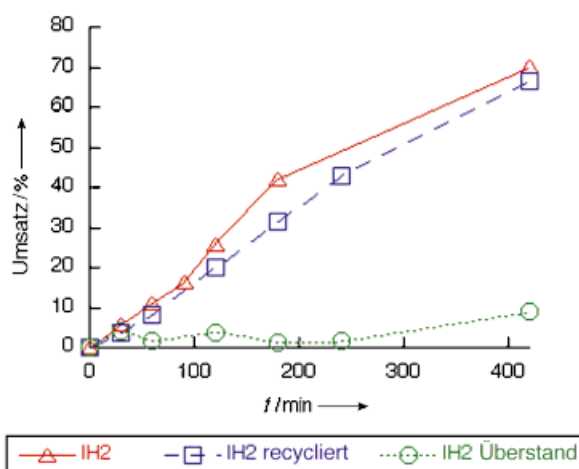
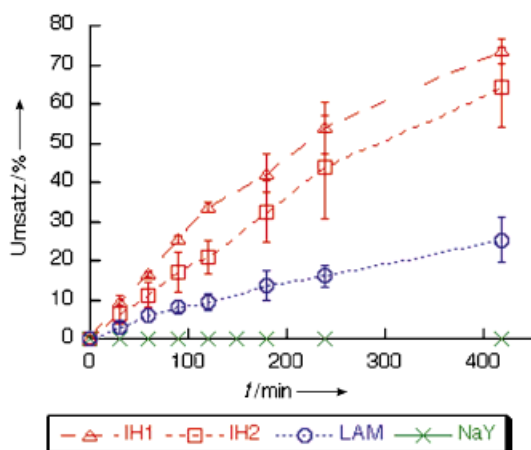
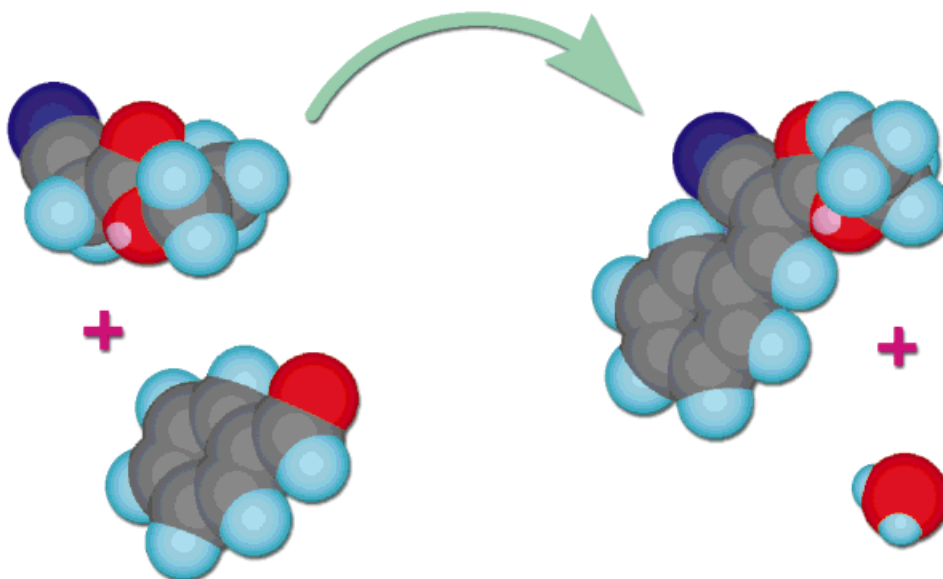
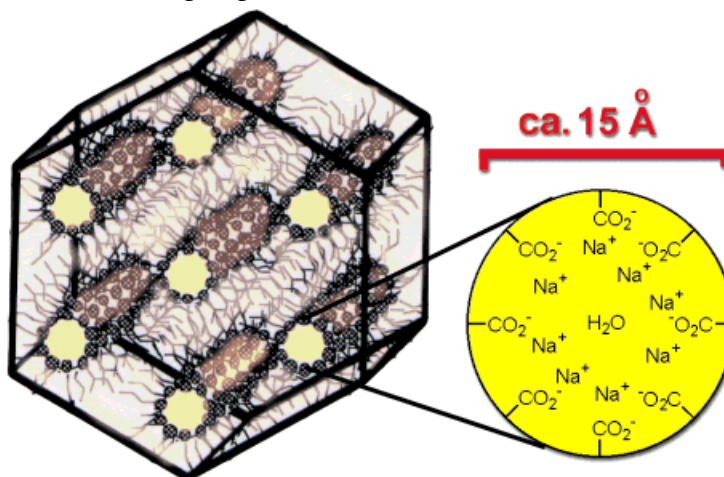


# Organische Zeolithe?

Nanostrukturen aus quervernetzten Anordnungen lyotroper Flüssigkristalle können durch Polymerisation stabilisiert werden; sie können als basische Heterogenkatalysatoren dienen. Das katalytische Zentrum in diesen Anordnungen ist sehr gut zugänglich. Die Materialien behalten ihre Ordnung unter Reaktionsbedingungen bei und können wiederverwertet werden.

