

sind, und daß grundsätzlich die kleinen, elektronenreichen Übergangsmetallatome in intermetallischen Phasen durch Nichtmetallatome wie Phosphor ersetzt werden können. In dem hier diskutierten Fall wurde eine negativ geladene Ni-Ni-Kette mit metallischem Charakter gegen eine stärker negativ geladene Ni-P-Kette ausgetauscht, die ihrerseits nicht zu den metallischen Eigenschaften beiträgt. Weitere Versuche, andere intermetallische Phasen zu modifizieren, z.B. das zu HfNi isostrukturelle ZrNi, laufen zur Zeit.

Eingegangen am 30. September 1996 [Z 9502]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Hafnium · Intermetallische Phasen · Nickel · Phosphor

- [1] H. F. Franzen, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 1–39.
- [2] G. A. Marking, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1994**, *204*, L17–L20.
- [3] B. Harbrecht, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 118–120.
- [4] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less Common Met.* **1985**, *113*, 349–360; B. Harbrecht, *ibid.* **1986**, *124*, 125–134.
- [5] B. Harbrecht, *J. Less Common Met.* **1988**, *141*, 59–71.
- [6] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 57–64.
- [7] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 424–428.
- [8] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53.
- [9] H. Kleinke, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1996**, *229*, 40–53.
- [10] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5272–5277.
- [11] R. M. van Essen, K. H. J. Buschow, *J. Less Common Met.* **1979**, *64*, 277–284.
- [12] Kristallstrukturanalyse von Hf<sub>2</sub>NiP: Gitterkonstanten für die ideale monoklinen Zelle (Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/m*) wurden durch Guinier-Pulveraufnahmen im Vakuum erhalten, mit Si als internem Standard:  $a = 5.2259(9)$ ,  $b = 3.6567(8)$ ,  $c = 7.192(1)$  Å,  $\beta = 110.12(1)^\circ$ ,  $V = 129.05(8)$  Å<sup>3</sup> (12 Reflexe, Cu<sub>Kα</sub> = 1.5406 Å). Ein computergesteuertes Vierkreisdiffraktometer mit rotierender Anode wurde für die Datensammlung benutzt (AFC6R, Rigaku, 23 °C, Mo<sub>Kα</sub>). Experimentelle Einzelheiten der Datensammlung:  $Z = 2$ ,  $\rho = 11.49$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 870.7$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 70^\circ$ , min./max. Transmission: 0.75–1.26. Verfeinerungen und Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Abtastung, gefolgt von DIFABS [13]) wurden mit dem TEXSAN-Programmpaket durchgeführt [14]. Die endgültigen Residualwerte sind  $R(F^2) = 0.065$ ,  $R_w(F^2) = 0.070$ , GOF = 1.08 mit 184 unabhängigen beobachteten Reflexen ( $I > 3\sigma(I)$ ) und 23 verfeinerten Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405616 angefordert werden.
- [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 159–166.
- [14] TEXSAN: *Single Crystal Structure Analysis Software*, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, 1989.
- [15] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1342–1348.
- [16] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1948.
- [17] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093–6098; R. Hoffmann, *Angew. Chem. 1987*, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878.
- [18] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2062–2064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1934–1936.
- [19] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177–478.

## Synthese mesoporöser Silicate mit wurmlochartigen Strukturmotiven unter Verwendung von nichtionischen Detergentien: Steuerung der Porengröße durch Variation der Synthesetemperatur\*\*

Eric Prouzet und Thomas J. Pinnavaia\*

Die Familie der mesoporösen Mobil-M41S-Molekularsiebe<sup>[1, 2]</sup> hat die Zahl von Materialien stark vergrößert, die für die heterogene Katalyse<sup>[3–6]</sup> und den Aufbau supramolekularer Strukturen<sup>[7, 8]</sup> verfügbar sind. Diese mesoporösen Strukturen entstehen durch strukturdireigende Wechselwirkungen zwischen Micellen oberflächenaktiver Stoffe und anorganischen Vorläufermolekülen. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen positiv und negativ geladenen Gruppen<sup>[1, 9–13]</sup> oder auf Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[14–18]</sup> und Komplexierungen mit elektrisch neutralen Teilchen<sup>[19, 20]</sup> beruhende Mechanismen können an der Grenzfläche zwischen organischen und anorganischen Verbindungen zur Zusammenlagerung führen. Während für M41S-Strukturen langreichweitige hexagonale oder kubische Symmetrien charakteristisch sind, konnten kürzlich durch die Zusammenlagerung von auf nichtionischem Polyethylenoxid basierenden Detergentien (N<sup>0</sup>) und neutralen anorganischen Vorläufern (I<sup>0</sup>)<sup>[17, 21]</sup> weniger geordnete Strukturen mit wurmlochartigen Motiven erhalten werden. Diese Wurmloch-Strukturen, MSU-X genannt, enthalten regellos gepackte, kanalartige Strukturen. Die Durchmesser der Kanäle weisen in einem Bereich, der dem von M41S-Materialien ähnelt, eine einheitliche Verteilung auf, und die Verbindungen sind wegen Vorteilen bei der Weiterverarbeitung, die teilweise von den niedrigen Kosten und von der Bioabbaubarkeit der N<sup>0</sup>-Detergentien herühren, attraktiv.

