

gen-Metall-Austausch erzeugten Organolithiumverbindungen zugeschrieben wurden, wirkliche Reaktionen dieser Verbindungen sind und welche eher durch Halogen-at-Komplexe verursacht werden.^[22]

Eingegangen am 22. Oktober 1997 [Z11068]

Stichwörter: at-Komplexe • Carbenoide • Hypervalente Verbindungen • Iod • Metallierungen

- [1] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *71*, 1903–1912.
- [2] H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106–109.
- [3] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1–46.
- [4] J. Villiéras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1520–1532.
- [5] a) H. R. Ward, R. G. Lawler, R. A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 746–748; b) A. R. Lepley, R. L. Landau, *ibid.* **1969**, *91*, 748–749; c) E. C. Ashby, T. N. Pham, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1291–1300.
- [6] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Tetrahedron* **1958**, *3*, 91–93.
- [7] H. J. Reich, N. H. Phillips, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4101–4103.
- [8] a) H. J. Reich, D. P. Green, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3444–3445; b) *ibid.* **1991**, *113*, 1414–1416.
- [9] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449–2451.
- [10] J. Villiéras, *Organomet. Chem. Rev. A.* **1971**, *7*, 81–94.
- [11] Diese Beobachtung wurde 1992 erstmals durch P. Meister in unserem Labor gemacht.
- [12] Für die CAS/MP2-Rechnungen^[16] wurden für Iod die 46 inneren (core) Elektronen durch Pseudopotentiale (effective core potentials, ECP) ersetzt.^[17] Der Valenzbasissatz für Iod ist (8s, 8p, 1d)/[6s, 6p, 1d]. Für Kohlenstoff und Wasserstoff verwendeten wir Basissätze des Typs 6-311++G(d,p).^[18] Die Geometrie der Modellverbindung **8** wurde auf MP2-Niveau unter Verwendung der gleichen Basissätze optimiert. Es folgten CAS/MP2-Rechnungen mit einem aktiven Raum von 45 Konfigurationen. Alle Berechnungen wurden mit Gaussian94 durchgeführt.^[19]
- [13] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 783–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 751–762.
- [14] a) J. Ciosowski, P. Piskorz, M. Schimeczek, G. Boche, *J. Am. Chem. Soc.* eingereicht; b) G. Boche, M. Schimeczek, J. Ciosowski, P. Piskorz, *J. Org. Chem.* eingereicht.
- [15] MP2(full) mit 6-311++G(d)^[18] für C und H; ECP und (4s, 4p, 1d)/[3s, 3p, 1d] für Iod. Die angeführten Ladungen sind AIM-Ladungen: W. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford **1994**.
- [16] J. J. McDouall, K. Peasley, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 183–196.
- [17] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774.
- [18] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [19] Gaussian94 von Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [20] a) W. F. Bailey, J. J. Patricia, T. T. Nurmi, W. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1861–1864; b) A. Schmidt, G. Köbrich, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1253–1258; c) P. Beak, T. J. Musick, C. Liu, T. Cooper, D. J. Gallagher, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7330–7335, zit. Lit.
- [21] Eine solche Möglichkeit wurde ausführlich für den Sulfoxid-Lithium-Austausch diskutiert: P. G. Theobald, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6565–6568.
- [22] Dies könnte auch, wie von A. Maercker vorgeschlagen,^[23] für Reaktionen zutreffen, die einem 1,1-Dilithioalken^[24] zugeschrieben werden.
- [23] A. Maercker, B. Bös, *Main Group Metal Chem.* **1991**, *14*, 67–71.
- [24] J. Barluenga, M. A. Rodriguez, P. J. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5567–5568.

In-situ-XRD-Untersuchung der frühen Stadien von MCM-41-Synthesen in einem Rohrreaktor**

