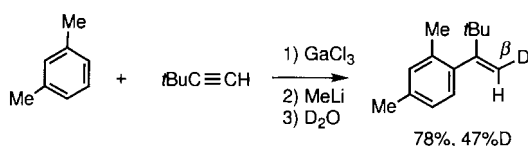


scheinlich das offene Vinylkation **A** oder das verbrückte Kation **B** – wird von *m*-Xylol am β -C-Atom angegriffen. Das resultierende Organogalliumintermediat, das β -Gallio-(β -silylvinyl)-arenium-Ion **C** oder das (β -Gallio- β -silylvinyl)aren **D**, wird unter Bildung von **E** methyliert, aus dem durch Protonierung das (β -Silylvinyl)aren entsteht. Das Intermediat **E** wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen ($[D_8]THF$): Das Olefinproton liefert ein Singulett bei $\delta = 7.71$, das bei Zugabe von Wasser verschwand. Die (*Z*)-Konfiguration wurde durch NOE-NMR-Messungen bestimmt.

$GaCl_3$ vermittelt sowohl die Alkenylierung als auch die β -Silylvinylisierung. Aus *tert*-Butylacetylen und *m*-Xylol erhielt man in Gegenwart von $GaCl_3$ nach Aufarbeitung mit Methylolithium und D_2O β -deutiertes α -(*tert*-Butyl)styrol (Schema 5). Da die



Schema 5. $GaCl_3$ -vermittelte Alkenylierung vom *m*-Xylol mit *tert*-Butylacetylen.

Reaktion mit $[D_{10}]p$ -Xylol nicht zur Deuterierung der Olefingruppe führte, muß der Mechanismus der Alkenylierung der β -Silylvinylisierung ähneln. Die Regioselektivität kann eher auf das Vermögen der Substituenten zurückgeführt werden, die intermediären elektrophilen Kationen stabilisieren zu können, als auf sterische Gründe. Die Stabilisierung des β -Kations durch die Silylgruppe^[7] ist in den Intermediaten **A** und **B** sehr ausgeprägt, während die *tert*-Butylgruppe das α -Kation stabilisiert. Bemerkenswert ist, daß *tert*-Butylacetylen eine *trans*- und Silylacetylen eine *cis*-Addition eingehen; der Ursprung dieser Stereoselektivität ist derzeit allerdings unklar. Durch β -Silylgruppen stabilisierte Vinylkationen sind seit einigen Jahren von großem Interesse;^[8] die Reaktivität, besonders die Bildung der C-C-Bindung, wurde aber wegen der raschen Desilylierung zu Acetylen kaum untersucht. Die elektrophile Aktivierung von Silylacetylen führt im allgemeinen zur Substitution.^[7] Daher ist es bemerkenswert, daß die C-C-Bindungsbildung am β -silicium-stabilisierten Vinylkation unter Bildung von Additionsprodukten abläuft. Die Chemie dieses elektrophilen, extrem reaktiven Vinylierungsreagens verspricht somit sehr interessant zu sein.

$GaCl_3$ vermittelt die C_2 -Olefinierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Silylacetylen über neuartige Organogalliumintermediate. Organogalliumverbindungen haben in der organischen Synthese viel weniger Aufmerksamkeit erfahren als Organogalliumverbindungen,^[9] obwohl beide Verbindungsklassen ein Element der Gruppe 13 aufweisen. Die starke Aktivierung von π -Elektronen-Verbindungen durch $GaCl_3$ ist ein neuartiger vielversprechender Ansatz in der Organogalliumchemie.

Experimentelles

Unter Argon wurden 3.0 mL einer 1.0 M Lösung von $GaCl_3$ in Methylcyclohexan bei $-78^\circ C$ zu einer Lösung von 107 mg (1.0 mmol) *m*-Xylol in 10 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach Zugabe von 295 mg (3.0 mmol) in 1.0 mL Methylcyclohexan gelöstem Trimethylsilylacetylen wurde die Mischung 30 min gerührt. Man fügte 6.5 mL einer 1.4 M Lösung von Methylolithium in Diethylether zu und rührte weitere 30 min bei $-78^\circ C$. Nach gewöhnlicher, wäßriger Aufarbeitung wurden 155 mg (76%) (*E*)-1-[(2-Trimethylsilyl)ethenyl]-2,4-dimethylbenzol erhalten.