Wir berichten hier über eine beispiellose Eigenschaft von N<sup>0</sup>-Detergentien bei der Bildung von Mesostrukturen: Bei Anwesenheit eines Detergents lässt sich die Porengröße durch einfaches Regulieren der Synthesetemperatur einstellen. In vorangegangenen Arbeiten wurden die Porengrößen mit Detergentien unterschiedlicher Kettenlängen, organischen Codetergentien<sup>[1]</sup> und Hydrothermalbehandlung nach der Synthese<sup>[22, 23]</sup> gesteuert. Jedoch ist es nur mit der N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Methode möglich, die Porengröße über die Synthesetemperatur gezielt zu beeinflussen. So lässt sich beispielsweise der durchschnittliche Porendurchmesser von MSU-X-Silikaten durch Synthese im relativ engen Temperaturbereich zwischen 25 und 65 °C um 2.4 nm variieren.

Wir verwenden zur Porengrößen-selektiven N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Zusammenlagerung bei der Herstellung von MSU-X-Silikaten ein homogenes Reaktionsmedium. Diese „Lösungen“-Methode unterscheidet sich von auf Gelen basierenden Verfahren, die wir zur N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Zusammenlagerung entwickelt hatten.<sup>[17]</sup> Das als Vorläufermolekül verwendete anorganische Alkoxid wird zu einer wässrigen Suspension von N<sup>0</sup>-Detergens gegeben, worauf man die Mischung bei Raumtemperatur altern lässt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Die Zusammenlagerung zur meso-

[\*] Prof. T. J. Pinnavaia

Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)  
Telefax: Int. + 517/432-1225  
E-mail: pinnavaia@cemvax.cem.msu.edu

Dr. E. Prouzet  
Institut des Matériaux de Nantes (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Chemistry Group Grants CHE-9224102 und CHE-9633798).

porösen Struktur wird in einem zweiten Schritt durch Zugabe von Fluoridionen initiiert, die die Hydrolyse des Alkoxids<sup>[24]</sup> und die Quervernetzung der mesoporösen Struktur katalysieren. Dieser zweite Schritt ist der Schlüssel zu einer erleichterten Mesostrukturbildung in Lösung und zu über Synthesetemperaturen varierbaren Porengrößen.

Die N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Zusammenlagerung zur Bildung von MSU-X-Silicaten aus Lösung konnte mit mehreren kommerziell erhältlichen PEO-Detergentien, unter anderem der Tergitol-15-S-n-Serie des Typs C<sub>11-15</sub>H<sub>23-31</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit 7 < n < 20 (Union Carbide, Danbury, Connecticut), mit Triton-X-100 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>H (Union Carbide) und Igepal-RC-760 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>H (Rhône-Poulenc, Cranbury, New Jersey) durchgeführt werden. Die mit den Detergentien der Tergitolfamilie erhaltenen Mesostrukturen sind für die Porengrößeneigenschaften, die man generell für die N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Zusammenlagerung in Lösung beobachtet, repräsentativ, und daher werden nur diese Derivate diskutiert.