Mika Lindén, Stephan A. Schunk und Ferdi Schüth*

MCM-41, ein mesoporöses Silicat mit hexagonal angeordneten zylindrischen Poren, ist im Bereich der Compositmaterialien sehr interessant, da die Porenendurchmesser zwischen 2 und 10 nm kontrolliert eingestellt werden können,^[1, 2] was durch die Verwendung von Tensiden ermöglicht wird. Normalerweise werden die MCM-41-Synthesen bei Tensidkonzentrationen durchgeführt, bei denen das Tensid nur in Gegenwart von Silicat Mesphasen bildet, was auf eine starke Tensid-Silicat-Wechselwirkung hindeutet. Hier wird erstmals die kontinuierliche Herstellung von MCM-41 in einem Rohrreaktor beschrieben, die gleichzeitig eine In-situ-Untersuchung der Kinetik der Mesphasenbildung durch Röntgendiffraktometrie auf mesoskopischer Längenskala ermöglicht. Diesen Untersuchungen zufolge bildet sich die hexagonale Mesophase innerhalb der ersten drei Minuten der Reaktion, ohne daß vorher Intermediaphasen entstehen. Unterschiedliche Modelle wurden zur Beschreibung des Bildungsmechanismus von MCM-41 entwickelt, etwa von Beck et al.^[2] Ein detaillierteres Mechanismusmodell wurde von Monnier et al. veröffentlicht,^[3] nach dem imtemidiär auch eine lamellare Phase vor der hexagonalen Phase auftreten kann. Es wurden die mehrzähnige Bindung der Silicatoligomere, die bevorzugte Polykondensation der Silicate an der Tensid-Silicat-Grenzfläche und der Ladungsdichteausgleich als Schlüsselfaktoren bei der Bildung von MCM-41 angeführt. Da aber viele Herstellungsmethoden veröffentlicht wurden, könnten einige der betrachteten Reaktionsschritte wegen anderer Synthesebedingungen (z. B. Silicatquelle, Tensidkonzentration, pH-Wert, verwendete Säuren/Basen) verändert sein. Dies ist besonders von Bedeutung, wenn organische Siliciumverbindungen wie Tetraethoxysilan (TEOS) als Silicatquelle verwendet werden. Derartige Reaktanten sind nur begrenzt in wässrigen Phasen löslich, die Bildung einer Öl-Wasser-Emulsion wäre demnach der erste Reaktionsschritt. Wir berichten hier über die Ergebnisse zeitaufgelöster In-situ-XRD-Messungen zur Untersuchung der Kinetik der Bildung der hexagonalen Mesophase an einem derartigen System.

Die betrachtete Reaktion ist viel zu schnell, um genug Meßwerte mit herkömmlichen Meßverfahren aufzunehmen und exakte kinetische Daten erhalten zu können. Daher wurde ein Rohrreaktor gebaut, der mit einer speziell für XRD-Messungen von Lösungen konstruierten Meßzelle verbunden wurde. So wurden die für gute Signal-Rausch-Verhältnisse nötigen

[*] Prof. Dr. F. Schüth, Dr. M. Lindén,^[+] Dipl.-Chem. S. A. Schunk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: (+49) 69-798-29260
E-mail: ferdi@schueth.chemie.uni-frankfurt.de

[+] Ständige Adresse:
Department of Physical Chemistry, Åbo Akademi University
Portanngatan 3–5, SF-20500 Åbo (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union gefördert (Projekt ERB-FMRX-CT96-0084). Die Abkürzung XRD (X-ray diffraction) wird hier für Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet.

Meßzeiten ermöglicht, und die Reaktionszeiten konnten willkürlich gewählt werden. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt. Zwei peristaltische

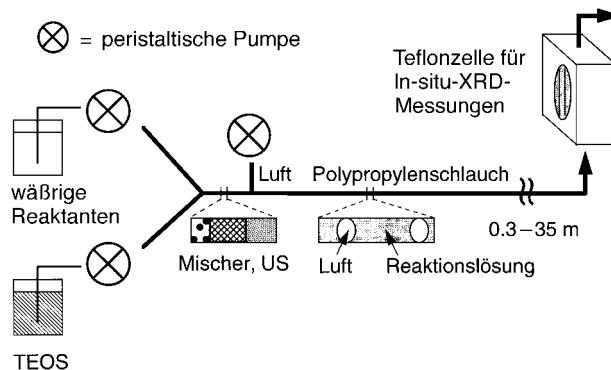


Abb. 1. Schemazeichnung des Versuchsaufbaus. Einzelheiten siehe *Experimentelles*. US = Ultraschallbad.

