

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^[13]

Typische Arbeitsvorschrift: Ein 300-mL-Schlenk-Rohr mit Gummiseptum und Magnetrührer wurde mit (PhCO)₂O (23 g, 100 mmol), PdCl₂ (45 mg, 0.25 mmol) und NaBr (103 mg, 1 mmol) gefüllt. Nach mehrfachem Entgasen im Vakuum und Spülen mit Argon wurden nacheinander *n*-Hex₂O (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 PdCl₂ zu Pd-Mohr. Dies könnte auf Amin-Verunreinigungen im Lösungsmittel zurückzuführen sein.
- [9] K. Nagayama, F. Kawataka, M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 367–368.
- [10] Indem wir dem Reaktionsgemisch bei 160 °C Proben entnehmen und diese direkt in das Massenspektrometer (Finnigan Navigator) injizierten, fanden wir Hinweise auf folgende anionische Komplexe: [PdCl₃][–] (oder wahrscheinlicher das verbrückte Dimer [Pd₂Cl₆]^{2–}, ein Addukt von [PdCl₃][–] und Benzoesäure sowie [Cl₃Pd(CO)][–].
- [11] Für eine Diskussion über die Faktoren, die das stereochemische und regiochemische Ergebnis der Heck-Reaktionen beeinflussen, siehe

Lit.^[1b,c] 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-% PdCl₂ und 0.4 Mol-% Halogenid ist ebenfalls möglich, ohne die Ausbeute zu verringern; die Reaktionszeiten steigen auf 3–5 h.

Synthesen von mikroporösen Übergangsmetalloxiden 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.^[1] 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.^[2] Zur Herstellung mesoporöser Strukturen ist dagegen in den letzten fünf Jahren mit den M41S-Silicaten von Mobil^[3] 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.^[4] 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 micellare Selbstorganisation vor der Hydrolyse der anorganischen Vorstufe ablaufen.^[5] Antonelli und Ying^[5,6] stellten auf diese Weise viele TMS1 genannte Übergangsmetalloxide mit hexagonal angeordneten Mesoporen her. Bei der Synthese von Nb-TMS1, einem Nioboxid-Analogon des mesoporösen hexagonalen MCM-41-Silicates, wurde beispielsweise zunächst eine kovalente Bindung zwischen der als Vorstufe verwendeten Niobethoxid-Baueinheit und einem als Templat fungierenden Amin hergestellt.^[5] 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.

Entfernen des Templats durch Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln oder durch Calcinieren erhielt man ein Produkt mit enger Porengrößenverteilung sowie großer spezifischer Oberfläche. Durch Variieren des molaren Verhältnisses zwischen der metallhaltigen Vorstufe und dem Templat wurden neuartige mesostrukturierte Übergangsmetalloxide mit einer hexagonalen $P63/mmc$ -Phase (TMS2) und mit einer lamellaren Phase (TMS4) erhalten.^[5b] Beim Verlängern der Aminkette bildete sich eine neue, kubische $Pm3n$ -Phase (TMS3).^[5b] Mit der neuen Methode lassen sich Molekularsiebe, die aus gemischten Metalloxiden bestehen, einfach und chemisch sehr flexibel herstellen. Auch die Produktzusammensetzung und die Produkthomogenität sind kontrollierbar. Weiterhin sind Porengrößen im Bereich zwischen 20 und 100 Å maßgeschneidert zugänglich. Diese Vorzüge eröffnen hervorragende Möglichkeiten für Synthesen von Molekularsieben, die neuartige Anwendungsmöglichkeiten als Katalysatoren sowie als Gasadsorbentien finden könnten.