Mehr dazu auf  
den folgenden Seiten



## Heterogene Katalyse mit quervernetzten Anordnungen lyotroper Flüssigkristalle: organische Analoga von Zeolithen und mesoporösen Molekularsieben\*\*

Seth A. Miller, Esther Kim, David H. Gray und Douglas L. Gin\*

Die Strukturen von Katalysatoren im Ångström- und Nanometerbereich können drastische Einflüsse auf Reaktivität, Selektivität und Wirksamkeit haben. Bei Zeolithen wurden durch Katalysatordesign im Nanometerbereich beachtliche Erfolge erzielt (Abbildung 1 a).<sup>[1]</sup> Zeolithe sind sehr

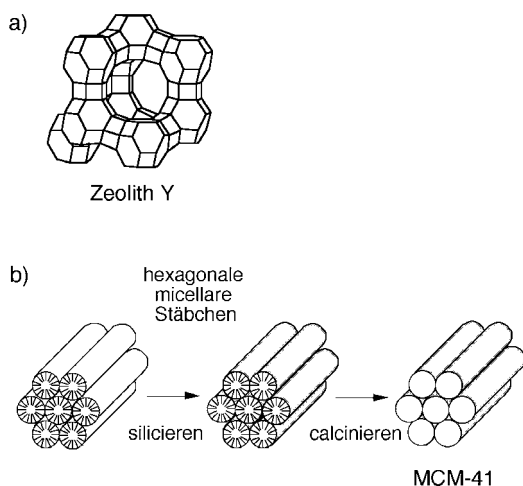


Abbildung 1. Nanoporöse anorganische Katalysatoren mit geordneten Strukturen. a) Zeolith Y. b) MCM-41.

reaktiv und gut wiederverwertbar und weisen bemerkenswerte Formselektivitäten sowie Stabilitäten unter extremen Bedingungen auf. Daher werden sie in der Industrie häufig verwendet, etwa beim Cracken von Kohlenwasserstoffen oder zur Oxidation von Methan.<sup>[2]</sup> Bei Zeolithen lassen sich allerdings die Porengrößen und -strukturen nicht auf einfache Weise zur Modifizierung der Reaktivität verändern. Darum wurden beträchtliche Anstrengungen zur Entwicklung von Materialien unternommen, deren Strukturen, Reaktivitäten und Selektivitäten denen der Zeolithe ähnlich sind und die leichter gezielt verändert werden können. So ist den mesoporösen Molekularsieben viel Aufmerksamkeit zuteil geworden; dies sind durch Templatsynthesen hergestellte Silicate, deren Mesoporen zwischen 20 und 100 Å individuell eingestellt werden können (Abbildung 1 b).<sup>[3]</sup> Sie wurden hinsichtlich neuartiger Reaktivitäten untersucht, wegen ihrer

fehlenden Stabilität in wässrigen Systemen sowie ihrer geringen Reaktivität konnten sie bisher aber nicht für industrielle Katalyseverfahren verwendet werden.<sup>[4]</sup>

Organische Analoga von Zeolithen sind mit dem Ziel hergestellt worden, gut kontrollierbare organische Synthesen zur Einstellung der Reaktivitäten, Verarbeitbarkeiten und Strukturen der erhaltenen Materialien zu nutzen. So wurden durch nichtkovalente Kräfte zusammengehaltene, kristalline, organische Superkäfige hergestellt, die hochporös sind und eine Reihe von Gastmolekülen aufnehmen können.<sup>[5]</sup> Diese Systeme erwiesen sich typischerweise aber als nicht stabil, wenn die Solvens- oder die Gastmoleküle entfernt wurden. Quervernetzte, invertierte Mikroemulsionen konnten erfolgreich als heterogene organische Katalysatoren für Reaktionen wie Phosphathydrolysen verwendet werden.<sup>[6]</sup> Auch diesen Systemen fehlt aber die für viele Katalyseanwendungen nötige Selektivität und Aktivität.

Wir berichten hier über neuartige, katalytisch aktive, nanoporöse organische Materialien, die aus quervernetzten lyotropen Flüssigkristallen (*lyotropic liquid crystals, LLCs*) bestehen. Diese Feststoffe weisen regelmäßige Kanalstrukturen auf, die denen mesoporöser Molekularsiebe ähneln, aber viel höhere intrinsische Reaktivitäten aufweisen. Der Größenausschluss durch die Mesoporen und die größere Basizität resultieren aus der Anordnung der die Kanalwände bildenden funktionellen Gruppe im Nanometermaßstab. Die Aktivität der Materialien hängt von den Kanalstrukturen ab. Diese Materialien sind effiziente basische Heterogenkatalysatoren für die Knoevenagel-Kondensation.

Lyotrope Flüssigkristalle bestehen aus Molekülen mit einer polaren Kopfgruppe und einem Kohlenwasserstoffrest. Mischt man derartige Verbindungen mit Wasser, bilden sie eine zweite Phase und organisieren sich als Kugeln, geordnete Zylinder, miteinander verknüpfte Kanäle oder Lamellen.<sup>[7]</sup> Wir haben das LLC-Monomer **1**<sup>[8]</sup> verwendet, das sich je nach zugesetzter Wassermenge zu einer lamellaren oder invertierten hexagonalen Struktur anordnet.<sup>[9]</sup> Im Fall einer invertierten hexagonalen Struktur packen sich die Carboxylatgruppen und deren Gegenionen dicht um ausgedehnte Kanäle aus Wasser mit 10–15 Å Durchmesser, wobei eine dicht gepackte Anordnung von Ionen entsteht, die von einem kontinuierlichen organischen Medium umgeben sind (Abbildung 2).<sup>[10]</sup> Das Monomer **1** enthält eine polymerisierbare Styrylgruppe, und nach Zugabe von Divinylbenzol (12 Gew.-%) kann **1** unter photochemischer Anregung zu einem „steifen“ kovalenten Polymernetzwerk vernetzt werden, das im Nanometermaßstab die Anordnung der ursprünglichen LLC-Phase aufweist.<sup>[8]</sup>

