

Bildgebungsverfahren unter Verwendung von **3**: Eine Lösung von **3** (99 Gew.-%) und Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat (1 Gew.-%) in Propylenglycolmethyletheracetat (12 % Feststoffgehalt) wurde durch ein 0.45-µm-Filter filtriert. Ein antireflektierender Siliciumwafer wurde mit dieser Lösung bei 2500 Umdrehungen pro Minute beschichtet. Nach 1 min Erhitzen auf 140 °C wurde der 0.35 µm dicke Film unter Verwendung eines 193-nm-Excimerlasers durch eine Maske belichtet (11 mJ cm<sup>-2</sup>). Der Wafer wurde anschließend 1 min auf 140 °C erhitzt und mit 0.52 N wässriger Tetramethylammoniumhydroxidlösung 0.5 min entwickelt. Man erhielt das in Abb. 1 gezeigte Bild.

Modellreaktion: Ein Gemisch aus **1a** (1.30 g, 0.0068 mol), BrCl<sub>3</sub> (5.38 g, 0.0272 mol) und AIBN (0.022 g, 0.000132 mol) wurde 5 h auf 70 °C erhitzt. Nachdem das nicht umgesetzte BrCl<sub>3</sub> im Vakuum entfernt worden war, wurde aus dem Rückstand Flash-chromatographisch zwei feste Produkte isoliert. Hauptprodukt (1.99 g, 75 %): Schmp. 105–106 °C; FT-IR (rein):  $\tilde{\nu}$  = 2975, 1705, 1475, 1365, 1315, 1165 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.03 (s, 1 H), 3.32 (d, 1 H), 2.73 (s, 1 H), 2.40 (d, 1 H), 2.20 (dd, 2 H), 2.26 (d, 1 H), 1.45 (s, 9 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.2, 98.8, 81.7, 63.3, 51.6, 46.3, 36.5, 33.9, 28.2, 28.0, 22.7; C,H-Analyse (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BrCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>): gef. (ber.): C 40.04 (39.98), H 4.29 (4.13). Nebenprodukt (0.22 g, 9 %): Schmp. 77–79 °C; IR (rein):  $\tilde{\nu}$  = 3005, 1715, 1485, 1375, 1295, 1165 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.01 (s, 1 H), 3.96 (s, 1 H), 2.67 (s, 1 H), 2.26 (m, 4 H), 1.46 (s, 9 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.9, 81.7, 63.9, 53.0, 46.3, 34.6, 34.3, 29.5, 28.0, 25.0; C,H-Analyse (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): gef. (ber.): C 40.75 (40.94), H 4.66 (4.58).

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z 10553]

**Stichwörter:** Mikrolithographie • Photoresiste • Polymerisationen

- [1] K. Nakano, K. Maeda, S. Iwasa, J. Yano, Y. Ogura, E. Hasegawa, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2155, 194.
- [2] R. D. Allen, R. Sooriyakumaran, J. Opitz, G. W. Wallraff, R. A. Dipietro, G. Breyta, D. C. Hofer, R. Kunz, U. Okoroanyanwu, C. G. Willson, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1996**, 2724, 334, zit. Lit.
- [3] J. M. J. Fréchet, E. Eichler, H. Ito, C. G. Willson, *Polymer* **1983**, 24, 995; US-A 4,491,628, **1985**; J. M. J. Fréchet, H. Ito, C. G. Willson, *Proc. Microcircuit Eng.* **1982**, 260; C. G. Willson, H. Ito, J. M. J. Fréchet, T. G. Tessier, F. M. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 181.
- [4] S. A. MacDonald, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 151.
- [5] P. J. Graham, E. I. Buhle, N. J. Pappas, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4658.
- [6] L. J. Mathias, R. M. Warren, S. Huang, *Macromolecules* **1991**, 24, 2036; L. J. Mathias, T. Tsuda, *ibid.* **1993**, 26, 4734.
- [7] J. M. J. Fréchet, Q. J. Niu, Patente anhängig, abgetreten an die Cornell Research Foundation, Ithaca, NY 14853.
- [8] H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1987**, 771, 24.
- [9] W. Risso, C. Mehler, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 433.
- [10] *Chem. Eng. News* **1957**, 35(7), 23.
- [11] R. W. Denis, J. R. Rancourt, E. Ghigo, F. Boutonnet, D. Gravel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 209.
- [12] F. Sondheimer, N. Stjernstrom, D. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1280.
- [13] H. H. Hergott, G. Simchen, *Synthesis*, **1980**, 626.