Die hexagonal gepackten mesoporösen Strukturen sowohl von MCM-41 als auch von TMS1 entstanden nach einem Templatmechanismus, bei dem sich die anorganischen Baueinheiten um Supramoleküle aus oberflächenaktiven Molekülen anordnen.^[3–7] Tensidmoleküle enthalten eine hydrophile Kopfgruppe und einen hydrophoben Schwanz. Unter geeigneten Bedingungen bilden sie Micellen, die sich zu Stäben anordnen. Der Micellenquerschnitt bestimmt den Porendurchmesser und kann über die Kettenlänge des Alkylrestes variiert werden (üblicherweise enthalten die Ketten 12 bis 20 C-Atome). Bisher wurden nur Materialien mit Porengrößen von mehr als 20 Å nach diesem Templatmechanismus hergestellt. Zur Herstellung von mikroporösen Metalloxiden haben Maier et al. ein Sol-Gel-Verfahren entwickelt. Sie erhielten auf diese Weise amorphe gemischte Oxide auf Silicatbasis mit engen Porengrößenverteilungen und spezifischen Oberflächen bis zu 523 m²g^{−1}.^[8] Ziel unserer Untersuchungen ist es, mikroporöse Strukturen systematisch nach einem Verfahren zu synthetisieren, in dem die Micellenabmessungen durch Selbstorganisationen kontrolliert eingestellt werden können. Wir berichten hier über ein neuartiges Herstellungsverfahren für mikroporöse Übergangsmetalloxide. Dabei wird in den Schwanz des Templatmoleküls eine zweite hydrophile funktionelle Gruppe eingeführt.

Bei einer typischen Synthese wurde zur Herstellung des Niob-Diamin-Komplexes zu einer Ethanollösung von 1,12-Diaminododecan Niobethoxid gegeben. Der Komplex wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck in einer wäßrigen Lösung hydrolysiert und anschließend bei Temperaturen zwischen 96 und 190 °C vier bis fünf Tage hydrothermal umgesetzt. Die hellbraunen Feststoffe wurden dann isoliert, gewaschen und zur Vervollständigung der Kondensationen des Nioboxidgerüsts bei 190 °C 24 Stunden getrocknet. Die Diaminmoleküle wurden durch Waschen mit einer sauren Alkohollösung bei Temperaturen zwischen 25 und 80 °C aus dem Feststoff entfernt, wobei die genaue Temperatur vom pH-Wert der Lösung und der Dauer des Waschvorganges abhing. Den porösen Feststoff bezeichnen wir als Nb-TMS6. Ein Beleg für die Mikroporosität von Nb-TMS6 ist die Form der Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsisotherme, die eine Typ-1-Isotherme ist (Abb. 1). Nb-TMS6-

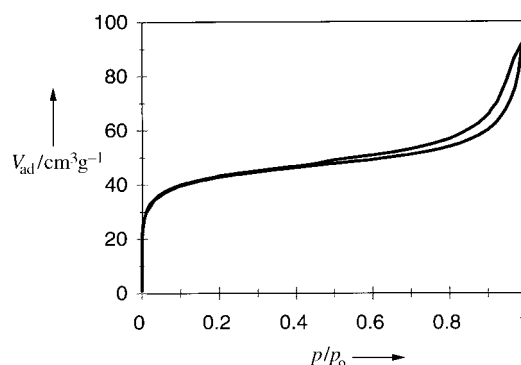


Abb. 1. N₂-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von mikroporösem Nb-TMS6 (synthetisiert mit einem Nb:1,12-Diaminododecan-Molverhältnis von 1:0,5, $T = 180^\circ\text{C}$). V_{ad} = adsorbiertes Volumen, p/p_0 = relativer Druck. Die Isothermen wurden mit einem Gasadsorptionsanalysegerät vom Typ Micromeritics-2010 aufgenommen.

Proben wiesen typische BET-Oberflächen von 150 m²g^{−1} oder mehr auf. Die Größe der Oberfläche hängt von den beim Entfernen des Diamins verwendeten Bedingungen ab. TEM-Aufnahmen bestätigten, daß Nb-TMS6 mikroporös ist (Abb. 2; diese Probe wurde mit Diaminododecan syn-



Abb. 2. TEM-Aufnahme von Nb-TMS6 (nicht calciniert, Synthesebedingungen siehe Legende zu Abb. 1). Diese Aufnahme wurde mit einem JEOL-002B-Transmissionselektronenmikroskop (200 kV Beschleunigungsspannung) gemacht.

thetisiert). Im Unterschied zu Nb-TMS1 und Nb-TMS3, in denen die Mesoporen langreichweitig hexagonal bzw. kubisch gepackt sind, sind die Mikroporen in Nb-TMS6 recht ungeordnet, und es liegen keine kristallähnlichen Phasen vor.

