärtig versuchen wir, den Schritt der Tensid-Entfernung zu optimieren, um Materialien mit größeren Oberflächen zu erhalten.

Um den pH-Wert und die molaren Verhältnisse des Tensids und des Acetylacetons bei der Synthese von Ti-TMS1 zu optimieren, wurden 120 Experimente durchgeführt. Der pH-Wert wurde von 2–6 und das Acetylacetone:Ti-Verhältnis von 0–3, jeweils in ganzzahligen Schritten, variiert. Das Tensid:Ti-Ver-

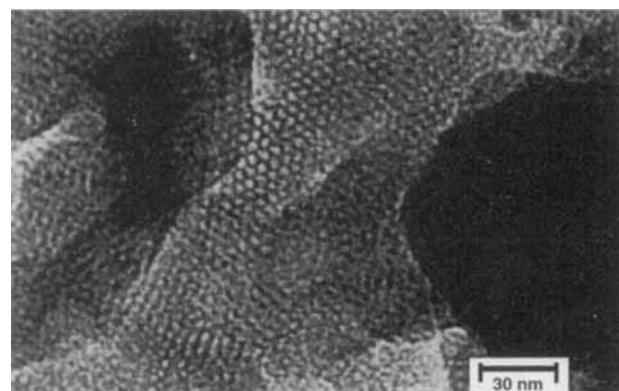


Abb. 4. TEM-Bild von Ti-TMS1, welches mit Tetradecylphosphat hergestellt und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ 10 h an Luft calciniert wurde. Man erkennt hexagonal angeordnete 32-Å-Poren, die diese Behandlung überstanden haben.

hältnis wurde auf Werte von 1:9, 1:6, 1:4, 1:3, 1:2 und 1:1 eingestellt. Es wurde jeweils ein Parameter geändert, während die anderen beiden konstant gehalten wurden. Die Alterungs-temperatur betrug immer $80\text{ }^\circ\text{C}$, die Reaktionszeit fünf Tage. In Abhängigkeit vom pH-Wert betrug der Anteil des Tensids 7–10 Gew.-%. Diese kleine Variation war notwendig, weil sich das Tensid bei kleineren pH-Werten und größeren Ionenstärken schlechter löst. In den geeigneten Gewichtsprozent- und pH-Bereichen ist die Bildung von flüssigkristallinen Micellen bei jenen Phosphaten begünstigt, die eine Kettenlänge von mehr als zehn C-Atomen aufweisen^[13, 14]. Die Qualität der erhaltenen Materialien wurde durch Röntgenbeugungsanalyse überprüft, die die Anwesenheit und Kristallinität der hexagonalen Phase anzeigt. Als entscheidende Parameter erwiesen sich die Acetylaceton-Konzentration und das Tensid:Ti-Verhältnis. Der Einfluß des pH-Wertes war unwesentlich, so lange die Zusammensetzung des Gels in dem Bereich lag, der die Bildung der Mesostuktur begünstigte. Bei allen untersuchten Bedingungen erwies sich das Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1 als günstigstes. Abbildung 1 zeigt die Röntgenbeugungsmuster der tensidhaltigen Proben, die mit Tetradecylphosphat:Ti-Verhältnissen von 1:1, 1:3 und 1:9 bei pH 4 nach fünf Tagen Alterung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden. Bei Tensid:Ti-Verhältnissen von 1:2 bis 1:4 wurden hexagonale Strukturen mit nur schwach ausgeprägten Beugungsmustern erhalten, während die bei einem Verhältnis von 1:6 gebildeten Materialien größtenteils amorph waren. Bei einem Verhältnis von 1:9 war der Einfluß des Tensids so gering, daß bei allen pH-Werten und allen Acetylaceton-Konzentrationen nur Anatase entstand.

Das günstigste Molverhältnis von Acetylaceton zu Ti ergab sich, wie Abbildung 5 zeigt, zu 1:1. In Abwesenheit von Acetylaceton wurden bei allen Tensid:Ti-Verhältnissen und über den gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich nur amorphe Materialien oder Anatase gebildet. Mit einem Äquivalent Acetylaceton erhielten wir die besten Ergebnisse bei pH 4–6, während sich bei zwei Äquivalenten die besten Resultate bei pH 2–3 ergaben. Dabei stieg die zur Bildung des Niederschlags benötigte Zeit von weniger als fünf Minuten auf mehr als einen Tag. Dies ist nicht unerwartet, da Acetylaceton die Hydrolyse verlangsamt. In Abwesenheit von Säure ist der sechsgliedrige Chelatring des Metallacetyletacetonats kinetisch recht stabil gegen Hydrolyse^[8]. Um die Hydrolyse in Gegenwart von zwei Äquivalenten Acetylaceton pro mol Ti zu beschleunigen, wurde somit ein niedrigerer pH-Wert benötigt. Da aber die Löslichkeit des Phosphat-Tensids bei pH < 3 abnimmt, ist es vorteilhaft, mit nur einem Äquivalent Acetylaceton bei höherem pH-Wert zu arbeiten. Waren mehr als drei Äquivalente Acetylaceton vorhan-