## Heck-Reaktionen ohne Salzbildung: aromatische Carbonsäureanhydride als Arylierungsmittel\*\*

Massoud S. Stephan\*, Antonius J. J. M. Teunissen,  
Gerard K. M. Verzijl und Johannes G. de Vries\*

Zur Kupplung einer organischen Gruppe an einen aromatischen Ring wird meistens noch immer die Friedel-Crafts-Reaktion verwendet. Aus industrieller Sicht ist die Reaktion wegen der drastischen Bedingungen und der unvermeidlichen Bildung einer großen Menge an Abfallprodukten unattraktiv. Neuerdings findet die Heck-Reaktion zur Arylierung von Doppelbindungen großes Interesse.<sup>[1]</sup> Obwohl die Reaktion in einem weiten Bereich eingesetzt werden kann, ist das Arylierungsmittel auf Arylbromide, -iodide oder -trifluormethansulfonate (-triflate), Aroylhalogenide, Arylsulfonylhalogenide und Aryldiazoniumsalze beschränkt. In allen Fällen ist zur Neutralisierung der während der Reaktion gebildeten Säure eine stöchiometrische Menge Base erforderlich. Eine entsprechende Menge an Halogenid-Salz wird als Abfallprodukt gebildet.

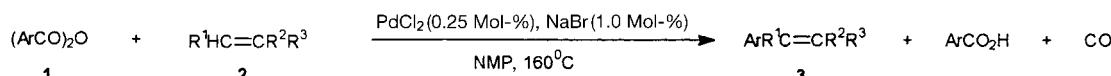
Die Entwicklung eines stabilen Palladiumkatalysators auf der Basis eines Palladacyclus ermöglicht die Umsetzung von aktivierten Arylchloriden mit hohen Umsatzzahlen und machte die Heck-Reaktion für die Industrie interessant.<sup>[2]</sup> Jedoch wird auch in dieser Reaktion eine stöchiometrische Menge an Chlorid-Salz als Abfallprodukt gebildet. Somit besteht offensichtlich ein Bedarf an einer günstigen Arylgruppen-Quelle, die in der Heck-Reaktion nicht zur Bildung von Halogenid-Salzen führt.

Dieses Problem wird durch die Verwendung von aromatischen Carbonsäureanhydriden als Arylgruppen-Quelle gelöst.<sup>[3]</sup> So führte 90 min Erhitzen von Benzoesäureanhydrid **1** (Ar = Ph) und *n*-Butylacrylat **2** ( $R^1, R^2 = H$ ,  $R^3 = CO_2Bu$ ) in einer *N*-Methylpyrrolidinon(NMP)-Lösung, die PdCl<sub>2</sub> (0.25 Mol-%) und NaBr (1.0 Mol-%) enthielt, bei 160 °C zur vollständigen Umsetzung von Benzoesäureanhydrid und Bildung von (*E*)-*n*-Butylcinnamat mit 90% Selektivität (Schema 1). Durch Verdampfen des Lösungsmittels, Extraktion von Benzoesäure in heißem Wasser und Reinigung des Rückstandes durch Destillation wurde das Produkt in 77% Ausbeute isoliert (Tabelle 1, Nr. 1). Nebenprodukte der Reaktion sind Benzoesäure und Kohlenmonoxid. CO kann leicht zu CO<sub>2</sub> verbrannt, Benzoesäure wieder in das Anhydrid überführt werden.