Quervernetztes **1** war ursprünglich als potentieller basischer Heterogenkatalysator untersucht worden, da die wässrigen Kanäle mit schwach basischen Carboxylatgruppen ausgekleidet sind ( $pK_a$  ca. 4.7 in  $H_2O$ ). Eine Basizitätserhöhung könnte durch die dichte Packung dieser geladenen Gruppen in den nanometergroßen Poren hervorgerufen werden. Die Knoevenagel-Kondensation von Ethylcyanacetat mit Benzaldehyd (Schema 1) wurde aus zwei Gründen als erste Testreaktion für basisch katalysierte Reaktionen ausgewählt: 1) Diese Kondensation wird von schwachen Basen katalysiert,<sup>[11]</sup> und die Kinetik der Reaktion kann leicht durch

[\*] Prof. D. L. Gin, Dr. S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Fax: (+1) 510-643-1846  
E-mail: gin@cchem.berkeley.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research (USA, N00014-97-1-0207), dem Petroleum Research Fund (33632-AC5,7) und dem Exxon Education Fund unterstützt. Wir danken Dr. Jacek Klinowski von der Cambridge University für die Überlassung einer Na-MCM-41-Probe und Zeolyst International für eine NaY-Probe. Professor Robert G. Bergman danken wir für hilfreiche Diskussionen.

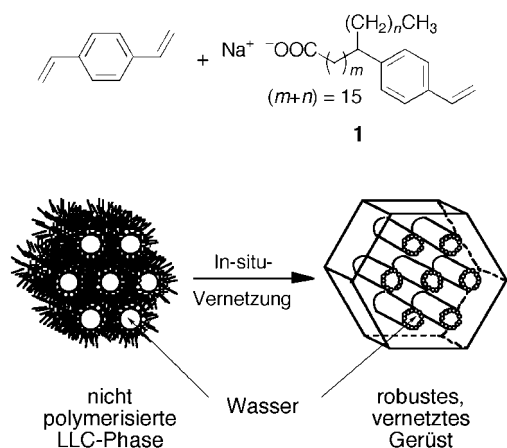
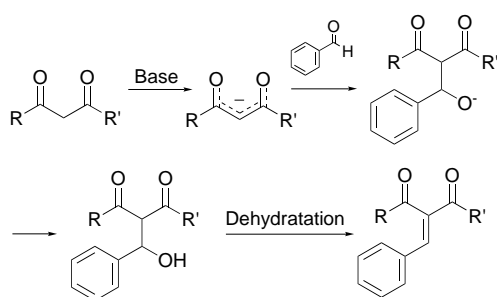


Abbildung 2. Synthese der quervernetzten invertierten hexagonalen LLC-Phase unter Verwendung des Monomers **1** (Mischung aus Regioisomeren).<sup>[8]</sup>



Schema 1. Mechanismus der Knoevenagel-Kondensation nach Hann und Lapworth.<sup>[23]</sup>

Verwenden anderer Reaktanten, Temperaturen oder Solventien verändert werden.<sup>[12]</sup> 2) Die Reaktion wurde bereits unter Verwendung von natriumausgetauschtem Zeolith Y (NaY),<sup>[13]</sup> dem mesoporösen Na-MCM-41<sup>[14]</sup> und dem aminmodifizierten MCM-41<sup>[15]</sup> als Katalysatoren durchgeführt. So sind direkte Vergleiche zwischen diesen anorganischen, nanostrukturierten Katalysatoren und quervernetztem **1** möglich.

Die Stabilität von quervernetztem **1** wurde überprüft, bevor Kinetikexperimente durchgeführt wurden. Drei Chargen des quervernetzten **1** wurden hergestellt, die 8 (IH1), 15 (IH2) und 30 Gew.-% (LAM) Wasser enthielten. Röntgenpulverdiagramme dieser quervernetzten Phasen ergaben, daß IH1 sowie IH2 invertiert hexagonal vorliegen und LAM lamellar, wie an den charakteristischen Netzebenenabständen von  $(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{2}, \dots)$  bzw.  $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots)$  deutlich wird.<sup>[8]</sup> Jede quervernetzte Phase wurde mit wasserfreiem THF unter Rückfluß 4 h extrahiert und durch Filtrieren unter Stickstoff isoliert. Der Ordnungsgrad der hexagonalen Materialien (IH1 und IH2) war die Fernordnung betreffend etwas geringer, die Kanalstrukturen scheinen aber im wesentlichen noch intakt vorzuliegen, wie der große Netzebenenabstand von 36,4 Å deutlich macht (Abbildung 3). Dagegen war die LAM-Phase nach der Reinigung weniger gut geordnet, was wahrscheinlich an der enormen Volumenabnahme liegt, die durch das Entfernen des Wassers aus dem Material durch die THF-Extraktion bedingt wird.