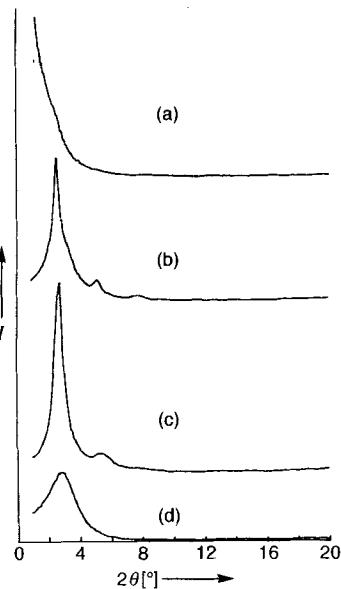


Abb. 5. Röntgenbeugungsmuster von Ti-TMS1-Proben, die mit Tetradecylphosphat bei pH 4 und einem Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1 bei verschiedenen Acetylacetone:Ti-Verhältnissen hergestellt wurden: a) 0:1, b) 1:1, c) 2:1, d) 3:1. Die ideale Acetylaceton-Menge beträgt offensichtlich ein bis zwei Äquivalente. Der (100)-Reflex tritt bei den Proben b) und c) wie erwartet bei 36 \AA auf.

den, so bildete sich kein Niederschlag. Dies könnte auf die Bildung eines hydrolysestabilen, oktaedrischen, kationischen Tri(s(acetylacetona)-Komplexes zurückzuführen sein.

Die Änderung des pH-Wertes hatte in jenen Bereichen der Acetylacetona- und der Tensid-Konzentration, in denen die Bildung des Ti-TMS1 begünstigt war, kaum Auswirkungen. Der Haupteffekt schien eine Beschleunigung oder Verlangsamung der Hydrolyse zu sein. Bei sehr niedrigen pH-Werten nahm die Kristallinität der Produkte ab. Dies könnte auf die Protonierung der Phosphat-Kopfgruppe zurückzuführen sein, was eine Verminderung der Wechselwirkung zwischen der organischen micellaren und der anorganischen Phase zur Folge hätte. Bei $\text{pH} < 1$ liegen Alkylphosphate fast ausschließlich als Dihydrogenphosphate vor^{13, 14}. Dies sollte die Tendenz zur Bildung von Ti-TMS1-Phasen mindern, und dies ist tatsächlich der Fall. Bei höheren pH-Werten, im Basischen, bei denen man erwartet, daß die anorganische Schicht eine negative Ladung entwickelt und stärker mit den OH^- -Ionen wechselwirkt, wurden keine mesoporösen Strukturen erhalten. Die besten Bedingungen für die Synthese von Ti-TMS1 sind also ein Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1, ein Acetylacetona:Ti-Molverhältnis von 1:1 und ein pH von 4–6.

Um nun die beste Tensid-Kopfgruppe für die Synthese von Ti-TMS1 zu finden, wurde eine Reihe von Synthesen mit an der 1-Position funktionalisierten C_{14} -Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Als Kopfgruppen wurden Trimethylammonium-, Sulfat-, Carboxylat-, Phosphat-, Amin- und Acetylacetona-Gruppierungen verwendet. Es wurden zwei Verfahren benutzt. Das erste bestand darin, zunächst das Monokalium-Salz des anionischen Tensids oder das Bromid-Salz des Tetradecyl(trimethyl)ammonium-Kations in Wasser bis zu einer Konzentration zu lösen, die oberhalb der für das jeweilige System charakteristischen kritischen Micellenkonzentration (CMC) liegt. Danach wurde der pH-Wert eingestellt und das titanhaltige Edukt zugegeben. Dieses Raumtemperatur-Verfahren konnte auf die Amin- und Acetylacetona-Tenside wegen des sehr niedrigen pK_b -Wertes der deprotonierten Form nicht angewendet werden. Für das zweite Verfahren wurde die protonierte Form des anionischen oder neutralen Tensids mit dem Ti-haltigen Edukt in Ethanol gemischt und anschließend bei -78°C mit Wasser hydrolysiert. Dieses Tief temperatur-Verfahren konnte beim Tetradecylammoniumbromid nicht durchgeführt werden, da dieses Tensid keine konjugierte Säure hat. Metallalkoxide reagieren schnell mit sehr unterschiedlichen Donorliganden. Somit würden wir erwarten, daß bei den in diesem Schritt gebildeten Vorfäher-Molekülen die Kopfgruppe chemisch an ein Titanalkoxid-Fragment gebunden wird. Die Stärke der Metall-Ligand-Wechselwirkung sollte den folgenden Trend aufweisen: Acetylacetona > Carboxylat > Phosphat > Sulfat. Aminliganden sind auf dieser Skala nur schwer einzuordnen, da sie Amino-, Amido- oder Imidokomplexe bilden können, deren Stabilität vom Metallzentrum und seinen anderen Liganden abhängt. In allen Versuchen wurde mit einem Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1 gearbeitet. Nach der Alterung bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen wurde die Kristallinität der Materialien durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert (Abb. 6).