Mehrere Palladiumkatalysatorvorstufen können verwendet werden, beispielsweise PdCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>; zur optimalen Wirksamkeit erfordern jedoch alle eine katalytische Menge an Chlorid oder Bromid; Iodid war viel weniger aktiv.<sup>[4]</sup> Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute *y* an **3** vom Natriumhalogenid/Palladium-Verhältnis *x* für die Reaktion von Benzoesäureanhydrid mit *n*-Butylacrylat bei

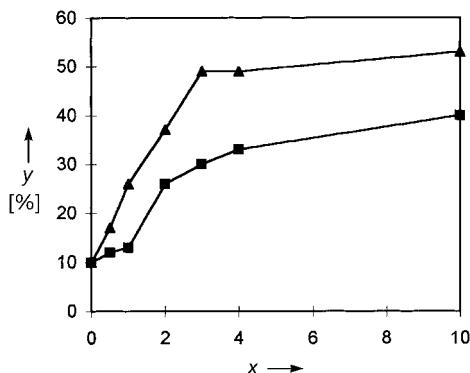
[\*] Dr. M. Stephan, Dr. J. G. de Vries, A. J. J. M. Teunissen, G. K. M. Verzijl  
DSM Research, Department Fine Chemicals  
PO Box 18, NL-6160 MD Geleen (Niederlande)  
Telefax: Int. +46/4767604  
E-mail: j.g.vries-de@research.dsm.nl

[\*\*] Wir danken Dr. Paul L. Alsters für anregende Diskussionen.

Schema 1. Heck-Reaktion von Olefinen **2** mit aromatischen Carbonsäureanhydriden **1**. Ar, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> siehe Tabelle 1.Tabelle 1. Palladium-katalysierte Arylierung von Olefinen **2** mit aromatischen Carbonsäureanhydriden **1**.<sup>[a]</sup>

Nr.	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	t [min]	Umsatz von <b>1</b> [%]	Ausbeute an <b>3</b> [%] (GC-Ausbeute [%])
1.	Ph	H	H	CO <sub>2</sub> Bu	90	100	77 (90)
2.	Ph	H	H	nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	90	85	60 (95)
3.	Ph	H	H	Ph	120	90	76 (85) <sup>[g]</sup>
4.	Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		H	120	100	54 (85)
5.	Ph	Oc-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	120	80	<i>a</i> (25)
6. <sup>[b]</sup>	Ph	H	H	CN	180	90	60 ( <i>E/Z</i> = 75/20)
7.	Ph	H	Me	CO <sub>2</sub> Bu	90	100	62 <sup>[h]</sup>
8. <sup>[c, d]</sup>	Ph	CO <sub>2</sub> Bu	CO <sub>2</sub> Bu	H	180	100	73 ( <i>E/Z</i> = 7/2) (90)
9.	Ph	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO	H	H	90	100	25 ( <i>α/β-E</i> = 20/5) <sup>[i]</sup>
10. <sup>[c]</sup>	<sup>[e]</sup>	H	H	CO <sub>2</sub> Bu	60	100	75 (80)
11.	<sup>[f]</sup>	H	H	CO <sub>2</sub> Bu	90	100	77 (85)

[a] Bedingungen: siehe *Experimentelles*;  $T = 160^\circ\text{C}$ , wenn nicht anders angegeben. [b] Reaktion bei  $140^\circ\text{C}$ . [c] Reaktion bei  $190^\circ\text{C}$ . [d] Maleat. [e] *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. [f] 2-Furyl-. [g] 1,1'-Diphenylethen (11%) wurde ebenfalls gebildet. [h] *n*-Butyl- $\alpha$ -benzylacrylate (10%) wurde ebenfalls gebildet. [i] *N*-Benzoyl-2-pyrrolidinone wurde in 58% Ausbeute ebenfalls isoliert.