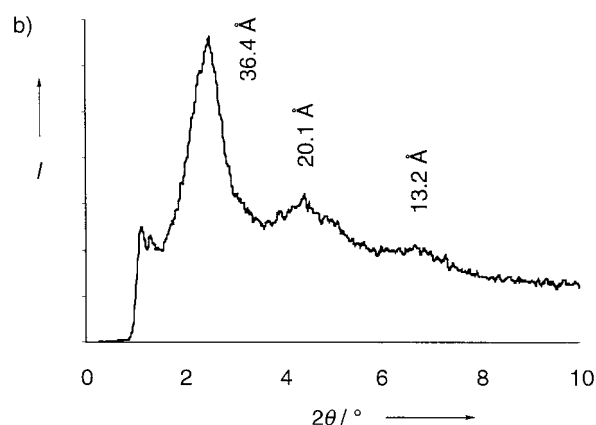
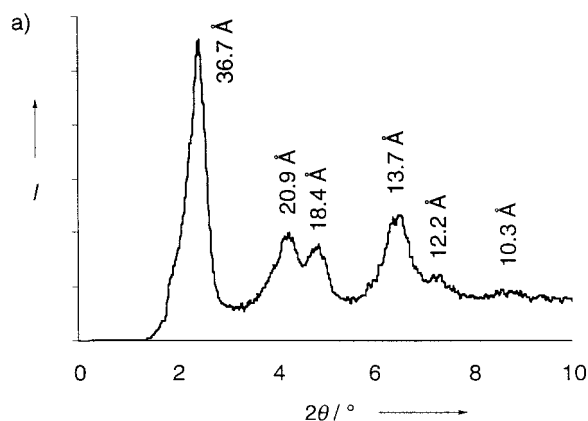


Abbildung 3. Röntgenpulverdiagramme von IH1 vor (a) und nach dem Erhitzen in THF unter Rückfluß (b). Nach dem Erhitzen sind die Reflexe bei größeren  $2\theta$ -Werten nicht mehr unterscheidbar; der Reflex, der den Netzebenenabstand 36,4 Å anzeigt, weist hingegen nach wie vor auf das Vorliegen einer invertierten hexagonalen Phase hin.

IH1, IH2 und LAM wurden als basische Katalysatoren für die Knoevenagel-Kondensation von Ethylcyanacetat mit Benzaldehyd untersucht (Schema 1). Die Reaktion wurde zunächst in Wasser bei Siedetemperatur (100 °C) durchgeführt, ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur und in THF unter Rückfluß (66 °C), wobei jeweils 5 Mol-% Katalysator verwendet wurden. Die Reaktion in Wasser unter Rückfluß war hocheffizient, wobei die Produkte nahezu quantitativ in nur 15 min erhalten wurden. Zum Vergleich: Bei Verwendung von Na-MCM-41 (5 Mol-%) erhielt man unter sonst gleichen Bedingungen in siedendem Wasser 90 % Produkt in 3 h.<sup>[14]</sup>

Die Reaktion war unter diesen Bedingungen für eine detaillierte Analyse der Kinetik unseres Systems zu schnell. Führt man sie in THF durch, ließ sich der Reaktionsverlauf bequem gaschromatographisch verfolgen, und es war möglich, die Reaktivitäten unserer Materialien und der NaY- sowie der Na-MCM-41-Proben zu unterscheiden. Zusätzlich wurde ein zu 2 % quervernetztes Natriumpolyacrylat als Kontrollprobe verwendet, um 1) die intrinsischen Basizitätsunterschiede zwischen Carboxylaten und anionischen Aluminosilicaten zu berücksichtigen sowie 2) um ein amorphes Carboxylatsystem mit einem in Nanoporen geordneten zu vergleichen. Die unten aufgeführten Resultate beziehen sich auf Reaktionen in THF, sofern nicht anders angegeben.

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse der in THF durchgeführten Reaktionen gezeigt. Mit IH1 und IH2 war die Reaktion erster Ordnung (linearer Zusammenhang von  $\ln c$

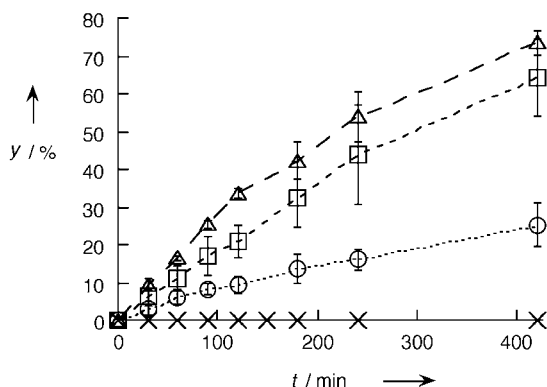


Abbildung 4. Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der Knoevenagel-Kondensationen. Jeder Punkt entspricht dem Mittelwert aus drei Versuchen (IH1 =  $\Delta$ , IH2 =  $\square$ , LAM =  $\circ$ , NaY = X;  $y$  = Umsatz). Na-MCM-41 und quervernetztes Natriumpolyacrylat zeigen dieselben Kinetiken wie NaY.

und  $t$ ), wobei die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb des statistischen Fehlers gleich sind ( $k = 0.003$ ). Diese Katalysatoren sind beträchtlich aktiver als LAM ( $k = 0.001$ ). Na-MCM-41, NaY sowie quervernetztes Natriumpolyacrylat, das elementaranalytischen Bestimmungen der Natriummenge zufolge gleichviel basische Zentren enthält, sind unter diesen Bedingungen inaktiv. Dagegen weist die mit Natriumoleat als Homogenkatalysator durchgeführte Reaktion bezüglich der Reaktanten eine Kinetik zweiter Ordnung auf (linearer Zusammenhang von  $1/c$  und  $t$ ), was mit einer bimolekularen Elementarreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt in Lösung in Einklang ist. Der Kinetik erster Ordnung bei den LLC-Materialien zufolge könnte die Deprotonierung geschwindigkeitsbestimmend sein, und wahrscheinlich läuft die Reaktion in einem durch Massentransport beschränkten Bereich ab. Veränderungen der Rührgeschwindigkeit führten nicht zu anderen Reaktionsgeschwindigkeiten, und der Einfluß der Teilchengröße auf die Reaktivität konnte nicht präzise bestimmt werden, da die quervernetzten Teilchen im Lauf der Reaktion zu kleineren aufbrachen. Es läßt sich nicht sagen, ob die Reaktivitäten von NaY und Na-MCM-41 wegen unzureichenden Stofftransports oder geringerer intrinsischer Basizität so viel geringer sind, es ist allerdings bekannt, daß diese Materialien diese Reaktion unter schärferen Bedingungen katalysieren.<sup>[13, 14]</sup>