Systeme, die Trimethyl(tetradecyl)ammoniumbromid und Natriumsulfat enthielten, ergaben bei $\text{pH} 2–9$ weder über die Raumtemperatur- noch über die Tief temperatur-Route mesoporöse Materialien. Bei der Raumtemperatur-Hydrolyse lieferte das Carboxylat-System bei basischem pH-Wert Anatas. Im sauren Bereich ließen sich diese Synthesen wegen der geringen Löslichkeit der Carboxylat-Tenside nicht durchführen. Über die Tief temperatur-Route ließen sich nach Alterung bei Raumtemperatur und pH-Werten zwischen 4 und 7 hexagonale Materi-

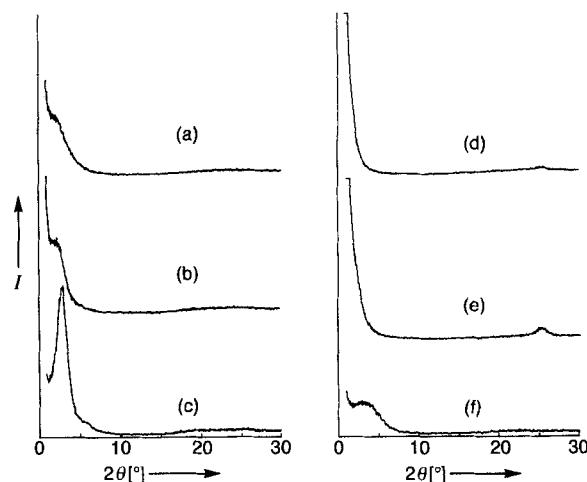


Abb. 6. Röntgenbeugungsmuster von Ti-TMS1-Proben, die unter Verwendung von Tensiden mit verschiedenen Kopfgruppen hergestellt wurden (Alkylkettenlänge: 14 C-Atome): a) Amino-, b) Carboxylat-, c) Acetylacetona-, d) Sulfat-, e) Trimethylammoniumbromid-, f) Phosphat-Kopfgruppe. Synthesebedingungen: $\text{pH} 4$, Tensid:Ti-Verhältnis 1:1, Acetylacetona:Ti-Verhältnis 1:1, bei Raumtemperatur 24 h gealtert.

lien schlechter Qualität erhalten. Verlängerte Alterungsprozesse bei 80°C führten zur Phasentrennung, und es konnten nur amorphe Materialien isoliert werden. Das mit Acetylacetona modifizierte Tensid (3-Tetradecyl-2,5-pentandion) erbrachte die besten Ergebnisse über die Tief temperatur-Route; nach einem Tag Alterung bei Raumtemperatur erhielt man Materialien mit verbreiterten hexagonalen Beugungsmustern. Beim Erhitzen schied sich das unlösliche Tensid als getrennte Phase auf der Wasserschicht ab. Kaliumhydrogentetradecylphosphat liefert bei der Tief temperatur-Route ähnlich gute Ergebnisse wie das Tetradecylacetona, weist jedoch während des Alterungsprozesses deutlich bessere Eigenschaften auf. Zwar ist Acetylacetona ein wesentlich besserer Ligand für Titan-Ionen als Phosphat; die Tatsache aber, daß das Phosphat-Tensid bei $\text{pH} 2–12$ löslich ist, sorgt dafür, daß kein Tensid aus der flüssigkristallinen Struktur durch die Abscheidung einer eigenen Phase verloren geht. Die über die Tief temperatur-Route hergestellten Materialien glichen jenen, die aus der Raumtemperatur-Route hervorgingen, wenn der Lösung nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur KCl hinzugefügt wurde. Die Qualität der über die Tief temperatur-Route erhaltenen, nicht gealterten Materialien folgt der oben diskutierten Abstufung der Donorfähigkeiten: Acetylacetona > Carboxylat > Phosphat. Bei der Alterung der Gele aber ist dann das Phosphat-System wegen der Löslichkeit des freien Tensids in der überstehenden Lösung zu bevorzugen. Unter den beschriebenen Bedingungen ergaben die Amin-Tenside Materialien mit einem schwach angedeuteten hexagonalen Beugungsmuster, die bei Alterung bei 80°C zusammenfielen.