Abb. 1. Ausbeute *y* an **3** in Abhängigkeit vom Natriumhalogenid/Palladium-Verhältnis *x* für die Reaktion von Benzoesäureanhydrid mit *n*-Butylacrylat bei  $155^\circ\text{C}$  nach 1 h. ■ NaCl, ▲ NaBr.

$155^\circ\text{C}$  nach 1 h. Alkalimetallhalogenide sowie Tetraalkylammonium- oder Tetraalkylphosphoniumhalogenide können verwendet werden. Anfangs waren wir uns über die Rolle der Tetraalkylammoniumhalogenid-Verbindung nicht ganz im klaren, da es sich zeigte, daß Tetraalkylammoniumsalze die Bildung riesiger Palladiumcluster, die als Katalysatoren der Heck-Reaktion bekannt sind, bewirken können.<sup>[5, 6]</sup> Die Verwendung von nicht halogenhaltigen Tetraalkylammoniumsalzen führte zu viel langsameren Reaktionen. Diese Ergebnisse sind mit einem Mechanismus in Einklang, der auf einem Halogenid-koordinierten Palladium(0)-Katalysator beruht, wie er von Jeffery<sup>[4]</sup> vorgeschlagen wurde.<sup>[7, 8]</sup> Dieser scheint durchaus gerechtfertigt, da Yamamoto et al. zeigten, daß sich Benzoesäureanhydrid oxidativ an  $[(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Pd}^0]$  addiert und mit diesem Katalysator homogen zu Benzaldehyd und Benzoesäure hydriert werden kann.<sup>[9]</sup> Jedoch konnten wir mit Elektrospray-Massenspektrometrie bisher keine Halogenid-koordinierten Pd<sup>0</sup>-Komplexe nachweisen, was die Möglichkeit offen läßt, daß die Reaktion über Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufen abläuft.<sup>[10]</sup> Phos-

phanliganden sind bei dieser Reaktion nicht erforderlich, was sie für industrielle Anwendungen noch attraktiver macht. Die Verwendung von  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  oder  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  ergab, sogar bei Halogenid-Zusatz, niedrigere Umsätze und Selektivitäten.  $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$  führte in Verbindung mit Halogeniden zu guten Ergebnissen.

Eine große Vielfalt an Olefinen kann unter ähnlichen Bedingungen zwischen  $140$  und  $190^\circ\text{C}$  aryliert werden (Tabelle 1). Olefine mit elektronenziehenden Gruppen ergeben im allgemeinen hohe Ausbeuten der  $\beta$ -arylierten Produkte.<sup>[11]</sup> Sogar Butylmethacrylat wurde mit guter Ausbeute aryliert, allerdings entsteht durch Doppelbindungsisomerisierung des Produkts ein Isomerengemisch.<sup>[12]</sup> Olefine mit endständiger Doppelbindung sind gute Substrate; jedoch verläuft hier die Doppelbindungsisomerisierung sehr schnell, und es bildet sich ein Gemisch von isomeren Olefinen. Bei der relativ hohen Reaktionstemperatur findet dann die Arylierung auch an Positionen im Inneren des Moleküls statt. Dies wurde durch die Hydrierung ( $\text{H}_2$ , Pd/C) des Produktgemisches der Phenyllierung von 1-Decen zu einem Gemisch aller fünf möglichen Phenyldecan-Isomere bestätigt. Cycloocten ergab, abgesehen von etwas Diphenylcycloocten, ein Phenylcycloocten-Gemisch.