Versuche zur Recyclingung wurden durchgeführt, um zu zeigen, daß die katalytische Aktivität der quervernetzten LLC-Materialien nicht von löslichen Bestandteilen ausgeht, die vom THF aus den Feststoffen ausgewaschen werden könnten. Nach einem ersten Katalyselauf wurde der Überstand in einen frischen Kolben filtriert und mit frischen Reaktanten versetzt. Der im anderen Kolben befindliche Feststoff wurde gewaschen und ebenfalls mit frischen Reaktanten sowie THF versetzt. Der Überstand war wiederholt sehr schwach, aber eindeutig nachweisbar als basischer Katalysator in der Knoevenagel-Reaktion in THF aktiv,

allerdings waren diese Aktivitäten beträchtlich geringer als die der recycelten Feststoffe; deren Aktivitäten waren nicht wesentlich schwächer als die des ersten Laufs (Abbildung 5).

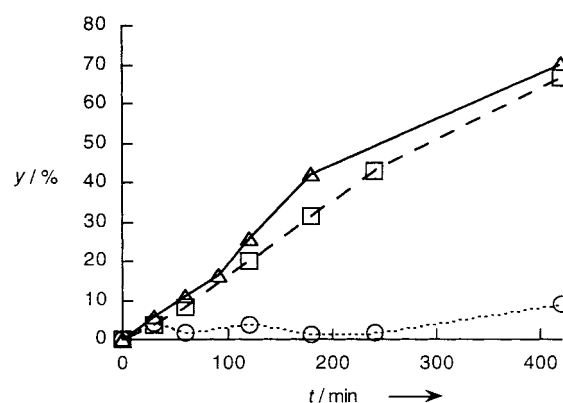


Abbildung 5. Recyclingung von IH2. 1. Lauf: ( $\Delta$ ), 2. Lauf: ( $\square$ ), Überstand des 1. Laufs: ( $\circ$ ).  $y$  = Umsatz.

IH2 wurde auch hinsichtlich seiner Verwendbarkeit als Katalysator zur Kondensation von Ethylcyanacetat und Benzaldehyd in Abwesenheit von Solvens bei Raumtemperatur untersucht, wobei die Katalysatorkonzentration 5 Mol-% betrug. Die Reaktionsmischung wurde 2 h kräftig gerührt, dann wurde die Reaktion durch Extrahieren der organischen Bestandteile mit Diethylether abgebrochen und die Produkte gaschromatographisch analysiert. Unter diesen Bedingungen wurden mit IH2 70 % des Edukts umgesetzt. Untersuchungen von Corma et al. zufolge werden dagegen mit NaY (20 Gew.-%) und Ethylcyanacetat in reinem Benzaldehyd in 2 h bei 140 °C nur 19 % des Edukts umgesetzt.<sup>[13]</sup> Da Natriumoleat sich in einer Mischung aus reinem Benzaldehyd und Ethylcyanacetat bei Raumtemperatur nicht löst, wurde es als nichtporöser Heterogenkatalysator in einem Kontrollversuch verwendet, wobei nach 2 h nur 30 % Umsatz nachweisbar war. Verwendet man NaY oder quervernetztes Natriumpolyacrylat als Heterogenkatalysatoren in diesem solvensfreien System, werden gar keine Produkte erhalten.

Wir deuten diese Ergebnisse wie folgt:

- 1) Basizität: Unterschiede der intrinsischen Basizitäten der aktiven Zentren ( $\text{COO}^-$  einerseits, Alumosilicat-Ionen andererseits) könnten die Fähigkeit eines Systems bestimmen, die Knoevenagel-Kondensation unter bestimmten Bedingungen zu katalysieren.
- 2) Zugänglichkeit: Das untersuchte LLC-System ist stark quervernetzt, was dazu führen könnte, daß einige Spezies die aktiven Zentren nicht erreichen können. Wir gingen davon aus, daß die Carboxylatgruppen im Nanometermaßstab weitestgehend zugänglich sind. Allerdings könnte ein durch die 10–15 Å großen Poren bedingter Größenausschluß dazu führen, daß entweder Reagensmoleküle nicht in die Kanäle wandern oder Produkte diese nicht verlassen können.

Die Basizität und Zugänglichkeit von quervernetztem **1** wurden durch Titration mit Säure bestimmt. Titriert man mit starken Säuren, erhält man die Gesamtmenge basischer Gruppen, die vom Solvens erreicht werden können. Verwen-

det man hingegen schwächere Säuren, erhält man Informationen über die Basenstärke dieser Zentren. Vorangegangene Untersuchungen regulärer, carboxylathaltiger Micellen<sup>[16]</sup> haben ergeben, daß die Basizität im allgemeinen zwischen einer und drei  $pK_a$ -Einheiten ansteigt, was eine Folge der aufgrund der sich zusammenlagernden Carboxylate abnehmenden Dielektrizitätskonstante sowie des zunehmenden Oberflächenpotentials ist. Analoge Untersuchungen an dichtgepackten, an Oberflächen befindlichen Carboxylaten führten zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>[17]</sup> Auswirkungen dieser Art sind von unstrukturierten Polymeren nicht bekannt.<sup>[18]</sup> In unserer Arbeit wurden volumetrische und spektrophotometrische Methoden verwendet, die beide übereinstimmende Resultate ergaben.

