

## Mesoporöse magnetische Materialien auf Seltenerdioxidbasis\*\*

Mitsunori Yada,\* Hirohumi Kitamura, Akira Ichinose, Masato Machida und Tsuyoshi Kijima

Seit der Entdeckung der mesoporösen Siliciumdioxide MCM-41<sup>[1]</sup> und FSM-16<sup>[2]</sup>, die aus ihren oberflächenaktiven Mesokomposita abgeleitet wurden, hat sich die Aufmerksamkeit zunehmend auf die Synthese mesoporöser Materialien nach der Templatmethode gerichtet. Mesostrukturierte Siliciumdioxide mit oberflächenmodifizierten Mesoporen haben große innere Oberflächen und eine schmale Porengrößenverteilung und sind effektive Katalysatoren und Molekularsiebe.<sup>[3]</sup> Mesoporöse Übergangsmetallocide sind nicht nur als Katalysatoren und Molekularsiebe vielversprechend, sondern auch als hochfunktionelle Materialien, deren geordnete anorganische Gerüste formspezifisch und/oder durch Quanteneffekte charakterisiert sind. Antonelli et al.<sup>[4]</sup> sowie Sun et al.<sup>[5]</sup> synthetisierten verschiedene mikro- und mesoporöse Übergangsmetallocide wie Niob- und Tantaloxide durch die ligandenunterstützte Flüssigkristall-Templatmethode mit neutralen primären Aminen. In Schichten<sup>[6]</sup> und hexagonal<sup>[7]</sup> mesostrukturierte Titanoxide haben sich als photokatalytisch aktiv erwiesen.

Seltenerdoxide und gemischte Oxide sind als Materialien mit lumineszierenden, katalytischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften, die sich aus ihren 4f-Elektronen ergeben, von Nutzen. Seltenerdgranate können wegen ihrer kleinen magnetischen Domänen mit Up- oder Down-Spins als Bubble-Memory-Materialien eingesetzt werden. Wenn solche Seltenerdoxide als mesoporöse Feststoffe erhältlich wären, wären sie als Adsorbentien oder Trennmittel mit einer Kombination von Form- oder Größenselektivität und magnetischen Eigenschaften interessant. Sie könnten auch als Wirkstoffe mit elektrischer, magnetischer oder optischer Funktionalität dienen. Wir haben über die Synthese einer Reihe mesostrukturierten Metallocide berichtet und gezeigt, daß die homogene Füllung mit Harnstoff für die Synthese von Aluminium-, Gallium- und Yttrium-Dodecylsulfat-Mesophasen, in denen geschichtete und hexagonale Strukturen durch Template von Alkylsulfat-Anordnungen erzeugt werden, gut geeignet ist.<sup>[8-13]</sup> Die hexagonale Yttrium-Mesophase wurde durch Anionenaustausch der oberflächenaktiven Verbindung (Detergens) mit Acetat-Ionen in ein mesoporöses Material mit einer spezifischen Oberfläche von  $545 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  umgewandelt, die Aluminium- und Gallium-Analoga kollabierten jedoch bei der Entfernung der Detergentien.<sup>[13]</sup> Die Einführung von Yttrium-Spezies in das anorganische Gerüst der Al- und Ga-Mesphasen ergab aber hochgeordnete meso-

poröse Al-Y- bzw. Ga-Y-Mischoxide mit spezifischen Oberflächen von 798 bzw.  $714 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[14, 15]</sup> Wir berichten hier über die erste Synthese von mesoporösen Seltenerdoxiden und über ihre anomalen magnetischen Eigenschaften.

Das Röntgenbeugungs-(XRD)-Muster der festen Erbium-Mesophase, die nach einer Reaktionszeit von 3 h isoliert wurde (siehe *Experimentelles*), zeigte drei verschiedene Beugungspeaks bei  $2\theta = 2.2, 4.4$  und  $6.7^\circ$  (Abbildung 1 a). Die Peaks können den (001)-, (002)- und (003)-Reflexen einer geschichteten Phase mit einem Schichtabstand von 4.0 nm zugeordnet werden. Der beobachtete Schichtabstand kann mit der Annahme, daß die Dodecylsulfat-Moleküle als Doppelschicht zwischen den anorganischen Erbium-Schichten angeordnet sind, erklärt werden. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen der Transmissionselektronenmikroskopie (Abbildung 2 a),