Eingegangen am 11. November 1996,
veränderte Fassung am 17. Februar 1997 [Z9752]

Stichworte: Friedel-Crafts-Reaktionen · Gallium · Silicium

- [1] R. Anschütz, *Ann. Chem.* **1886**, 235, 150, 299; O. W. Cook, V. J. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 334; J. S. Reichert, J. A. Nieuwland, *ibid.* **1923**, 45, 3090; J. A. Reilly, J. A. Nieuwland, *ibid.* **1928**, 50, 2564; I. P. Tsukervanik, K. Y. Yuldashev, *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, 31, 790.
- [2] I. P. Tsukervanik, K. Y. Yuldashev, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 3429; A. G. Martínez, R. M. Alvarez, A. G. Fraile, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1255.
- [3] Wir berichteten kürzlich über die direkte Vinylisierung von Phenolen: M. Yamaguchi, A. Hayashi, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1151.
- [4] Siehe z. B.: C. C. Price, *Org. React.* **1946**, 3, 1; E. Berliner, *ibid.* **1949**, 5, 229; J. B. Kim, C. Chen, J. K. Krieger, K. R. Judd, C. C. Simpson, E. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 910.
- [5] G. Stork, E. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2080.
- [6] $GaCl_3$ ist bereits in Friedel-Crafts-Alkylierungen verwendet worden: F. P. Dehaan, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4844; F. P. Dehaan, H. C. Brown, J. C. Hill, *ibid.* **1969**, 91, 4850.
- [7] Siehe z. B.: „Activating and directive effects of silicon“: A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), **1989**, Wiley, Kap. 14, S. 893.
- [8] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1479; G. K. S. Prakash, V. P. Reddy, G. Rasul, J. Casanova, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3076; C. Dallaire, M. A. Brook, *Organometallics* **1993**, 12, 2332; V. Gabelica, A. J. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3838, zit. Lit.
- [9] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3830.

Flüssigkristalltemplate für nanostrukturierte Metalle**

George S. Attard,* Christine G. Göltner,*
Judith M. Corker, Susanne Henke und
Richard H. Templer

Die Übertragung der Struktur von Tensidaggregaten auf anorganische Feststoffe hat sich zu einem neuen Trend in den Materialwissenschaften entwickelt.^[1–3] Tenside bilden in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel (meistens Wasser) micellare Aggregate und bei höherer Konzentration lyotrope Flüssigkristallphasen. Trotz ihrer Schönheit konnten lyotrope Mesophasen bislang nicht als Strukturmaterialien, sondern nur als Funktionsmaterialien eingesetzt werden (z. B. in Schampoos), da sie sich aufgrund dynamischer Austauschprozesse leicht ineinander umwandeln.

Die Struktur solcher Amphiphilaggregate kann jedoch durch Templatzprozesse in anorganischen Feststoffen fixiert werden. Bei der Synthese dieser mesoporösen Molekularsiebe dienen ionische Tenside als strukturgebende Zusätze in einem Fällungsprozeß.^[4] In einem aktuelleren Verfahren werden lyotrop-flüssigkristalline Bulkphasen als Medien zur Herstellung nanostrukturierter, anorganischer Verbindungen verwendet.^[5] Hier wird die Sol-Gel-Synthese von keramischen Oxiden (z. B. Silicate) auf die wäßrigen Domänen des mikrophasenseparierten Mediums beschränkt, wodurch ein Abdruck der Flüssigkristall-

[*] Dr. G. S. Attard, Dr. J. M. Corker
Department of Chemistry
University of Southampton
GB-Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +1703/593781
E-mail: gza@soton.ac.uk

Dr. C. G. Göltner, Dipl.-Chem. S. Henke
Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen
Kantstraße 55, D-14513 Teltow
Telefax: Int. +3328/46204
E-mail: goeltner@mpikg-teltow.mpg.de

Dr. R. H. Templer, Department of Chemistry, Imperial College, London

[**] Die Autoren danken dem Direktor des Daresbury Laboratoriums für den Zugang zu den Einrichtungen und Dr. E. Schaaf für die TGA-Messungen. Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council, England, unterstützt.