Die Arylierung von Olefinen mit elektronenschiebenden Substituenten war weniger erfolgreich. Vinylester reagierten stets unter Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu Styrol und Stilben. Die Reaktion von Cyclohexylvinylether ergab in 25% Ausbeute das Heck-Produkt, bei dem die Phenyllierung ausschließlich in  $\alpha$ -Position stattgefunden hatte.<sup>[11]</sup> *N*-Vinyl-2-pyrrolidinon wurde in 25% Ausbeute zu einem Gemisch von *N*-Styryl-pyrrolidinon-Isomeren ( $\alpha/\beta = 4/1$ ) aryliert; wichtigstes Nebenprodukt war *N*-Benzoyl-2-pyrrolidinon (58%).

Andere aromatische Carbonsäureanhydride reagierten ähnlich. *p*-Methoxybenzoesäureanhydrid benötigte für die vollständige Reaktion mit *n*-Butylacrylat eine etwas höhere

Temperatur (190 °C). Mit Furancarbonsäureanhydrid konnte *n*-Butylacrylat furyliert werden.

Wir haben ein umweltfreundliches Verfahren zur Arylierung von Olefinen entwickelt. Die Produkte dieser Reaktionen können zu Arylalkanen hydriert oder wie beim Wacker-Prozeß zu Alkylarylketonen oxidiert werden. Das Verfahren liefert somit eine „saubere“ Alternative zur Friedel-Crafts-Reaktion.

## Experimentelles<sup>[13]</sup>

Typische Arbeitsvorschrift: Ein 300-mL-Schlenk-Rohr mit Gummiseptum und Magnetrührer wurde mit (PhCO)<sub>2</sub>O (23 g, 100 mmol), PdCl<sub>2</sub> (45 mg, 0.25 mmol) und NaBr (103 mg, 1 mmol) gefüllt. Nach mehrfachem Entgasen im Vakuum und Spülen mit Argon wurden nacheinander *n*Hex<sub>2</sub>O (10 mmol) als interner Standard, Dibutylmaleat (28.0 mL, 120 mmol) und NMP (100 mL) injiziert. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h auf 190 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch (Säule CP-Sil 8 CB) verfolgt. Durch fraktionierende Destillation (170 °C/3 Torr) des rohen Reaktionsgemisches wurde ein Gemisch aus Dibutylphenylfumarat und Dibutylphenylmaleat (7:2) in 73% Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 24. Juli,  
veränderte Fassung am 11. November 1997 [Z 10728]

**Stichwörter:** Alkene · Arene · Carbonsäureanhydride · C-C-Kupplungen · Homogene Katalyse

- [1] a) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*–390, 345; b) R. F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 833–863; c) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; d) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7; e) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts – Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, Großbritannien, **1995**.
- [2] a) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1847; b) W. A. Herrmann, C. Broßmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357–1364.
- [3] Über die Rhodium-katalysierte Benzoylierung von Styrol mit Benzoesäureanhydrid wurde berichtet von K. Kokubo, M. Miura, M. Nomura, *Organometallics* **1995**, *14*, 4521–4524.
- [4] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113–10130, zit. Lit.
- [5] Halogenide sind keine Voraussetzung für die Bildung von Tetraalkylammoniumsalz-stabilisierten Clustern: M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461–2463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240–2241.
- [6] a) M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257–259; b) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499–4502.
- [7] Die Rolle von Chlorid-koordinierten Phosphanpalladiumkomplexen in oxidativen Additionsreaktionen wurde diskutiert: a) C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375–8384; b) C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *ibid.* **1993**, *115*, 9531–9541.
- [8] In NMP-Lösungen bei Raumtemperatur beobachteten wir die Reduktion von PdCl<sub>2</sub> zu Pd-Mohr. Dies könnte auf Amin-Verunreinigungen im Lösungsmittel zurückzuführen sein.
- [9] K. Nagayama, F. Kawata, M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 367–368.
- [10] Indem wir dem Reaktionsgemisch bei 160 °C Proben entnahmen und diese direkt in das Massenspektrometer (Finnigan Navigator) injizierten, fanden wir Hinweise auf folgende anionische Komplexe: [PdCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (oder wahrscheinlicher das verbrückte Dimer [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2–</sup>, ein Addukt von [PdCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup> und Benzoesäure sowie [Cl<sub>3</sub>Pd(CO)]<sup>–</sup>).
- [11] Für eine Diskussion über die Faktoren, die das stereochemische und regiochemische Ergebnis der Heck-Reaktionen beeinflussen, siehe

Lit.<sup>[1b, c]</sup> sowie: a) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 209–216; b) C.-M. Andersson, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 235–239.