Röntgenpulverdiagramme von calcinierten MSU-1-Silicaten, die unter Verwendung von Tergitol-15-S-12 bei 35 °C und unterschiedlichen NaF/TEOS-Verhältnissen hergestellt wurden, sind in Abbildung 1 gezeigt. Um Vergleiche zu erleichtern, wurden

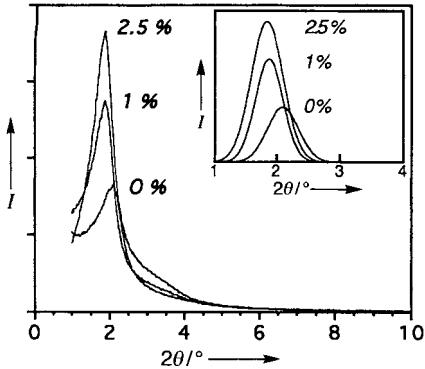


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme von calcinierten MSU-1-Silicaten, die durch N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Synthesen bei 35 °C in Gegenwart von Tergitol-15-S-12 als strukturdirezierendem Agens und bei NaF/TEOS-Verhältnissen von 0, 1, 0 und 2.5% hergestellt wurden. Die Beugungsmuster wurden an einem Rigaku-Rotaflex-Diffraktometer mit rotierender Anode unter Verwendung von CuK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.15418$  nm) aufgenommen. Einschub: Reflexe, die durch Subtrahieren der Untergrundstrahlung erhalten wurden. Nähere Angaben siehe Text. I = relative Intensität.

die Reflexe vom Untergrund separiert, indem der Untergrund an den Exponentialexpression A e<sup>(-B/2q)+C</sup> angepaßt wurde. Die Hintergrund-korrigierten Reflexe sind im Einschub in Abbildung 1 gezeigt. Fluor verbessert nicht nur die Beugungsintensitäten, sondern vergrößert auch die Netzebenenabstände (d-Werte) von ca. 4.2 auf ca. 4.7 nm, was auf das Vorliegen von Fluor in den Strukturen hinweist. <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren (MAS = Magic Angle Spinning) von allen MSU-1-Silicaten, die bei einem polaren NaF/TEOS-Verhältnis von bis zu 10% synthetisiert wurden, wiesen Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Signale mit einem Verhältnis der relativen Intensitäten nahe 0.4 auf. Obwohl einige Siliciumzentren Bindungen zu Fluor haben, läßt sich alles Fluor durch Calcinen bei 600 °C entfernen, wie <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte.

In Abbildung 2 sind die Röntgenpulverdiagramme von MSU-1-Silicaten gezeigt, die mit Tergitol-15-S-12 bei zwei Temperaturen erhalten wurden. Die d-Werte steigen von 4.5 auf 5.8 nm, wenn die Synthesetemperatur von 25 auf 65 °C erhöht wird. Eine ähnliche Vergrößerung der d-Werte von 1.0 auf 2.0 nm bei steigender Synthesetemperatur bis zur Trübungstem-

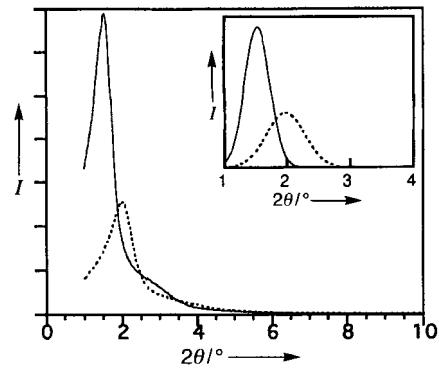


Abb. 2. Röntgenpulveraufnahmen von calcinierten MSU-1-Silicaten die bei 25 °C (gepunktete Linien) und bei 65 °C (durchgehogene Linien) in Gegenwart von Tergitol-15-S-13 und mit einem NaF/TEOS-Verhältnis von 2.5% erhalten wurden. Einschub: Reflexe, die durch Subtrahieren der Untergrundstrahlung erhalten wurden.

peratur des Detergents ließ sich bei allen strukturdirezierenden N<sup>0</sup>-Detergentien feststellen. Neben dieser Erhöhung der d-Werte vergrößerten sich auch die Porengrößen der Reaktionsprodukte. In Abbildung 3 sind die N<sub>2</sub>-Adsorptions-/Desorptionsisotherme der Materialien mit den kleinsten und den