Das Röntgendiffraktogramm von Nb-TMS6, synthetisiert mit Diaminododecan (Abb. 3), enthält einen ausgeprägten 100-Reflex mit einem d -Wert von 18,4 Å und schwache Reflexe mit d -Werten von 9,95 sowie 6,04 Å. Der $d_{(100)}$ -Wert von Nb-TMS6 ist mit 18,4 Å wesentlich kleiner als der von Nb-TMS1 (28,0 Å), das mit Dodecylamin als Templat hergestellt wurde.^[5b] Dies bestätigt die Annahme, daß sich die Diamine nach einem völlig anderen Mechanismus selbstorganisieren als die Monoamine und daß deshalb mit den Diaminen wesentlich feinere Poren entstehen, die nach dem Auswaschen der Tensidmoleküle aus dem anorganischen Gerüst zugänglich sind. Genauen Untersuchungen der Diffraktogramme bei hohen Beugungswinkeln zufolge sind einige schwache Reflexe vorhanden, die auf kleine Verun-

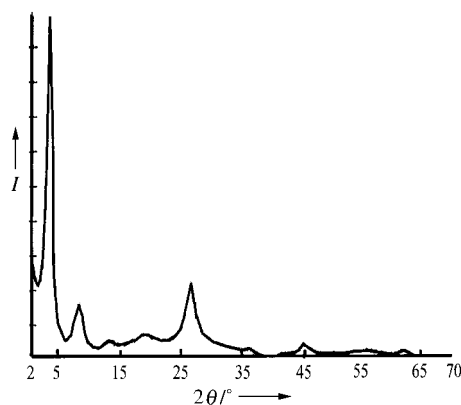


Abb. 3. Röntgendiffraktogramm von Nb-TMS6 (nicht calciniert, Nb:1,12-Diaminododecan-Molverhältnis = 1:0.5) nach viertägigem Altern bei 180 °C. Röntgendiffraktogramme wurden an einem Siemens-D5000- θ - θ -Diffraktometer mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) aufgenommen (I = nicht normierte Intensität).

reinigungen mit einer dichten, Nioboxid enthaltenden Phase zurückzuführen sind.

Außer Diaminododecan verwendeten wir auch kürzere Diamine als Template, um noch feinere mikroporöse Strukturen zu erhalten. Abbildung 4 zeigt, wie sich der $d_{(100)}$ -Wert

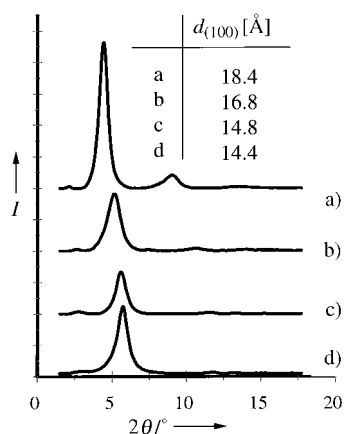


Abb. 4. Röntgendiffraktogramme von Nb-TMS6-Proben (nicht calciniert), die mit a) 1,12-Diaminododecan, b) 1,10-Diaminododecan, c) 1,8-Diaminooctan und d) 1,7-Diaminoheptan als Template hergestellt wurden. Das Nb:Diamin-Molverhältnis betrug 1:0.5, die Reaktionstemperatur 180 °C (I = nicht normierte Intensität).

mit abnehmender Kettenlänge von zwölf zu sieben C-Atomen von 18.4 zu 14.4 Å verschiebt. Sowohl die Intensität des 100-Reflexes als auch die Auflösung der Reflexe höherer Ordnung waren höher, wenn die Proben mit längeren Diaminmolekülen hergestellt worden waren. Proben, die mit kürzeren Diaminen hergestellt wurden, waren weniger stark geordnet, was möglicherweise auf die relativ geringere Hydrophobie der kürzeren Alkylketten zurückzuführen ist. Obwohl keine gut geordneten Poren vorliegen, lassen sich mit dieser Synthesemethode systematisch Molekularsiebe aus Übergangsmetalloxiden mit neuartigen mikroporösen Strukturen und hohen spezifischen Oberflächen gezielt herstellen.