Phasenstruktur entsteht. Auf diese Weise konnten verschiedenen strukturierte Silicate aus den entsprechenden Mesophasen hergestellt werden.^[6] Die Erzeugung anorganischer Nanostrukturen in lyotropen Bulkphasen ist jedoch nicht auf Sol-Gel-Prozesse beschränkt, es sind auch Fällungen in derartigen Medien ohne den Verlust langreichweitiger Ordnung möglich.^[7] Pileni et al. stellten Metallkolloide in Tensidlösungen sowie in lamellaren lyotropen Flüssigkristallen her und erreichten damit ein hohes Maß an Kontrolle über Größe und Morphologie der Nanopartikel,^[8] die Partikelmorphologie korreliert jedoch nicht mit der Struktur der Mesophase.

Ziel dieser Arbeit war es, den Flüssigkristalltemplat-Mechanismus auf die Synthese eines geordneten, nanostrukturierten Edelmetalls anzuwenden. Es sollte gezeigt werden, daß lyotrope Flüssigkristalle universell einsetzbare Medien zur Nanostrukturierung sind. Ferner war anzunehmen, daß ein mesoporöses Metall gegenüber klassischen Metallkolloiden Vorteile bezüglich Handhabbarkeit und Stabilität birgt. Wir beschreiben hier die Reduktion von Platinsalzen in hexagonalen (H_1) lyotropen Flüssigkristallphasen. Das Produkt ist ein mesoporöses Platinmetall, dessen Nanostruktur einem Abdruck der ursprünglichen Flüssigkristallphase entspricht.

Hexachloroplatinsäure (HCPS) und Ammoniumtetrachloroplatinat (ATCP) dienen als Edukte für Platin. Die lyotropen Flüssigkristallphasen wurden mit $C_{16}EO_8$ (Octaethylenglycolmonohexadecylether) hergestellt, da dieses Tensid eine bei Raumtemperatur stabile, breite hexagonale Mesophase bildet.^[9] Der flüssigkristalline Charakter der ternären Mischungen aus Tensid, Wasser und Platinsalz wurde mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestätigt. Zur Reduktion von HCPS wurden größere Stücke (> 3 mm) weniger edler Metalle (Zn, Fe, Mg) zum platinsalzhaltigen Flüssigkristall gegeben. Nach 24 h Stehen bei Raumtemperatur waren diese Mischungen schwarz gefärbt. ATCP wurde reduziert, indem man eine ternäre Mischung aus Tensid, Wasser und Hydrazinhydrat mit dem ternären, ATCP-haltigen System in Kontakt brachte. Beide Mischungen befanden sich zum Zeitpunkt des Kontaktierens in einer hexagonalen Mesophase, was mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt wurde. Durch spontane Reduktion färbte sich dieses Reaktionsgemisch sofort schwarz. Um reines Platin, frei von Salzen und Tensid, zu erhalten, wurde das schwarze Reaktionsprodukt mit Aceton, Wasser, 6 M Salzsäure, Wasser und wiederum Aceton gewaschen. Thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigte, daß nahezu das gesamte Tensid durch Waschen vom Platinpulver entfernt werden konnte, da beim Erhitzen auf 600°C an Luft lediglich ein Gewichtsverlust von 2% verzeichnet wurde. Rasterelektronenmikroskopie (REM, Abb. 1 oben) zeigte, daß es sich bei dem pulverigen Reaktionsprodukt um kugelförmige Partikel in der Größenordnung zwischen 90 und 500 nm handelt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, ein typisches Bild zeigt Abb. 1 unten) ergab, daß diese Partikel tatsächlich eine hexagonale Nanostruktur haben, in der zylindrische Poren von 30 Å Durchmesser von 30 Å dicken Wänden separiert sind, wodurch sich ein Porenabstand von 60 Å errechnet. Dieses Material wird im folgenden als H_1 -Platin bezeichnet. Auch größere Partikel zeigen diese Nanostruktur, wie TEM an Dünnschnitten von H_1 -Platin-Proben ergab.