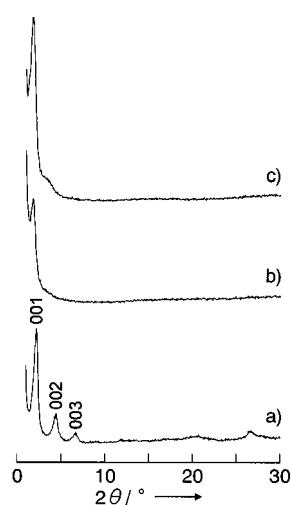


Abbildung 1. XRD-Muster von direkt erhaltenen (a, b) und acetatbehandelten Proben (c) mesostrukturierten Erbiumoxiden, die nach Reaktionszeiten von 3 (a) und 10 h (b, c) isoliert wurden.

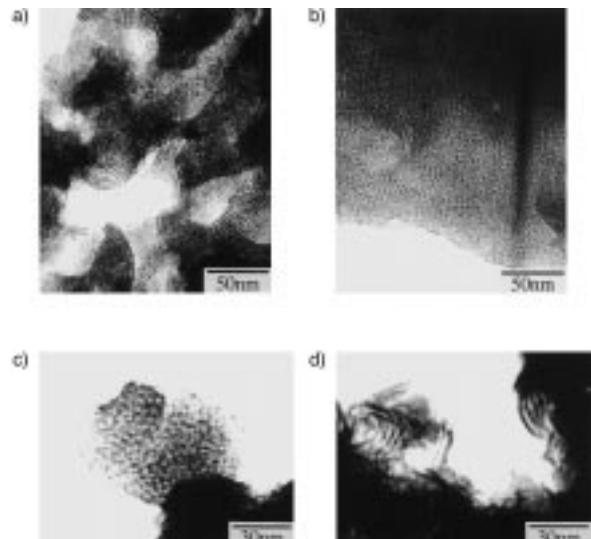


Abbildung 2. TEM-Bilder von direkt erhaltenen (a, b) und acetatbehandelten (c, d) mesostrukturierten Erbiumoxiden, die nach Reaktionszeiten von 3 (a), 10 (b, d) und 20 h (c) isoliert wurden.

durch die Streifen einer Schichtstruktur sichtbar gemacht wurden, und der Rasterelektronenmikroskopie, die die Bildung von Lamellenpartikeln anzeigt. Die gekrümmten Streifen und konzentrischen Muster sind in Einklang mit der Gegenwart von geschichteten Seltenerd-Mesphasen. Diese spezifischen Muster sind denen ähnlich, die für Yttriumoxid/Detergens-<sup>[13]</sup> und Aluminiumphosphat/Detergens-Systeme<sup>[16]</sup> beobachtet wurden, aber vollkommen verschieden

[\*] M. Yada, H. Kitamura, A. Ichinose, M. Machida, T. Kijima  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Miyazaki University  
Miyazaki, 889-2192 (Japan)  
Fax: (+81) 985-58-2876  
E-mail: t0g108u@cc.miyazaki-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium zur Förderung junger Wissenschaftler des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt.

von der einfachen, in gerader Richtung ausgedehnten Schichtstruktur der meisten geschichteten mesostrukturierten Feststoffe, etwa der Siliciumdioxid/Detergents-[17] und Zirconiumdioxid/Detergents-Systeme.[18]