Pumpen werden zum Einstellen des Verhältnisses zwischen den wässrigen und den hydrophoben Reaktanten verwendet. TEOS wurde mit der wässrigen Lösung gemischt, diese Lösung in einem Ultraschallbad homogenisiert, durch mehrere statische Mixer und schließlich bei konstanter Fließgeschwindigkeit durch ein Rohr ($\varnothing = 4$ mm) geleitet. Die Verweilzeit der Reaktanten beim Mischen betrug 5–10 Sekunden. Nach dem Vermischen wurden Luftblasen zugeführt, so daß jeweils Portionen der Reaktionsmischung von 20 cm Länge im Rohr durch Luftblasen von 3 cm Länge getrennt wurden, um Rückvermischungen im Rohr zu verhindern. Die Verweilzeit im Rohr und damit die Reaktionsdauer wurden durch die Länge des Rohres eingestellt. Zur besseren Durchmischung der Reaktanten wurde der wässrigen Lösung eine geringe Menge an *n*-Butanol zugesetzt (BuOH:Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)=1:4). Um beim Aufnehmen der Diffraktogramme Fehler auszuschließen, die durch Feststoffablagerungen an den Fenstern der Meßzelle entstehen könnten, wurde der Reaktor nach 4–10 min Meßdauer mit destilliertem Wasser gespült und ein Diffraktogramm des Hintergrunds aufgenommen. Diese Hintergrundmessung wurde dann vom eigentlichen Diffraktogramm abgezogen. Das Experiment wurde mehrmals wiederholt, und die gesamte Meßzeit betrug 40 min. Ablagerungen an den Zellfenstern bildeten sich vor allem bei kurzen Verweilzeiten (<2 min), was an noch unumgesetztem TEOS liegt; der Anteil am Meßsignal war jedoch nie größer als 15%. Der Reaktor wurde vor jedem neuen Experiment durch Spülen mit 0.2 M NaOH und viel destilliertem Wasser gereinigt. Die bei unterschiedlichen Reaktionszeiten erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 2 gezeigt. Wie zu erwarten war, konnten keine Reflexe der Tensidlösung zugeordnet werden, da eine isotrope micellare Lösung keine Fernordnung aufweist. Dagegen entstand bei Zugabe von TEOS ein Bragg-Reflex bei kleinen Winkeln, der mit zunehmender Reaktionszeit intensiver wurde, da der Feststoffanteil in der Lösung stieg. Nach nur drei Minuten konnten zwei Reflexe höherer Ordnung aufgelöst und unter der Annahme hexagonaler Symmetrie indiziert werden. Eine lamellare Phase als

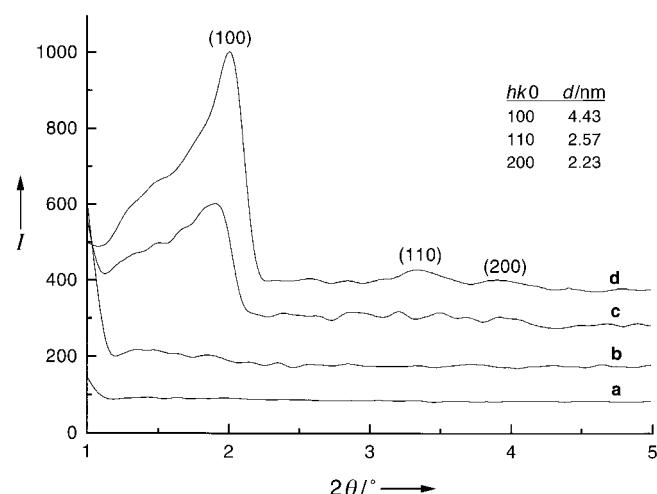


Abb. 2. In-situ-Röntgendiffraktogramme von MCM-41, synthetisiert im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Reaktionsdauern. a) Vor der Zugabe von TEOS sowie nach Reaktionsdauern von b) 15, c) 90 und d) 180 s.