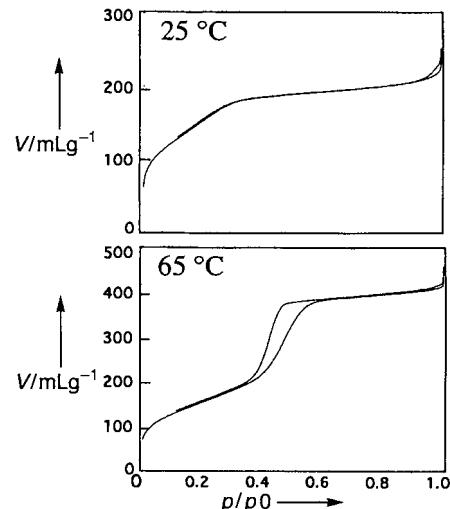


Abb. 3. N<sub>2</sub>-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von calcinierten (600 °C) MSU-X-Silicaten, die bei 25 °C (oben) und bei 65 °C (unten) in Gegenwart von Tergitol-15-S-12 und bei einem NaF/TEOS-Verhältnis von 2.5% hergestellt wurden. Das angegebene sorbierte N<sub>2</sub>-Volumen entspricht den Werten bei Standardtemperatur und -druck.  $p/p_0$  ist der N<sub>2</sub>-Partialdruck, der im Gleichgewicht mit der bei -196 °C gehaltenen Probe steht. Vor der Messung wurden die Proben bei 150 °C 16 h bei 10<sup>-6</sup> Torr entgasst.

größten Poren gezeigt, die mit Tergitol-15-S-12 als strukturdirezierendem Detergent erhalten wurden. Die Isotherme des Produktes mit den kleinsten Poren, das bei 25 °C synthetisiert wurde, weist einen linearen Bereich zwischen  $p/p_0$ -Werten von 0.1 und 0.3 auf, was auf Supermikroporosität hinweist.<sup>[25]</sup> Im Gegensatz dazu enthält die Isotherme des Produkts mit den größten Poren, das bei 65 °C hergestellt wurde, eine Stufe nahe  $p/p_0 = 0.5$ , was für mesoporöse Verbindungen typisch ist. Die Desorptionshysteresis dieses Materials könnte ebenso wie die bei mesoporösen Verbindungen, die bei Temperaturen zwischen 25 und 65 °C hergestellt wurden, auf eine Verengung der Kanäle hindeuten.

Obwohl MSU-X-Silicate wormlochartige Strukturmotive haben und keine hexagonale, kubische oder andere regelmäßige

Fernordnung aufweisen, sollten die ermittelten *d*-Werte trotzdem mit den Kanalkorrelationslängen in Beziehung stehen. Unter der Annahme, daß der *d*-Wert ein direktes Maß für den durchschnittlichen Abstand zwischen Kanalzentren ist, läßt sich die durchschnittliche Wanddicke durch Subtrahieren der Porengröße vom *d*-Wert ermitteln. In Tabelle 1 sind diese und andere

Tabelle 1. Strukturparameter und BET-Oberflächen von MSU-1-Silikaten, die unter Verwendung von zwei unterschiedlichen  $C_{11-15}(EO)_n$ -Detergentien ( $n = 9, 12$ ) bei Temperaturen zwischen 25 und 65 °C hergestellt wurden.

Detergens	Synthesetemperatur [°C]	<i>d</i> -Wert [nm]	Poredurchmesser [nm]	Wanddicke [nm]	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]
Tergitol 15-S-9	25	4.3	2.0	2.3	850
	35	4.7	2.6	2.1	745
	45	4.9	3.1	1.9	703
	55	5.0	3.4	1.6	654
Tergitol 15-S-12	25	4.5	2.1	2.4	576
	35	4.8	2.6	2.2	653
	45	5.1	3.1	2.0	601
	55	5.2	3.5	1.7	626
	65	5.8	4.5	1.3	580

Strukturparameter von MSU-1-Silikaten zusammengefaßt, die mit zwei unterschiedlichen Tergitol-15-S-*n*-Detergentien bei Temperaturen zwischen 25 und 65 °C hergestellt wurden. Es ist deutlich erkennbar, daß die Erhöhung der Synthesetemperatur innerhalb dieses recht engen Bereichs zu wesentlichen Vergrößerungen (ca. 1.4 bis 2.4 nm) der nach der Horvath-Kawazoe-Methode bestimmten Porengrößen führt.<sup>[26]</sup> In Abbildung 4 sind