Im Unterschied zur Schicht-Mesophase, die anfangs gebildet wird, zeigte die Erbium-Mesophase, die nach einer Reaktionszeit von 10 h erhalten wurde, ein XRD-Muster mit einem Hauptpeak bei  $2\theta = 1.8^\circ$  und einer schwachen breiten Bande bei  $2\theta = 2-4^\circ$  (Abbildung 1b). Der Abstand  $d$ , der durch den Beugungspeak mit dem kleinsten Winkel gegeben ist, stieg von 4.0 nm für die anfangs gebildete Schicht-Mesophase auf 4.9 nm für die nach längeren Reaktionszeiten gebildete Mesophase. Das XRD-Muster des Produktes nach 10 h kann nicht mit Sicherheit der hexagonalen oder kubischen Struktur zugeordnet werden. Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung dieser Mesophase ergab eine hexagonale Anordnung von Kanälen, aber weniger geordnet (Abbildung 2b) als die von MCM-41-Siliciumdioxid<sup>[1]</sup> und Al- und Ga-Mesophasen,<sup>[8, 12]</sup> und dazu ein Streifenbild, das auf die Bildung einer Röhren- anstelle einer kubischen Struktur hinweist. Das Auftreten der weniger geordneten Struktur kann durch die Umwandlung der Mesophase von einer gewellten oder konzentrischen Schichtstruktur in eine hexagonale Struktur, die stark von dem unter Spannung stehenden anorganischen Gerüst moduliert wird, erklärt werden. Der Beugungspeak bei  $d = 4.9$  nm kann sehr wahrscheinlich dem (100)-Reflex einer modulierten hexagonalen Struktur mit einem Elementarzellen-Parameter  $a = 5.6$  nm zugeordnet werden. Dies ist mit der bei  $2\delta = 2-4^\circ$  beobachteten breiten Bande konsistent, die für nicht aufgelöste (110)- und (200)-Reflexe erwartet wird.

Für Ho-, Tm-, Yb- und Lu-Mesophasen wurden nach einer Reaktionszeit von 10 h Röntgenbeugungsmuster beobachtet, die auf eine ähnliche modulierte hexagonale Struktur hinwiesen. All diese XRD-Muster sind auch dem einer hexagonalen Yttrium-Mesophase ähnlich.<sup>[13]</sup> Die Tb- und Dy-Mesophasen, die nach 10 h erhalten wurden, zeigten ebenfalls einen XRD-Peak bei nahezu demselben Winkel ( $2\delta \approx 1.8^\circ$ ), und die Gd-Mesophasen wurden von einer Schichtstruktur ( $t = 10$  h) in eine modulierte hexagonale Form umgewandelt ( $t = 20$  h). Diese drei Mesophasen zeigten einen relativ schwachen (100)-Peak sowie einige Peaks, die der hexagonalen Struktur nicht zugeordnet werden konnten. Die XRD-Daten deuten auch auf die Umwandlung der Eu-Mesophase

von einer Schichtstruktur (10 h) in eine Mischung aus geschichteten und hexagonalen Formen hin (20 h). Diese weniger kristallinen Formen waren instabil. Sie wurden nach 30 h im Falle von Eu in das Oxiddicarbonat-Hydrat und im Falle von Gd, Tb und Dy in amorphe oder unbekannte Phasen umgewandelt. Das ist ein deutlicher Unterschied zu den Erbium- und Yttrium-Systemen, bei denen die hexagonale Struktur mindestens 40 h aufrechterhalten wird. Aus den XRD-Mustern wurde anhand des Beugungspeaks mit kleinstem Winkel ein Abstand  $d$  von 4.7–5.3 nm für die hexagonalen Gd-Lu-Mesophasen erhalten (Tabelle 1). Die durch Röntgen-Mikroanalyse (XMA) bestimmten Molverhältnisse des Detergents zum Seltenerdmetall lagen für die stabilen und metastabilen hexagonalen Mesophasen im Bereich 0.24–0.45. Die IR-Spektren der Mesophasen enthielten eine breite Bande im Bereich 1300–1700 cm<sup>-1</sup>, die  $\text{CO}_3^{2-}$  zugeordnet werden kann, sowie einige Peaks, die Dodecylsulfat zugeordnet werden können; die Mesophasen sind somit aus Seltenerdoxid, -hydroxid, -carbonat und -dodecylsulfat-Spezies zusammengesetzt. Die La-, Ce-, Pr-, Nd- und Sm-Systeme ergaben alle als Hauptphase nach 10 h Schicht-Mesophasen mit einem Schichtabstand von 3.6 nm. Diese Schicht-Mesophasen wurden nach 30 h in ein Gemisch aus  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PrCO}_3\text{OH}$ ,  $\text{NdCO}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{Sm}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und verbleibender Schichtphase umgewandelt. Im Falle von La bestand das Produkt auch noch nach 30 h vorwiegend aus der Schicht-Mesophase und nur zum Teil aus  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Diese Schichtphasen sind stärker kristallin als die Er- und Y-Schicht-Mesophasen. Als typisches Beispiel sind die XRD-Muster der Nd-Feststoffe, die aus den Reaktionen nach 10 und 30 h isoliert wurden, in Abbildung 3 dargestellt.