Bei den volumetrischen Titrationen wurden wäßrige, zwei Äquivalente Säuren mit variierenden  $pK_a$ -Werten enthaltende Suspensionen der drei Materialien IH1, IH2 und LAM in Wasser gerührt. Nach 2 d wurde ein Aliquot der überstehenden Flüssigkeit entnommen und mit Natriumhydroxidlösung titriert. Auf diese Weise konnte die von den Materialien aufgenommene Säuremenge bestimmt werden. Bei schwächeren Säuren wurde **1** mit Phenol, 3-Nitrophenol oder 4-Nitrophenol (je 1 Äquiv.) in Abwesenheit von Luft gerührt und die auftretenden deprotonierten Verbindungen UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6 gezeigt. Die für diese Titra-

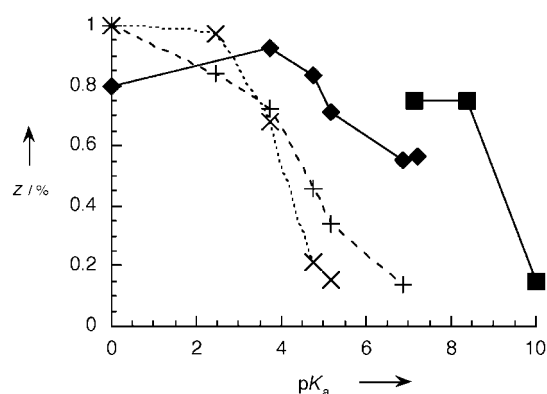


Abbildung 6. Titration der quervernetzten LLC-Phasen und der Kontrollproben in Wasser. IH1 (♦), NaY (+) und quervernetztes Natriumpolyacrylat (x) wurden mit Säuren verschiedener Stärken volumetrisch titriert. Die Lösung von titriertem IH1 wurde auch spektrophotometrisch titriert (■).  $z$  = Menge potentiell protonierter Zentren.

tionen verwendeten Säuren wiesen Stärken auf, die zwischen denen von HCl und Phenol lagen (d. h.  $pK_a$ -Bereich zwischen  $-7$  und  $10$ ). Auch wurden neutrale sowie ionisch vorliegende Säuren ähnlicher Stärke verwendet (z. B. Essigsäure,  $pK_a = 4,7$ , und Pyridinium,  $pK_a = 5,2$ ).

Wie der Abbildung 6 entnommen werden kann, weist Natriumpolyacrylat dieselben Eigenschaften auf wie freies Carboxylat in Lösung. Weiterhin deprotonieren weder quervernetztes Natriumpolyacrylat noch NaY Säuren, deren  $pK_a$ -Werte größer als  $6,8$  sind. Dagegen wurden alle Säuren dieser Serie von IH1, IH2 und LAM deprotoniert. Daraus ergeben sich zwei wichtige Resultate: 1) Ungefähr  $80$ – $90\%$  der Carboxylatgruppen der nanostrukturierten LLC-Materialien

sind der elementaranalytischen Bestimmung der Natriummenge zufolge in Wasser zugänglich. 2) Diese Carboxylatgruppen sind beträchtlich basischer als die der amorphen, carboxylathaltigen Polymere und NaY. Die Deprotonierung von 4-Nitrophenol ( $pK_a = 7$ ), 3-Nitrophenol ( $pK_a = 8$ ) und Phenol ( $pK_a = 10$ ) weist auf eine um etwa fünf Größenordnungen höhere Basizität als die des in Wasser gelösten Carboxylat-Ions hin. Dieser Wert ist drei Größenordnungen größer als der bei Micellensystemen.<sup>[16c]</sup> Derart hohe Basizitäten werden wahrscheinlich durch geringere Stabilitäten der Anionen in der Umgebung der inversen hexagonalen Struktur (geringere Dielektrizitätskonstante<sup>[19]</sup>) bedingt sowie durch einen elektrostatischen Effekt, der dadurch entsteht, daß die Carboxylatgruppen dicht gepackt sind.<sup>[16a]</sup>

Um die wesentlich geringere katalytische Aktivität von LAM im Vergleich mit IH1 und IH2 zu erklären, wurde untersucht, ob LAM wegen seiner anderen Struktur intrinsisch weniger basisch oder schlechter zugänglich ist. Dazu wurden die LLC-Materialien jeweils in Gegenwart von 4-Nitrophenol ( $pK_a = 10,8$  in DMSO)<sup>[20]</sup> 2 h in THF unter Rückfluß erhitzt und die Menge des entstandenen Nitrophenolats spektrophotometrisch bestimmt. Unter diesen Bedingungen deprotonierte IH1  $70\%$  des 4-Nitrophenols, LAM dagegen nur  $30\%$ . Interessant ist, daß unter denselben Bedingungen LAM nur  $37\%$  2,4-Dinitrophenol deprotoniert ( $pK_a = 5,1$  in DMSO).<sup>[20]</sup> 2,4-Dinitrophenol ist ausreichend sauer, um jedwede zugängliche alkylgebundene Carboxylatgruppe zu protonieren ( $pK_a = 11$  in DMSO). In THF scheint LAM also dieselbe Basizität aufzuweisen wie IH1 und IH2, aber weniger zugängliche Carboxylatgruppen. Dies stimmt gut mit den Daten der kinetischen Messungen überein, nach denen das Nichtvorhandensein von etwa der Hälfte der aktiven Zentren die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um etwa den Faktor zwei abnehmen läßt. Dieses Ergebnis stützt auch unser Modell, dem zufolge hohe Ordnungsgrade der Nanostrukturen bei diesen Materialien essentiell für hohe Katalyseaktivitäten sind. Bei der Zugabe von Wasser scheint LAM aufzuquellen, so daß die Zugänglichkeit so groß wird wie bei IH1 und IH2.