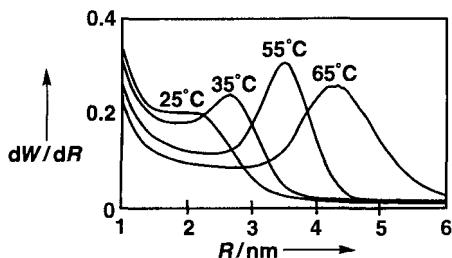


Abb. 4. Horvath-Kawazoe-Auftragungen der Porengrößenverteilungen, die aus den  $N_2$ -Adsorptionsisothermen von bei 25, 35 und 65 °C in Gegenwart von Tergitol-15-S-12 und bei einem NaF/TEOS-Verhältnis von 0.025 hergestellten, calcinierten MSU-1-Silikaten erhalten wurden.  $dW/dR$  ist die Ableitung des normalisierten adsorbierten  $N_2$ -Volumens nach dem Durchmesser des Adsorbens.

alle Porengrößenverteilungen der mit Tergitol-15-S-12 hergestellten Derivate gezeigt. Die Zunahme der Porengrößen bei steigender Synthesetemperatur wird von einer Abnahme der Wanddicken begleitet. Dabei bleiben die Oberflächen in Bereichen zwischen 570 und 850  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Interessanterweise sind die Porengrößen der Silicate, die bei 25 °C in homogenen, fluoridhaltigen Lösungen von Teritol-15-S-9 und -15-S-12 (2.0 bzw. 2.1 nm) hergestellt wurden, kleiner als die von Silikaten, die aus konzentrierteren, fluoridfreien Gelen mit denselben Detergentien erhalten wurden (2.5 bzw. 3.1 nm).<sup>[17]</sup>

Die beispiellose Temperaturabhängigkeit der Porenstruktur von MSU-X-Silikaten könnte mit dem amphiphilen Charakter der auf PEO basierenden strukturdirezierenden Detergentien erklärt werden. Diese unterstützen die Gerüstbildung durch Wasserstoffbrücken zwischen den hydrophilen (EO)<sub>*n*</sub>-Segmenten

und den Silanolgruppen der neutralen anorganischen Vorläufermoleküle. Diese Wechselwirkungen sollten mit steigender Temperatur abnehmen, bis der Trübungspunkt des Detergens erreicht ist. Bei dieser Temperatur geht der amphiphile Charakter vollständig verloren, die Phasentrennung setzt ein, und es wird keine mesoporöse Struktur gebildet. Konformationsänderungen (z.B. von einer spiral- zu einer stabförmigen Konformation) im (EO)<sub>*n*</sub>-Segment bei bis zum Trübungspunkt steigender Temperatur werden sowohl die Hydrophilie als auch die Gesamtgröße der EO-Kopfgruppe verringern. Konsequenterweise wird dies eine Verringerung der Micellenkrümmung mit sich bringen, und der Durchmesser des hydrophoben Kerns, der die Porengröße bestimmt, wird mit steigender Temperatur zunehmen. Dieses Modell wird weiter durch die Abnahme der Wanddicken und der Zunahme der *d*-Werte mit steigender Reaktionstemperatur unterstützt (siehe Tabelle 1).

Nähert man sich bei den Synthesen der MSU-X-Silicate mit der Temperatur dem Trübungspunkt des Detergens an, nimmt die Intensität der Reflexe ab, und sie werden breiter, was auf weniger gut geordnete Kanalstrukturen und größere Poredurchmesserverteilungen hinweist. So führt etwa die N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Synthese mit Tergitol-15-S-7 bei Raumtemperatur nicht zu einer hochgeordneten mesoporösen Silicatphase, weil der Trübungspunkt dieses Detergens mit ca. 37 °C sehr niedrig liegt. Bei Verwendung von Tergitol-15-S-9, dessen Trübungspunkt bei ca. 60 °C liegt, zeigt sich eine Abnahme von geordneten Kanalstrukturen, wenn man die Synthesetemperatur über Raumtemperaturen erhöht. Ein ähnliches Verhalten tritt bei mesoporösen Strukturen ein, die oberhalb 50 °C unter Verwendung von Triton-X-100 als Detergens synthetisiert wurden, dessen Trübungspunkt bei ca. 65 °C liegt. Mit Tergitol-15-S-12 (Trübungspunkt ca. 85 °C), Tergitol-15-S-15 (Trübungspunkt > 100 °C) und Igepal-RC-760 (Trübungspunkt > 100 °C) synthetisierte mesoporöse Strukturen liefern Reflexintensitäten und Linienbreiten, die sich mit zunehmender Synthesetemperatur solange wenig ändern, bis man in die Nähe des Trübungspunktes kommt. So sind diese zuletzt genannten Detergentien mit hohen Trübungspunkten am besten zur Synthese von MSU-X-Silikaten mit definierten Porengrößen geeignet; dabei muß nur Synthesetemperatur geschickt gewählt werden.