Röntgendiffraktogramme an H_1 -Platin (Abb. 2) zeigen im Kleinwinkelbereich einen Streupeak, aus dem sich ein Gitterparameter von 65 Å errechnet, was in guter Übereinstimmung mit den TEM-Untersuchungen ist. Die diffuse Streuintensität bei kleinen Winkeln sowie die Peakbreite lassen auf ein gewisses Maß an Unordnung schließen, was auf eine ungleichmäßige Wanddicke zurückzuführen sein könnte. Die Tatsache, daß nur ein breiter Streupeak beobachtet wird, zeigt ein nur geringes

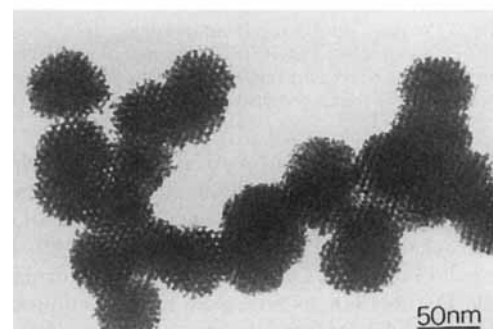
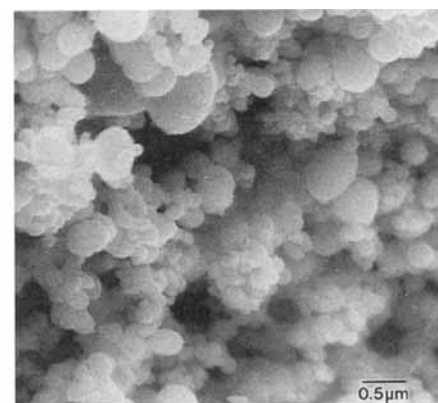


Abb. 1. Oben: REM-Bild einer extrahierten Probe mesoporösen Platins; unten: TEM-Bild von H_1 -Platin. Das Material wurde in Aceton suspendiert und fünf Minuten mit Ultraschall behandelt, bevor ein Tropfen dieser Suspension auf eine Kohlenstoff-beschichtete Kupfernetzblende aufgetragen wurde.

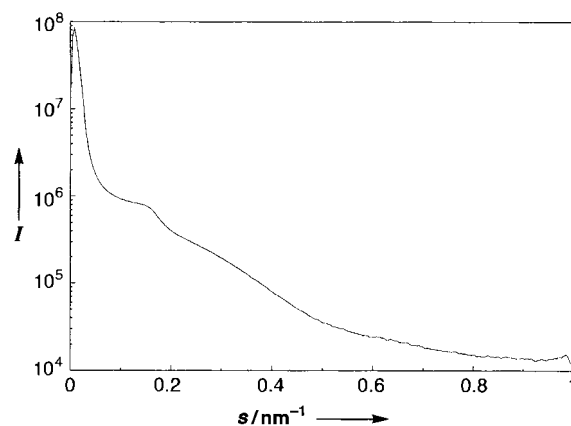


Abb. 2. Röntgenkleinwinkel diffraktogramm von H_1 -Platin. I = Intensität (beliebige Einheiten).

Maß an langreichweitiger Ordnung an. Röntgenweitwinkelstreuung beweist das Vorliegen eines polykristallinen Materials mit kubisch flächenzentrierter (fcc) Struktur.

Die L_{III} -Absorptionskante für Platin, die im EXAFS-Spektrum (EXAFS = extended X-ray absorption fine structure, Röntgenabsorptionsfeinstruktur^[10]) von H_1 -Platin beobachtet wird (Abb. 3), beweist das Vorliegen von reinem Platinmetall, wobei rückstreuende Schalen bis zu 5.5 Å beobachtet werden.

Die Abwesenheit von Sauerstoffschalen schließt das Vorliegen von Platinoxid aus. Die Fourier-Transformierten^[11] der EXAFS-Spektren von H_1 -Platin und Platinfolie sind fast identisch, H_1 -Platin zeigt lediglich eine signifikant verringerte Amplitude. Die Größenordnung der Verringerung läßt auf einen großen Beitrag von Oberflächenatomen schließen, was den Erwartungen an ein Material mit großer Oberfläche entspricht. Ein zusätzlicher Effekt, der durch eine erhöhte Zahl an Oberflä-