Die Auswirkungen der Alterungstemperaturen und der Ionenstärke des Synthesemediums wurden ebenfalls untersucht. Oberhalb 120°C nahm im allgemeinen die Ordnung im synthetisierten Material ab, was auf eine geringe hydrothermale Stabilität hinweist. Enthielt die zu alternde Lösung kein KCl, wo wurden nur Materialien geringer Kristallinität gebildet. Umgekehrt führte die Anwesenheit von mehr als drei Äquivalenten KCl zur Bildung lamellarer Phasen. So ergab zum Beispiel die bei 80°C durchgeführte dreitägige Alterung einer Lösung, die 10 Gew.-% Dodecylphosphorsäure und Titanbis(acetylacetona)-isopropoxid aber kein KCl enthielt, nur ein schlecht kristallines Produkt.

Als beste Synthesewege für Ti-TMS1 ergaben sich also: a) Zunächst Tetradecylphosphat zum Titan(acetylacetonat)triisopropoxid hinzufügen, dann bei -78°C hydrolyseren und schließlich bei 80°C , einem Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1 und einem pH-Wert von 4–6 in Gegenwart von 1 Äquiv. KCl altern. b) Hinzufügen von Titan(acetylacetonat)triisopropoxid zu einer Lösung, die 10 Gew.-% eines Monokaliumsalzes des Tensids bei pH 4–6 enthält, gefolgt von der einige Tage dauernden Alterung bei 80°C .

Wir haben das erste hexagonal geordnete, mesoporöse Material auf der Basis eines frühen Übergangsmetallocides hergestellt. Die Synthese folgte einem modifizierten Sol-Gel-Prozeß und sollte sich auf eine Vielzahl meso- und mikroporöser Materialien ausdehnen lassen, deren Zusammensetzungsbreite weit über die typischen Alumosilicat-Formulierungen hinausgeht. Wir haben auch die ersten Beispiele von mesoporösen Materialien beschrieben, die auf Übergangsmetallociden basieren und die Porenstruktur nach der Templatentfernung beibehalten. Diese neuen Materialien sollten in vielen Gebieten anwendbar sein, zum Beispiel in der Katalyse, der Adsorption, der nicht-linearen Optik oder der thermischen und akustischen Isolierung.

Experimentelles

Röntgenbeugungsdaten wurden entweder auf einem Siemens-D-5000-Diffraktometer mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (2.2 kW) und einem Szintillationsdetektor oder auf einem Rigaku-RU-300-0-20-Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 10 kW) aufgenommen. Hochauflösende TEM-Bilder und Elektronenbeugungsmuster wurden an einem JEOL-2010-Transmissionselektronenmikroskop, das mit 200 kV arbeitete, erhalten. Die dafür notwendigen Proben wurden durch Ultraschallbehandlung in Isopropylalkohol suspendiert und auf einem Kohlenstoffbeschichteten Kupfernetz gesammelt. N_2 -Adsorptionsdaten wurden auf einem Micromeritics-ASAP-2000-Sorptionsanalysator gemessen.

Typische Synthese: Tetradecylphosphat (3.75 g, 8.8 mmol) wurde in Wasser, das KOH (0.49 g, 8.8 mmol) enthielt, gelöst und mit 12.5 M HCl auf pH 5.0 eingestellt. In einem anderen Becherglas wurde Titanisopropoxid (5.0 g, 8.8 mmol) mit Acetylaceton (0.9 mL, 8.8 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde unter Wärmeentwicklung sofort gelb. Sie wurde gekühlt und dann der Tensidlösung unter heftigem Rühren hinzugefügt. Der dickliche gelbe Schaum wurde zunächst 2 h bei Raumtemperatur und dann 5 d bei 80°C gealtert. Das dann vorliegende feinteilige gelbe Pulver wurde abfiltriert, mit drei Portionen von je 100 mL Wasser gewaschen und in einem Ofen bei 120°C ca. 15 h getrocknet. Die Calcination bei 350°C an Luft lieferte eine mesoporöse Ti-TMS1-Probe mit einer Oberfläche von $196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einer Porengröße von 32 \AA .