- [12] M. Beller, T. H. Riermeier, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6535–6538.
- [13] Die Verwendung von nur 0.1 Mol-% PdCl<sub>2</sub> und 0.4 Mol-% Halogenid ist ebenfalls möglich, ohne die Ausbeute zu verringern; die Reaktionszeiten steigen auf 3–5 h.

## Synthesen von mikroporösen Übergangsmetallociden mit difunktionellen Templaten\*\*

Tao Sun und Jackie Y. Ying\*

Poröse anorganische Materialien sind eingehend untersucht worden, die Mechanismen, nach denen sich ihre Strukturen bilden, sind allerdings noch immer von großem Interesse. Verbindungen mit großen spezifischen Oberflächen und engen Porengrößenverteilungen sind als sehr aktive und/oder selektive Katalysatoren nützlich.<sup>[1]</sup> Anorganische und organische Kationen wurden bereits häufig bei Synthesen mikroporöser zeolithartiger Strukturen verwendet, man weiß aber nur recht wenig über ihre Wirkungsweise, was auch an sich teilweise widersprechenden experimentellen Ergebnissen liegt.<sup>[2]</sup> Zur Herstellung mesoporöser Strukturen ist dagegen in den letzten fünf Jahren mit den M41S-Silikaten von Mobil<sup>[3]</sup> eine recht allgemein verwendbare Synthesemethode entwickelt worden. Durch aufeinander abgestimmte Wechselwirkungen zwischen den Ladungen der hydrophilen Kopfgruppe von Tensidmolekülen und den Ladungen anorganischer Baueinheiten ordnen sich diese sowie die Tensidmoleküle durch Selbstorganisation zu supramolekularen Verbänden mit großer Fernordnung.<sup>[4]</sup> Durch Calcinieren oder Waschen mit organischen Lösungsmitteln werden die Tensidmoleküle anschließend entfernt. Dabei entsteht ein mesoporöses Silicat mit geordneter Porenstruktur.

Vor kurzem wurde ein ligandunterstützter Templatmechanismus entwickelt, der es ermöglicht, geeignete Wechselwirkungen zwischen der anorganischen Baueinheit und dem Templat einzustellen. Weiterhin wird damit sichergestellt, daß die micellaren Selbstorganisationen vor der Hydrolyse der anorganischen Vorstufe ablaufen.<sup>[5]</sup> Antonelli und Ying<sup>[5, 6]</sup> stellten auf diese Weise viele TMS1 genannte Übergangsmetallocide mit hexagonal angeordneten Mesoporen her. Bei der Synthese von Nb-TMS1, einem Nioboxid-Analogon des mesoporösen hexagonalen MCM-41-Silikates, wurde beispielweise zunächst eine kovalente Bindung zwischen der als Vorstufe verwendeten Niobethoxid-Baueinheit und einem als Templat fungierenden Amin hergestellt.<sup>[5]</sup> Nach dem

[\*] Prof. J. Y. Ying, T. Sun

Department of Chemical Engineering  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Telefax: Int. + 617/258-5766

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Packard Foundation, der Dreyfus Foundation und der National Science Foundation (CTS-9257223, DMR-9400334) gefördert. Herrn D. M. Antonelli danken wir für hilfreiche Diskussionen und Herrn Z. Zhang sowie M. Frongillo (MIT CMSE) für das Aufnehmen der TEM-Bilder.