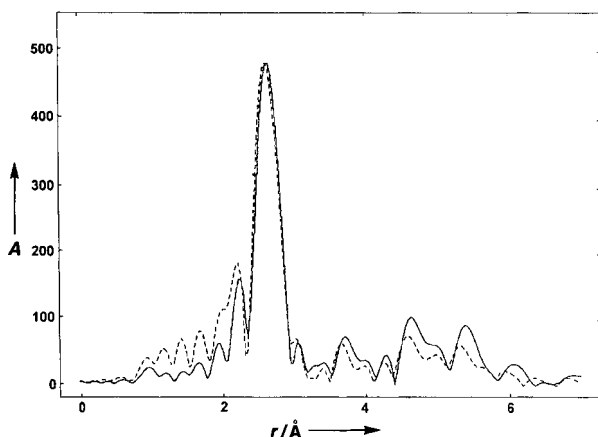


Abb. 3. Vergleich der Fourier-Transformationen der L_{III} -Absorptionskanten der EXAFS-Spektren von Platinfolie (durchgezogen) und H_1 -Platin (gestrichelt). Die Amplitude der Kurve für Platinfolie ist zwecks besserer Übersicht um einen Faktor 2,8 reduziert [11]. A = Amplitude.

chenatomen verursacht wird, ist eine offensichtliche Kontraktion der Metall-Metall-Bindungen im Vergleich zu denen in Platinfolie. Die beste Anpassung der EXAFS-Daten wurde mit vier Schalen von Platinatomen bei 2,75, 3,89, 4,79 und 5,47 Å erzielt (Tabelle 1). Diese Abstände ähneln denen von Platinmetall. Darüber hinaus zeigen die Koordinationszahlen (KZ) von 7, 3, 13 und 7 der vier Schalen eine fcc-Struktur an, was mit den Röntgenweitwinkeldaten übereinstimmt.

Tabelle 1. Strukturparameter für H_1 -Platin und Platinfolie.

	Schale	KZ	Abst. R [Å]	$2\sigma^2$ [Å ²]	R-Faktor [%]
H_1 -Pt	Pt	7,0(1)	2,749(1)	0,0126(1)	24,2
	Pt	2,9(3)	3,893(6)	0,0177(9)	
	Pt	13,3(8)	4,795(4)	0,0220(7)	
	Pt	7,3(7)	5,466(5)	0,026(1)	
Pt-Folie	Pt	12	2,764(1)	0,0091(1)	22,0
	Pt	6	3,915(3)	0,0125(5)	
	Pt	24	4,808(2)	0,0143(3)	
	Pt	12	5,509(4)	0,0180(6)	

Es wurden ferner Experimente bei geringeren Tensidkonzentrationen durchgeführt, um zu zeigen, daß die Struktur von H_1 -Platin tatsächlich durch einen Flüssigkristalltemplat-Mechanismus zustandekommt. Micellare Lösungen aus $C_{16}EO_8$ (bzw. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als kationischem Tensid) und HCPS in Wasser wurden in derselben Weise wie zuvor beschrieben behandelt; dabei wurde nur dichtes, unstrukturiertes Platinmetall gebildet. Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, daß kein spontaner Aggregationsmechanismus (wie er etwa bei der Herstellung mesoporöser Silicate vom Typ M41S auftritt) für die Bildung von H_1 -Platin verantwortlich ist.

Die Herstellung von H_1 -Platin hängt stark von der Art des Reduktionsmittels ab. Hydrierung (25 bar, 12 h) führte ausschließlich zur Bildung dendritischer Kristalle. Der Grund hierfür ist offenbar der langsamere Verlauf der Hydrierung von Platinsalzen (verglichen mit der schnellen Reduktion durch Hydrazin), welcher ein Reorganisieren der dynamischen Flüssigkristallphase ermöglicht, die somit einem wachsenden Kristall keinen Widerstand entgegensetzt.

Der Mechanismus der Nanostrukturierung von H_1 -Platin ist dennoch nicht derselbe, nach dem die Nanostrukturierung von Silicaten in flüssigkristallinen Bulkphasen erfolgt.^[12] Das Primärprodukt der Reduktion, ein Cluster von Platinatomen, kann