Schließlich wurden die einfachen Experimente zur Untersuchung des Größenausschlusses mit den quervernetzten invertierten hexagonalen Phasen durchgeführt, um unabhängig von der Substratreaktivität Hinweise auf die Kanalgrößen zu erhalten. Extrahiertes IH1 wurde in Wasser mit im Überschuß vorhandenen polykationischen Gastmolekülen unterschiedlicher Größen gerührt und die Aufnahme durch die anionische poröse Struktur UV/Vis- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (man bestimme die in der Lösung vorhandene Menge der Gastmoleküle). Es wurden zwei Polykationen ausgewählt, die einen Kationenaustausch durch Chelatisierung fördern könnten. Alcianblau (Pyridinvariante) ist ein recht steifes, tetrakationisches Farbstoffmolekül auf Porphyrinbasis, das in Abhängigkeit von der vorliegenden Konformation einen Durchmesser von etwa  $15$ – $20$  Å hat. Rührt man diese Verbindung (1 Äquiv. bezogen auf Kationengehalt des LLC-Materials) mit IH1, werden  $7\%$  des Farbstoffs in 2 h adsorbiert, und nach 2 d sind es nur  $14\%$ . Dagegen nimmt IH1 in nur 1 d mehr als  $70\%$  Gallamintriethiodid (1,2,3-Tris[2-(triethylammonio)-ethoxy]-benzotrii-

did) auf, ein ähnliches Kation mit einem Durchmesser von  $<10 \text{ \AA}$ . Diese beiden einfachen Experimente bestätigen unsere grobe Schätzung der Durchmesser der Nanokanäle von  $10\text{--}15 \text{ \AA}$ , und es zeigt sich daran auch, daß Größenausschluß eine Methode zur Feineinstellung der katalytischen Aktivität sein könnte. Angesichts der geringen Größen unserer Reaktanten und Produkte ist es unwahrscheinlich, daß irgendeine Art von Größenausschluß die hier vorgestellten Kinetiken der Reaktionen und Titrationen beeinflusst hat. Die für unsere neuartigen, organischen Heterogenkatalysatoren geltenden Prinzipien sind möglicherweise auf andere Reaktionen übertragbar. So konnten wir bereits zeigen, daß die Natriumionen in den Nanokanälen durch viele Übergangsmetall-<sup>[21]</sup> und Lanthanoidionen<sup>[22]</sup> ersetzt werden können. Diese Materialien könnten sich auch als Katalysatoren für andere Reaktionen eignen.

### Experimentelles

Geräte:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AMX-300-FT-Spektrometer (300 MHz) mit  $\text{D}_2\text{O}$  als Solvens aufgenommen. Kleinwinkel-Röntgenbeugungsaufnahmen wurden an einem Inel-CPS-120-Pulverdiffraktometersystem unter Verwendung monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erhalten. UV/Vis-Spektren nahmen wir mit einem Hewlett-Packard-8453-Dioden-Array-Spektrophotometer auf. GC-Analysen wurden unter Verwendung einer Hewlett-Packard-Ultra-2-Säule durchgeführt (25 m Länge,  $0.2 \text{ mm}$  Durchmesser). Die pH-Werte wurden mit einem Accumet-15-pH-Meter gemessen.

Materialien: Stark quervernetzte LLC-Materialien von **1** wurden wie bereits beschrieben hergestellt.<sup>[8]</sup> Die Materialien wurden mit einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen, unter Rückfluß in destilliertem THF erhitzt, durch Filtrieren isoliert und unter  $\text{N}_2$  gelagert. Optima-Wasser wurde von Fisher Scientific bezogen und durch Spülen mit  $\text{N}_2$  entgast. THF, Ethylcyanacetat und Benzaldehyd wurden von Aldrich bezogen, destilliert und vor der Verwendung unter  $\text{N}_2$  gelagert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigungen verwendet.

Katalyseexperimente: Eine Probe eines Katalysators (ca.  $40 \text{ mg}$ ,  $5 \text{ Mol-\%}$  bezogen auf den Natriumgehalt) wurde mit Benzaldehyd ( $155 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $1.5 \text{ mmol}$ ) und Ethylcyanacetat ( $163 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $1.5 \text{ mmol}$ ) in wasserfreiem THF ( $7 \text{ mL}$ ) und in Gegenwart von  $n$ -Dodecan ( $87 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $0.38 \text{ mmol}$ , interner GC-Standard) unter Rückfluß erhitzt. Die Produktbildung wurde durch GC verfolgt (Proben wurden nach  $30, 60, 90, 120, 180, 240$  und  $420 \text{ min}$  entnommen; Temperaturprogramm:  $70 \rightarrow 250^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Reaktionen ohne Lösungsmittel wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, nach  $2 \text{ h}$  abgebrochen und gaschromatographisch analysiert. Reaktionen in Wasser wurden  $15\text{--}30 \text{ min}$  unter Rückfluß erhitzt und dann abgebrochen.