Dieser Übergang von der Schicht- zur hexagonalen Struktur kann mit einer Konensation zwischen den Schich-

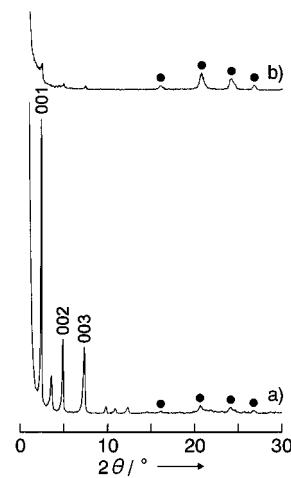


Abbildung 3. XRD-Muster von Neodymoxiden, die nach Reaktionszeiten von 10 (a) und 30 h (b) isoliert wurden.

●:  $\text{NdCO}_3\text{OH}$

Tabelle 1. Charakterisierung der direkt erhaltenen und acetatbehandelten mesostrukturierten Seltenerdoxide.

Ele- ment	Z	direkt erhalten		$d_{\text{max}} [\text{nm}]^{\text{[a]}}$	anionenausgetauscht			relative magnetische Suszeptibilität	rel. $\mu_{\text{eff}}^2$ <sup>[c]</sup>
		$d_{\text{max}} [\text{nm}]^{\text{[a]}}$	D/M [ $\text{mol mol}^{-1}$ ]		spezifische Ober- fläche [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	magnetische Suszeptibilität [ $10^{-4} \text{emu g}^{-1}$ ]			
Gd	64	4.9	0.24	4.9	287	0.55	0.33	0.54	
Tb	65	5.0	0.39	5.1	348	1.56	0.93	0.83	
Dy	66	5.3	0.43	5.1	253	1.66	1.00	1.00	
Ho	67	4.9	0.45	5.1	316	1.62	0.97	1.00	
Er	68	4.9	0.44	4.9	280	1.23	0.73	0.85	
Tm	69	4.9	0.37	4.9	335	0.86	0.52	0.50	
Yb	70	4.9	0.32	4.9	283	0.66	0.40	0.18	
Lu	71	4.7	0.32	4.7	257	0	0	0	

[a] Der Abstand  $d$  wurde aus dem Beugungspeak mit dem kleinsten Winkel ermittelt. [b] D/M = [Detergens]/[Seltenerdmetall]. [c]  $\mu_{\text{eff}}$  ist das theoretische magnetische Moment des freien dreiwertigen Kations.

ten und nachfolgender molekularer Umlagerung des Detergents erklärt werden. Der pH-Anstieg durch die Zersetzung des Harnstoffs würde eine Kondensation zwischen den Schichten und Quervernetzung zwischen benachbarten Seltenerdoxidhydroxid-Schichtclustern bewirken. Dies wiederum würde dazu führen, daß die Detergents-Moleküle teilweise freigesetzt werden und sich zu einer stabileren, stabähnlichen Anordnung umlagern. Die Seltenerdmetallionen mit kleinem Ionenradius (Y, Ho bis Lu) ergeben durch strukturelle Umwandlung einer Schicht-Mesophase eine modulierte hexagonale Mesophase als stabilste Phase, während die Kationen mit mittlerem (Eu bis Dy) und großem Radius (La bis Sm) anfangs eine Schichtphase bilden, die schließlich mit bzw. ohne intermediären Übergang von der Schicht- zur hexagonalen Struktur die Umwandlung zu einem Oxidcarbonat oder einer anderen Phase durchmacht. Diese Klassifizierung der Seltenerdmetalle ist der Klassifizierung ihrer Sesquioxide in  $\text{La}_2\text{O}_3$ - (Typ A),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - (Typ B) und  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristallstrukturen (Typ C) analog.<sup>[19, 20]</sup>

Mit den hexagonalen Mesophasen wurde ein Anionenaustausch mit Acetat-Ionen<sup>[21]</sup> durchgeführt, um eingebaute