Intermediat konnte nicht nachgewiesen werden. Der nach drei Minuten Reaktionszeit erhaltene Feststoff wurde zur weiteren Charakterisierung sofort filtriert und mit Wasser gewaschen. Durch Trocknen bei 90 °C verringerte sich der bei der In-situ-Messung bestimmte d_{100} -Abstand von 4.43 auf 4.0 nm (Abb 3). Vermutlich war die feuchte Probe nur

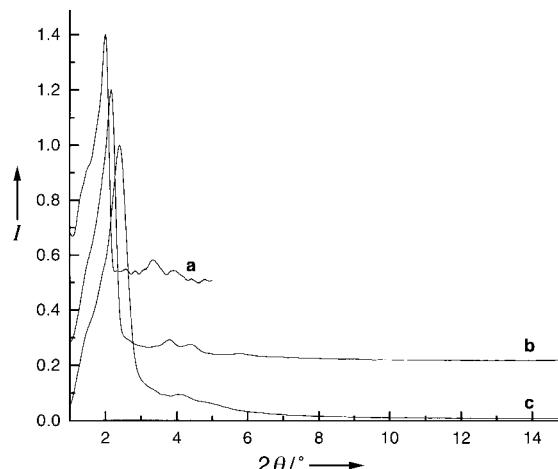


Abb. 3. Röntgendiffraktogramme von MCM-41, synthetisiert im Rohrreaktor. a) In-situ-Messung, Reaktionsdauer 180 s, b) nach 180 s isoliertes und 8 h bei 90 °C getrocknetes Produkt, c) die gleiche Probe wie bei b), aber 6 h calciniert bei 550 °C.

teilweise kondensiert und schrumpfte beim Trocknen, da freies und Hydratwasser aus der Silicat-Tensid-Phase entwich. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen einer kürzlich veröffentlichten Studie, bei der die Bildung von MCM-41 mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, Ex-situ) und ESR-Spektroskopie untersucht wurde.^[4] Der d_{100} -Abstand nahm beim Calciniieren bei 550 °C weiter ab. Die Diffraktogramme der Proben, die nach drei Minuten im Rohrreaktor erhalten und calciniert wurden, waren identisch mit solchen, die in einem offenen Becherglas unter einstündigem Rühren synthetisiert wurden. Deshalb ist anzu-

nehmen, daß im Rohrreaktor die Mesostruktur nach dieser Zeit bereits gebildet, jedoch weniger kondensiert war wie beim Produkt der Becherglassynthese. Bei Zugabe von TEOS sank der pH-Wert von 11.1 auf 10.3, was an HCl-Spuren in der TEOS-Lösung und an der Bildung geladener Hydrolyseprodukte liegt. Bei diesem pH-Wert bilden sich monomere, dimere und oligomere Silicatspezies mit unterschiedlichen Ladungen.^[5] Es ist bekannt, daß entgegengesetzt geladene Polyionen vorzugsweise an den Grenzflächen geladener Tensidverbände adsorbieren.^[6] Da die TEOS-Tropfen vermutlich durch Tensidmoleküle bedeckt sind, ist die Konzentration der Hydrolyseprodukte in der Nähe der Tensid-Wasser-Grenzfläche sehr hoch. Polykondensationen von Silicatspezies, die an den Kopfgruppen der Tensidmoleküle adsorbiert sind, sollten bereits bei diesem pH-Wert stattfinden und schneller sein als in einer ungeordneten Silicatlösung.^[3] Deshalb ist es fast unmöglich zu ergründen, ob bestimmte Moleküle bevorzugt an der micellaren Grenzfläche adsorbiert werden. Die hexagonale Mesophase bildet sich hier höchstwahrscheinlich so schnell wegen der starken kooperativen Adsorption von polyionischen Silicatoligomeren, die eine hexagonale Anordnung des Composites induziert.

Zum Vergleich der Poresysteme wurden N_2 -Sorptionsmessungen bei 77 K mit den Produkten der Rohrreaktorsynthese (im folgenden MCM-41t genannt) und der Becherglassynthese (MCM-41b) durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme beider Proben waren identisch. In beiden Fällen wurde eine vollständig reversible, für MCM-41-Materialien typische Typ-IV-Isotherme erhalten (Abb. 4). Das adsorbierte

Isothermenart zur Verfügung stehen, die Poredurchmesser können jedoch auf 2–3 nm geschätzt werden.

Erstmals konnte MCM-41 in einem Rohrreaktor kontinuierlich und unter In-situ-XRD-Charakterisierung zur Verfolgung der Bildungskinetik der hexagonalen Tensid-Silikat-Mesophase synthetisiert werden. Die hexagonale Phase bildete sich bereits nach drei Minuten. Der beschriebene Versuchsaufbau mit Rohrreaktor und In-situ-XRD-Zelle, der zur Untersuchung schneller Prozesse mit „langsamen“ analytischen Methoden entwickelt wurde, könnte durchaus auch in anderen Bereichen Anwendung finden. Daneben könnten andere Meßzellen, etwa für UV/Vis- oder Raman-Untersuchungen, mit nur wenigen Einschränkungen in Abhängigkeit vom betrachteten System eingesetzt werden. Das vorgestellte Konzept könnte somit von allgemeinem Nutzen sein.