Eingegangen am 3. Mai 1995 [Z 7957]

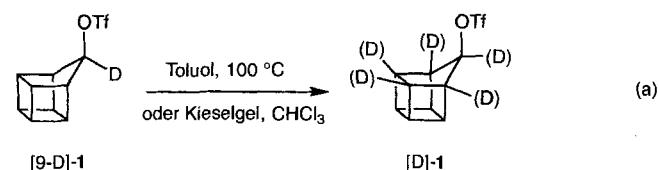
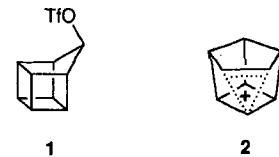
Stichworte: Mesoporöse Materialien · Molekularsiebe · Sol-Gel-Verfahren · Titandioxid

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [3] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **1993**, *364*, 391.
- [5] a) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317; b) U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387.
- [6] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- [7] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nature*, eingereicht.
- [8] J. Y. Ying, D. M. Antonelli, eingereichtes Patent, USA.
- [9] a) A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147; b) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321.
- [10] J. C. Vartulli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Shepard, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317.
- [11] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865.
- [12] J. C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *231*.
- [13] R. S. Cooper, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 642.
- [14] R. S. Cooper, A. D. Urber, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1964**, *41*, 337.

Hochdruckinduzierter intramolekularer Deuteriumaustausch: [9-D]9-Homocubyltriflat, ein auf Druck reagierendes Molekül**

Urs P. Spitz und Philip E. Eaton*

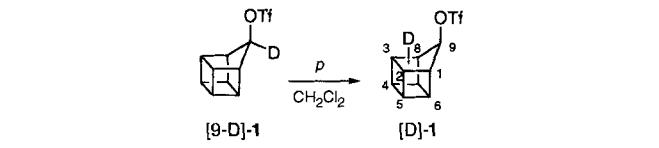
9-Homocubyltriflat **1** und ähnliche Verbindungen werden über ein Kontaktionenpaar solvolytiert, in dem das σ -verbrückte Homocubyl-Kation **2** vorliegt^[1, 2]. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation wiesen wir nach, daß [9-D]9-Homocubyltriflat [9-D]-**1** bei Wärmezufuhr oder Kontakt mit polaren Festkörpern wie Kieselgel automerisiert, wobei eine Deuteriumverteilung über fünf Positionen des Homocubylgerüsts resultiert [Gl. (a)]^[1]. Das gleiche Resultat findet man auch im zurückgewonnenen Edukt einer unvollständi-



digen Solvolyse von [9-D]-**1**. Dies bedeutet, daß ausschließlich die C-C-Bindungen Wagner-Meerwein-Umlagerungen eingehen, die sich in *anti*-Position zur ionenpaarbildenden Abgangsgruppe befinden. Automerisierungen über längere Zeiträume führen zur formalen Rotation eines Cyclopentyl-Kations relativ zu einem Cyclobutanring. Diese Automerisierungen laufen in Lösungen von 9-Homocubyltriflat einfach ab, wenn Druck ausgeübt wird, wie wir im folgenden berichten werden.

Markiertes Triflat [9-D]-**1**^[1] in Dichlormethan wurde hierzu hydrostatischen Drücken von ungefähr 10 000 atm ausgesetzt^[3]. Nach unterschiedlich langer Zeit wurde das Triflat zurückgewonnen und die Deuteriumverteilung durch ^1H - und ^2H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die in Tabelle 1 enthaltenen

Tabelle 1. Druckinduzierter Austausch im markierten Triflat [9-D]-**1** als Funktion der Zeit.



Eintrag	Druck [atm]	Zeit [h]	D an Position [a]		
			C(9)	C(1,8)	C(2,3)
1	10000	0.25	70	30	≈ 0
2	10700	1.75	52	41	7
3	9400	6	46	41	13
4	10000	12	23	40	37
5	10000	72	20	40	40

[a] In % ($\pm 3\%$); durch Integration der ^1H -NMR-Signale bestimmt. Der Vergleich mit den Daten des ^2H -NMR-Spektrums war zufriedenstellend.

[*] Prof. P. E. Eaton, Dr. U. P. Spitz
Department of Chemistry
The University of Chicago
5735 S. Ellis Ave., Chicago, IL 60637 (USA)
Telefax: Int. + 312/702-0805
E-mail: pde2@midway.uchicago.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.