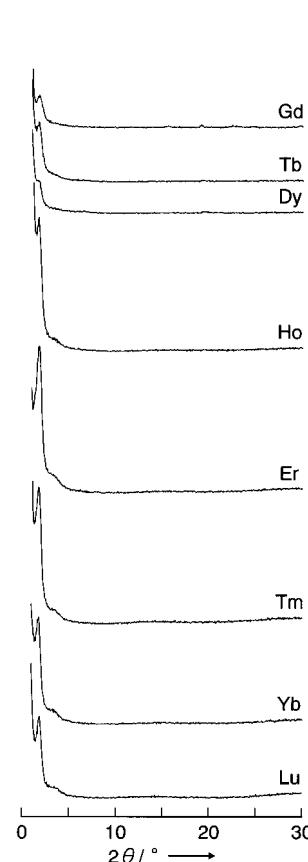


Abbildung 4. XRD-Muster von acetatbehandelten Seltenerdoxiden, die nach Reaktionszeiten von 10 (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) und 20 h (Gd, Tb) isoliert wurden.

Abbildung 4. XRD-Muster von acetatbehandelten Seltenerdoxiden, die nach Reaktionszeiten von 10 (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) und 20 h (Gd, Tb) isoliert wurden. Mit XMA wurden keine schwefelhaltigen Spezies auf den acetatbehandelten Feststoffen gefunden. Diese XRD-, TEM- und XMA-Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Dodecyl-

sulfat-Ionen vollständig gegen Acetat-Ionen ausgetauscht werden und daß die modulierte hexagonale Struktur beibehalten wird. Der Anionenaustausch könnte durch die größere hydrophobe Anziehung zwischen den langkettigen Dodecylsulfat-Ionen und Ethanolmolekülen begünstigt werden.

Die  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisotherme der anionenausgetauschten Erbium-Mesophase läßt zwei unterschiedliche Regionen erkennen (Abbildung 5). Die  $\text{N}_2$ -Adsorption im Bereich

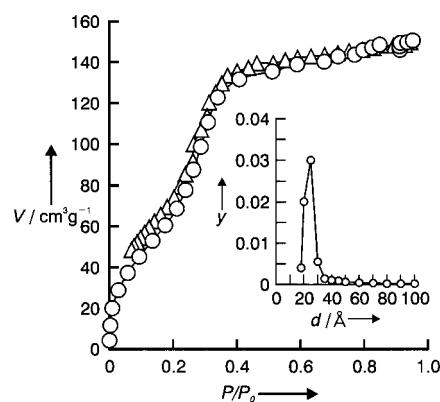


Abbildung 5.  $\text{N}_2$ -Adsorptions- (○) und Desorptionsisothermen (△) sowie Porengrößenverteilung (Einschub) des acetatbehandelten mesostrukturierten Erbiumoxids, das nach einer Reaktionszeit von 10 h isoliert wurde.  $y = \Delta V / \Delta d$  [ $\text{mL g}^{-1} \text{\AA}^{-1}$  (STP)].

$P/P_0 = 0 - 0.2$  entspricht der Monolagenbedeckung der Mesoporen und der Oberfläche der Partikel, wogegen die im Bereich  $P/P_0 = 0.2 - 0.4$  für Kapillarkondensation in Mesoporen charakteristisch ist. Die Desorptionsisotherme zeigte relativ zur Adsorptionsisotherme keine Hysterese, was darauf hinweist, daß zwischen  $\text{N}_2$  und den Mesoporen nur geringe irreversible Wechselwirkung besteht. Mit dem Massenverhältnis  $\text{ErO}_{1.5} \cdot \text{SiO}_2 = 191.3 : 60.1$  entspricht das mesoporöse Erbiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von  $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  einem mesoporösen Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von  $891 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dies entspricht fast den  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MCM-41 oder FSM-16. Eine ähnliche  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisotherme wurde für alle anderen anionenausgetauschten Mesophasen beobachtet. Ihre spezifischen Oberflächen betragen  $253 - 348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabelle 1). Aus den Porengrößenverteilungen (Abbildung 5) wurden effektive Porengrößen von  $2.5 - 3.0 \text{ nm}$  für die anionenausgetauschten Feststoffe erhalten. Auf der Grundlage der XRD-, TEM- und  $\text{N}_2$ -Adsorptions-Daten schließen wir, daß die anionenausgetauschten Produkte poröse Materialien mit hochgeordneten Mesoporen sind.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der geschichteten und modulierten hexagonalen Erbium-Detergents-Mesophasen und des acetatausgetauschten mesoporösen Erbiumoxids lagen bei Raumtemperatur bei  $0.68 \times 10^{-4}$ ,  $1.03 \times 10^{-4}$  bzw.  $1.23 \times 10^{-4} \text{ emug}^{-1}$ . Dies entspricht 35, 53 bzw. 64% des Wertes  $1.94 \times 10^{-4} \text{ emug}^{-1}$  für chemisch reines Erbiumoxid. Das Verhältnis der magnetischen Suszeptibilität der Erbium-