### Experimentelles

Die Synthese eines MSU-1-Silikats unter Verwendung von Tergitol-15-S-12 als strukturdirezierendem Detergens ist beispielhaft für eine Porengrößen-spezifische N<sup>0</sup>I<sup>0</sup>-Synthese. Zu einer beschallten 0.02 M Lösung des Detergens in Wasser wurde bei Raumtemperatur eine ausreichend große Menge Tetraethylorthosilicat (TEOS) gegeben, um ein TEOS/Tergitol-Verhältnis von 8.0 zu erhalten. Die Beschallung wurde kurz fortgesetzt, so daß eine milchige Suspension entstand. Man ließ die Mischung ohne zu rühren 12 h altern, wonach sie klar und farblos war. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich noch keine mesoporöse Struktur gebildet. Eine 0.24 M NaF-Lösung wurde tropfenweise und unter Rühren zur TEOS/Detergens-Mischung gegeben, so daß das NaF/TEOS-Verhältnis 0.025 betrug. Man ließ die Lösung in einem Schüttelbad (40 U min<sup>-1</sup>) zwischen 25 und 65 °C 48 h reagieren, wonach man den Niederschlag durch Zentrifugieren abtrennte und diesen unter Luft bei 70 °C und dann bei 200 °C 6 h trocknete, wobei die Heizgeschwindigkeit 5 K min<sup>-1</sup> betrug. Schließlich wurde das Produkt 6 h bei 600 °C zur Entfernung des Detergens calciniert.

Zu Vergleichszwecken wurde ein mesoporöses Silicat unter Verwendung von Tergitol-15-S-12 nach den gleichen Bedingungen hergestellt, jedoch ohne NaF-Zusatz, und die Reaktionszeit bei 35 °C wurde auf 125 Tage erhöht.

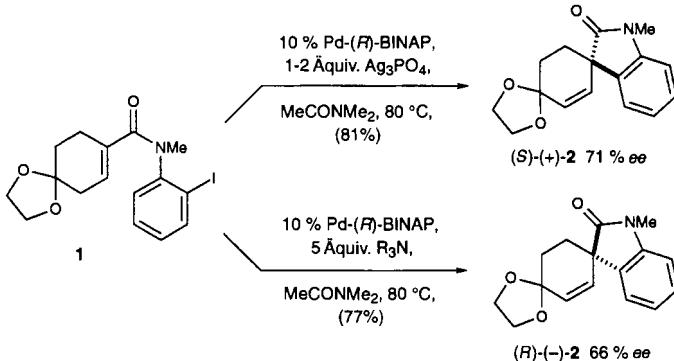
Die Röntgenpulverdiagramme wurden auf einem Rigaku-Rotaflex-Diffraktometer, das mit einer rotierenden Anode ausgestattet war, unter Verwendung von Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) gemessen.  $N_2$ -Isotherme wurden an einem Coulter Omnisorp-360CX-Sorptionsgerät unter kontinuierlicher Adsorption erhalten.

Eingegangen am 22. Juli,  
veränderte Fassung am 15. November 1996 [Z 9364]

**Stichworte:** Detergentien • Mesoporosität • Silicium • Zeolith

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. T. 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.
- [3] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
- [4] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321.
- [5] K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059.
- [6] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159.
- [7] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *264*, 1757.
- [8] Ö. Dag, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 72.
- [9] C.-Y. Chen, H.-Y. Li, S. L. Burkett, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27.
- [10] Q. Hou, 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.
- [11] Q. Hou, 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.
- [12] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76.
- [13] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 515.
- [14] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321.
- [15] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865.
- [16] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, *271*, 1267.
- [17] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242.
- [18] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366.
- [19] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426.
- [20] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 874.
- [21] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1102.
- [22] D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M. M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 842.
- [23] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
- [24] C. J. Brinker, *J. Non Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31.
- [25] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, 2. Aufl., Academic Press, London, 1983.
- [26] G. Horvath, K. J. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.