Experimentelles

Die gewichtsbezogene Zusammensetzung der Reaktionsmischung war: $H_2O:NH_3(25\text{ Gew.} \%):CTAB:1\text{-Butanol:TEOS} = 400:40:8:2:31$. Alle Experimente wurden bei $30 \pm 2^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Zwei peristaltische Pumpen (Ismatec-MCP) wurden zur Kontrolle der Flüsse der wäßrigen und organischen Lösungen im Rohrreaktor verwendet. Das Rohr bestand aus Polypropylen mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Der rostfreie Edelstahlmixer (Sulzer, Schweiz) bestand aus fünf Mischelementen des Typs SMXS-DN-6 und befand sich in einem Ultraschallbad. Die XRD-Meßzelle wurde bei uns angefertigt und bestand aus einem Teflongehäuse und Polyetheretherketon(PEEK)-Fenstern (Goodfellow, 0.025 mm). Die Probendicke zwischen den Polymerfolien betrug 3 mm. Da das System nicht auf die Synthese größerer Produktmengen optimiert worden war, mußte es nach maximal 15 min gereinigt werden. Ein STOE-STADIP-Transmissions-Röntgenpulverdiffraktometer mit positionssensitivem Detektor (PSD) wurde für die XRD-Messungen verwendet. Bei den In-situ-Experimenten wurde zwischen 0 und 6° (20°) gemessen. N_2 -Sorptionsmessungen wurden mit einer ASAP-2010-Sorptionsanlage (Micromeritics) durchgeführt.

Eingegangen am 8. Juli 1997 [Z 10650]

Stichwörter: Composite • Mesoporöse Materialien • Mesophasen • Röntgenpulverdiffraktometrie • Silicate

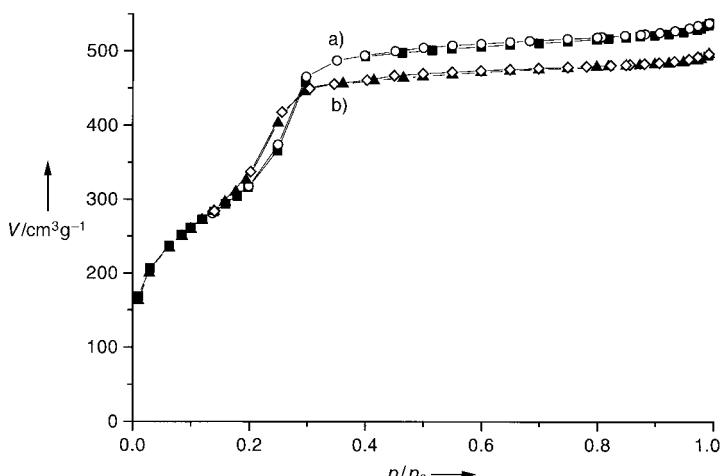


Abb. 4. N_2 -Sorptionsisothermen von MCM-41, synthetisiert a) als größerer Ansatz in einem Becherglas nach einer Reaktionsdauer von 60 min sowie b) im Rohrreaktor und isoliert nach 180 s.

Volumen nahm zunächst bei kleinen relativen Drücken linear und dann wegen der sekundären Mikroporenfüllung innerhalb der Mesoporen zwischen $p/p_0 = 0.20–0.28$ für MCM-41t und $0.22–0.29$ für MCM-41b nichtlinear und stark zu. Die Verschiebung des steilen Anstiegs in der Sorptionsisotherme von MCM-41t im Vergleich zu der von MCM-41b lässt vermuten, daß MCM-41t einen etwas kleineren Poredurchmesser aufweist. Die Berechnung der Poredurchmesser ist schwierig, da bisher keine geeigneten Algorithmen für diese

- [1] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710; 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, 10843.
- [2] 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.
- [3] A. Monnier, F. Schüth, Q. Hou, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- [4] J. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7087.
- [5] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, CA, **1990**.
- [6] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1991**.