Die Template-Moleküle ließen sich nicht durch Calcinieren oder unter Hochvakuum aus dem Gerüst entfernen, ohne

daß die Struktur zerstört wurde. Thermogravimetrischen Analysen zufolge tritt das Diamin bei 325 °C aus, und der Gewichtsverlust beträgt 21 %. Die zum Entfernen der Diamine nötige Temperatur ist bei Nb-TMS6 wesentlich höher als bei MCM-41 Materialien.^[3] Dies deutet auf starke Wechselwirkungen zwischen Nioboxid und Template hin. Wird das Template jedoch mit sauren Alkohollösungen ausgewaschen, so bleiben die mikroporösen Strukturen der Materialien erhalten. Ebenso verändern sich die Porenanordnungen röntgenographischen Untersuchungen zufolge bis 400 °C nicht. Kovalent an das Nioboxidgerüst gebunden ist das Diamin nur bei relativ hohen pH-Werten. Synthesen bei pH-Werten unterhalb von 5 lieferten amorphe Materialien. Dies liegt daran, daß die Kopfgruppen des Templates unter solchen Bedingungen als Ammoniumionen vorliegen und in dieser Form keine Elektronen in leere d-Orbitale von Niobzentren abgeben. Entsprechend entstehen keine ausgeprägten chemischen Wechselwirkungen.

Erstmals konnte gezeigt werden, daß langkettige Diamine zum Aufbau von mikroporösen Oxiden eingesetzt werden können. Der vorgestellte Syntheseweg steht im Gegensatz zur herkömmlichen Templatesynthese von mesoporösen Phasen mit Micellen aus Tensidmolekülen und unterscheidet sich ebenfalls von der typischen Herstellung zeolithartiger Strukturen bei denen einzelne Moleküle als Template fungieren. Unsere Synthese wurde dadurch ermöglicht, daß die Hydrophilie der Template-Moleküle durch Einführen einer zweiten funktionellen Gruppe in die Alkylkette speziell eingestellt werden konnte. Ebenso wie bei Nb-TMS1-Synthesen^[5] haben wir zur Herstellung von Nb-TMS6 die Aminogruppe als funktionelle Gruppe ausgewählt, weil eine starke Bindung zwischen Stickstoff- und Niobzentren erwartet wurde. Wegen dieser Eigenschaft sollte es möglich sein, die Proben bis zur vollständigen Kondensation des Nioboxidgerüsts bei hohen Temperaturen mit den Template-Molekülen als Platzhaltern altern zu lassen. Speziell bei Nb-TMS6 war aus der Tatsache, daß die Bildung der N-Nb-Bindung stark bevorzugt sein sollte, als weitere günstige Auswirkung erwartet worden, daß die Selbstorganisationen zwischen den beiden funktionellen Gruppen der Diamine und der Niob-Alkoxidvorstufe erleichtert sein sollten. Bei gleicher Alkylkettenlänge erhält man im Vergleich zu Monoaminen unter Verwendung von Diaminen kleinere Micellen, und mit diesen kleineren supramolekularen Templates konnte erfolgreich ein neuartiges Übergangsmetalloxid-Molekularsieb erhalten werden. Bei der Verwendung von Monoamintemplates sind nur mesoporöse Strukturen erhältlich. Unsere Methode ermöglicht eine Fein Anpassung der Porengröße auch unterhalb von 20 Å, indem die Kettenlänge eines difunktionellen Moleküls variiert wird. Nach dieser Methode können nicht nur mikroporöse Nioboxide, sondern auch Tantal- und Titanoxide synthetisiert werden. Demzufolge können jetzt die Porengrößen flexibler eingestellt, und das anorganische Material kann gezielt gewählt werden, d. h., daß Synthesen dieser Art viel flexibler durchführbar sind, was interessante Perspektiven eröffnet.

Eingegangen am 13. Januar,
veränderte Fassung am 5. November 1997 [Z 9987]

Stichwörter: Micellen • Mikroporosität • Molekularsiebe • Niob • Templatsynthesen

-
- [1] a) I. E. Maxwell, *Adv. Catal.* **1982**, 31, 1–76; b) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1735–1753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1673–1691; c) W. F. Hölderich, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 631–726.
- [2] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756–768.
- [3] 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) J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1816–1821.
- [4] a) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299–1303; b) 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, 317–321; c) Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147–1160.
- [5] a) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426–430; b) D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126–3136.
- [6] a) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874–881; b) *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202–2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014–2017; c) M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostr. Mater.* **1997**, 9, 165–168; d) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, 1, 523–529.
- [7] a) C.-Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17–26; b) C.-Y. Chen, S. L. Burkette, H. X. Li, M. E. Davis, *ibid.* **1993**, 2, 27–34.
- [8] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 222–224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 180–182.
-