Gegenwart von Silber- und Thalliumsalzen und enantiomerenreinen, chiralen Bis(phosphan)palladium-Katalysatoren durchgeführt.<sup>[2, 4]</sup> Im Gegensatz zum damals vorherrschenden Dogma<sup>[5]</sup> entdeckten wir 1992, daß ein Halogenid-Absangereagens nicht unbedingt nötig ist, um gute Enantioselektionen in Bis(phosphan)palladium-katalysierten asymmetrischen Heck-Insertionen von Halogenidsubstraten zu erhalten.<sup>[6]</sup> Wir konnten zeigen, daß die Enantioselektion bei Heck-Cyclisierungen des Aryliodids **1** zu **2** davon abhängt, ob die Reaktion in Gegenwart oder in Abwesenheit von Silbersalzen durchgeführt wurde<sup>[6]</sup> und daß mit einigen Substraten der letztgenannte Prozeß sogar mit höheren Enantioselektivitäten abläuft.<sup>[3b]</sup>



Es ist allgemein anerkannt, daß der Insertionsschritt in Bis(phosphan)palladium-katalysierten asymmetrischen Heck-Reaktionen von Triflaten und Halogeniden in Gegenwart von Silber- und Thalliumsalzen unter Beteiligung kationischer Pd<sup>II</sup>-Intermediate abläuft (Schema 1, **3** → **4**).<sup>[7]</sup> Der Reaktionsweg ähnlicher Heck-Insertionen von Halogenidsubstraten in Abwesenheit von Halogenid-Absangereagentien ist weniger klar. In Schema 1 sind drei mögliche Insertionsschritte dieses „neu-

## Asymmetrische Heck-Reaktionen über neutrale Intermediate: Verstärkung der Enantioselektion durch Halogenid-Additive und Einblicke in den Mechanismus\*\*

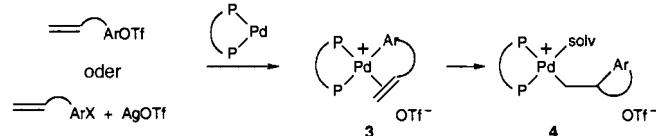
Larry E. Overman\* und Daniel J. Poon

Seit erstmals über katalytische asymmetrische Heck-Reaktionen berichtet wurde,<sup>[1]</sup> haben sich diese als extrem wirkungsvoll bei der stereochemisch kontrollierten Bildung von C-C-Bindungen erwiesen.<sup>[2]</sup> Intramolekulare asymmetrische Heck-Reaktionen haben besondere Aufmerksamkeit erfahren und dienten als Schlüsselreaktionen vieler asymmetrischer Totalsynthesen von Naturstoffen.<sup>[3]</sup> Die meisten asymmetrischen Heck-Reaktionen wurden unter Verwendung von Triflaten oder Halogeniden in

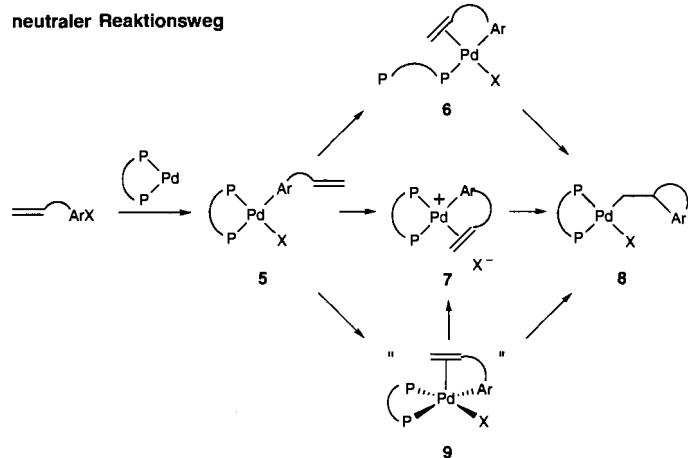
[\*] Prof. L. E. Overman, D. J. Poon  
Department of Chemistry  
University of California, Irvine  
516 Physical Sciences 1, Irvine, CA 92697-2025 (USA)  
Telefax: Int. +714/824-3866

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (NIH, NIGMS-Förderung GM-30859) und die National Science Foundation (NSF, CHE-9412266) unterstützt. NMR- und Massenspektren wurden an Spektrometern aufgenommen, die teilweise durch die NSF und die NIH finanziert werden. Wir danken Prof. M. A. Carter und Dr. T. K. Hollis für hilfreiche Diskussionen und S. Pitram für Unterstützung bei der Herstellung von **16**.

### kationischer Reaktionsweg



### neutraler Reaktionsweg



Schema 1. Kationischer und neutraler Reaktionsweg von intramolekularen Heck-Reaktionen.