nicht in der selben Weise wie ein Silicatoligomer (welches zu Wasserstoffbrückenbindung befähigt ist) von der lyotropen Flüssigkristallphase stabilisiert werden. Ferner muß eine nennenswerte Verringerung des Produktvolumens, verglichen mit dem des Ausgangsmaterials, dessen Dichte an Platin vergleichsweise niedrig ist, in Betracht gezogen werden, was auch ein Grund dafür ist, daß Metallpartikel, keine monolithischen Strukturen, gebildet werden. Daß die lyotrope Flüssigkristallphase trotzdem als Templat fungiert, läßt darauf schließen, daß das entstehende Metallkolloid an der Grenzfläche zwischen hydrophilen und hydrophoben Bereichen des mikrophasenseparierten Systems stabilisiert wird: Bei der Reduktion entstehen an dieser Grenzfläche kleine Primärpartikel, welche dort agglomerieren und zusammenwachsen, bis schließlich eine Wandstärke erreicht wird, bei der die Struktur mechanisch stabil ist. Die Stabilisierung von Metallnanopartikeln an derartigen Grenzflächen wurde bereits beobachtet.^[13]

Unsere Experimente zeigen, daß lyotrope Mesophasen als strukturgebende Reaktionsmedien zur Herstellung von mesoporösem Platin geeignet sind. Die Nanostruktur von H_1 -Platin gewährleistet eine große Oberfläche, welche sich vorteilhaft in katalytischen Anwendungen auswirken sollte. Ferner könnte die große absolute Partikelgröße (verglichen mit klassischen Metallkolloiden) eine Rückgewinnung eines solchen Katalysatormaterials erleichtern, ohne signifikante Einbußen der Oberfläche in Kauf nehmen zu müssen. Von der Kombination aus großer Oberfläche mit maßgeschneiderter Nanoarchitektur, bestehend aus regulär angeordneten Poren, und Kontinuität eines Elektronenflusses kann erwartet werden, daß sie sich günstig in Anwendungen, wie Brennstoffzellen, Batterien oder Sensoren auswirkt, wo die Leistungsfähigkeit durch Massentransport und Grenzflächenprozesse bestimmt wird.

Eingegangen am 17. Oktober 1996 [Z 9662]

Stichworte: Mesoporosität · Nanostrukturen · Platin · Templat-synthesen

- [1] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 127.
- [2] D. Antonelli, J. Ying, *Curr. Opin. Colloid Surf. Sci.* **1996**, 1, 523.
- [3] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431.
- [4] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712; b) 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; c) Q. Huo, 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, 317–320; d) C.-F. Cheng, Z. Luan, J. Klinowski, *Langmuir* **1995**, 11, 2815–2819; e) J. Liu, A. Y. Kim, J. W. Virden, B. C. Bunker, *ibid.* **1995**, 11, 689–692.
- [5] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366–368.
- [6] G. S. Attard, M. Edgar, C. G. Göltner, *Acta Mater.*, im Druck.
- [7] P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, 380, 325–328.
- [8] J. Tanori, N. Duxin, C. Petit, I. Lisiecki, P. Veillet, M. P. Pileni, *Colloid. Polym. Sci.* **1995**, 273, 886–892.
- [9] D. J. Mitchell, G. J. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. McDonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, 79, 975–1000.
- [10] Die EXAFS-Spektren wurden auf Station 9.2 der Synchrotron Radiation Source des Daresbury Laboratory (betrieben bei 2 GeV und einem durchschnittlichen Elektronenstrom von ca. 180 mA und ausgerüstet mit einem Si(220)-Monochromator) aufgenommen. H_1 -Pt-Proben wurden vor der EXAFS-Messung mit Bornitrid gemischt, um einen Kantensprung zwischen 1 und 3 zu gewährleisten. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in Transmission aufgenommen, wobei dünne Aluminiumzellen mit Kapton-Fenstern benutzt wurden.
- [11] Hintergrund-subtrahierte EXAFS-Daten wurden mit dem Programm PAXAS (N. Binsted, PAXAS programme for the analysis of X-ray absorption spectra, University of Southampton) erhalten. Ein Polynom zweiter Ordnung wurde für die Hintergrundsubtraktion vor der Kante verwendet. Für den Bereich hinter der Kante wurde der Hintergrund subtrahiert, indem dieser Bereich mit gekoppelten Polynomen 7. oder 8. Ordnung gefittet wurde, um niederfrequente Beiträge zu entfernen.
- [12] G. S. Attard, M. Edgar, J. W. Emsley, C. G. Göltner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 425, 179.
- [13] M. Antonietti, L. Bronstein, O. Platonova, unveröffentlicht.