Volumetrische Titrationen: Eine Katalysatorprobe (ca.  $25 \text{ mg}$ ) wurde  $48 \text{ h}$  mit  $0.1 \text{ M}$  Säure ( $1 \text{ mL}$ , etwa  $2 \text{ \AAquiv.}$ ) gerührt. Verwendete Säuren:  $\text{HCl}$ , Cyanessigsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Pyridiniumtosylat, ACES ( $N$ -(2-Acetamido)-2-aminoethansulfonsäure),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Nach dem Umsetzen mit Säure wurden die Suspensionen jeweils zentrifugiert, eine Probe der Lösung entnommen ( $0.5 \text{ mL}$ ) und mit  $0.01505 \text{ M}$  Natronlauge titriert. Die Endpunkte wurden mit einem pH-Meter bestimmt.

Indikatorexperimente: Eine Indikatorlösung wurde zu einigen Milligramm eines Katalysators gegeben und kurz mit Ultraschall behandelt. Bei quantitativen Bestimmungen in Wasser wurden  $10 \text{ mg}$  des Katalysators mit einer Phenollösung ( $1 \text{ \AAquiv.}$  in  $2 \text{ mL}$  Wasser) in etwa  $12 \text{ h}$  in Abwesenheit von Luft gerührt. Die erhaltene Konzentration an Phenolat wurde UV/Vis-spektroskopisch bei  $288 \text{ nm}$  (Phenol),  $390 \text{ nm}$  (3-Nitrophenol),  $400 \text{ nm}$  (4-Nitrophenol) und  $420 \text{ nm}$  (2,4-Dinitrophenol) innerhalb des linearen Bereichs des Beer-Gesetzes bestimmt, der durch eine Eichkurve mit vier Meßpunkten festgelegt wurde. Bei quantitativen Bestimmungen in THF wurde der Katalysator in Abwesenheit von Luft mit Nitrophenol ( $1 \text{ \AAquiv.}$  in  $4 \text{ mL}$  THF)  $2 \text{ h}$  unter Rückfluß erhitzt. Die Konzentration des enthaltenen Phenolats wurde wie geschildert spektroskopisch bestimmt.

Größenausschlußexperimente: Der Katalysator ( $10 \text{ mg}$ ) wurde mit Alcianblau (Pyridinvariante) oder Gallamintriethiodid (je  $1 \text{ \AAquiv.}$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $2 \text{ mL}$ ) in Abwesenheit von Luft  $1 \text{ d}$  gerührt. Dann wurde zentrifugiert und ein Aliquot des Überstands analysiert. Alcianblau wurde quantitativ UV/Vis-spektroskopisch bei  $615 \text{ nm}$  bestimmt. Die Messungen wurden innerhalb des linearen Bereichs des Beer-Gesetzes durchgeführt. Die Konzentrationen an Gallamintriethiodid wurden durch Integrieren der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bestimmt, wobei DMSO als interner Standard verwendet wurde.

Eingegangen am 17. Mai 1999 [Z13430]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3022–3026

**Stichwörter:** Flüssigkristalle • Heterogene Katalyse • Nanostrukturen • Zeolithanaloga

- [1] J. M. Thomas, R. G. Bell, C. R. Catlow, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**, S. 286–387.
- [2] a) G. T. Kokotailo, C. A. Fyfe, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 441–447; b) N. Y. Chen, *Catalysis* (Hrsg.: J. W. Ward) Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 153–163.
- [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, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [4] a) A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840–1852; b) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56–77.
- [5] a) V. A. Russell, C. C. Evans, W. J. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, *276*, 575–579; b) P. Brunet, W. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737–2738.
- [6] F. M. Menger, T. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1263–1264.
- [7] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**.
- [8] D. H. Gray, S. Hu, E. Juang, D. L. Gin, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 731–736.
- [9] Der sehr geringe Wassergehalt in dieser Mischung ist im Einklang mit dem Vorliegen einer inversen Mesophase, und beim Zugeben von Wasser entsteht die erwartete lamellare Struktur. Siehe auch Lit. [8].
- [10] J. M. Seddon, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1031*, 1–69. Basierend auf dem bekannten Wassergehalt, den ungefähren Dichten der Materialien und den röntgenographisch bestimmten Kanal-Kanal-Abständen betragen die berechneten Porendurchmesser von IH1 und IH2 etwa  $10\text{--}15 \text{ \AA}$  und die Wanddicken etwa  $30 \text{ \AA}$ .
- [11] G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204–599.
- [12] a) S. Patai, Y. Israeli, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2020–2024; b) S. Patai, Y. Israeli, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2024–2030; c) S. Patai, J. Zabicky, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2030–2038; d) S. Patai, J. Zabicky, Y. Israeli, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2038–2044.
- [13] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237–248.
- [14] K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1005–1006.
- [15] D. J. McQuarrie, D. B. Jackson, *Chem. Commun.* **1997**, 1781–1782.
- [16] a) M. S. Fernandez, P. Fromherz, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1755–1761; b) F. Greiser, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5580–5593; c) O. A. El Seoud, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1989**, *30*, 1–30.
- [17] a) S. R. Holmers-Farley, R. H. Reamey, T. J. McCarthy, J. Deutch, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1985**, *1*, 725–740; b) S. R. Holmers-Farley, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1988**, *4*, 921–927; c) J. Wang, L. M. Frostman, M. D. Ward, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5224–5228.
- [18] J. E. Frommer, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5227–534.
- [19] V. Ramesh, H.-S. Chien, M. M. Labes, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5937–5940.
- [20] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [21] D. H. Gray, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1827–1832.
- [22] H. Deng, D. L. Gin, R. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3522–2523.
- [23] A. C. O. Hann, A. Lapworth, *J. Chem. Soc.* **1904**, 85, 46–56.