Mesophase zu reinem Erbiumoxid von 0.64 stimmt gut mit dem Gewichtsanteil von  $\text{Er}_2\text{O}_3$  von 0.65 überein, der durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt wurde. Die Verhältnisse der magnetischen Suszeptibilität der geschichteten und hexagonalen Mesphasen relativ zu reinem Erbiumoxid von 0.35 und 0.53 sind geringer als die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Gewichtsanteile von 0.45 bzw. 0.57. Die Molverhältnisse Dodecylsulfat/Er der geschichteten bzw. hexagonalen Mesphasen sind hier 2.11 bzw. 0.44. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die magnetische Suszeptibilität der mesostrukturierten, geschichteten oder modulierten hexagonalen Feststoffe durch die Bindung der Acetationen zu den Seltenerdionen nur wenig beeinflußt wird, aber durch den Einfluß der Sulfatgruppen des eingebauten Detergents erheblich vermindert wird. Die magnetische Suszeptibilität der mesoporösen Materialien auf Seltenerdoxidbasis liegt in der Größenordnung  $10^{-4}$  emug $^{-1}$  und reicht von  $0.55 \times 10^{-4}$  emug $^{-1}$  für Gd bis 0 emug $^{-1}$  für Lu mit einem Maximalwert von  $1.66 \times 10^{-4}$  emug $^{-1}$  bei Dy (Tabelle 1). Die relativen magnetischen Suszeptibilitäten der mesoporösen Feststoffe stimmen auch mit den relativen Werten der Quadrate der theoretischen magnetischen Momente der entsprechenden Seltenerdmetallionen in ihren freien dreiwertigen Zuständen überein (Tabelle 1).<sup>[20]</sup> Diese Tatsachen legen nahe, daß die mesoporösen Oxide paramagnetische Materialien sind, in denen sich die Seltenerdmetallionen in nahezu demselben elektronischen Spinzustand befinden wie in ihren freien dreiwertigen Ionen. Aber im Unterschied zum typischen paramagnetischen Verhalten von reinem Erbiumoxid zeigten die Kurven der magnetischen Wechselstrom-Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur ein signifikantes Minimum bei 23–25 K, unabhängig davon, ob ihr Strukturtyp geschichtet oder hexagonal war, ob direkt erhalten oder acetatausgetauscht (Abbildung 6). Diese

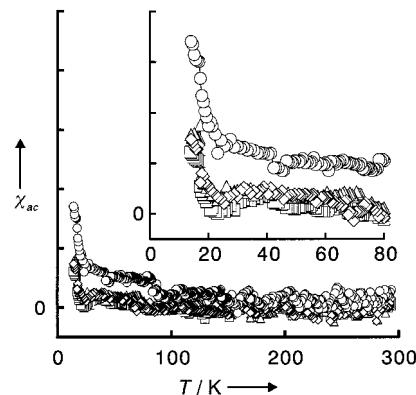


Abbildung 6. Auftragung der magnetischen Wechselstrom-Suszeptibilität  $\chi_{ac}$  gegen die Temperatur für reines (○), geschichtetes (□), direkt erhaltenes hexagonales (△) und acetatbehandeltes hexagonales (◇) mesostrukturiertes Erbiumoxid.

magnetische Anomalie ähnelt der von Spingläsern oder mikromagnetischen Materialien und weist darauf hin, daß die paramagnetische Ordnung der Spins bei niedriger Temperatur durch einen spezifischen Effekt der mesostrukturierten Anordnung der Seltenerdmetallionen dekristallisiert.

## Experimentelles

Die mesostrukturierten Seltenerdoxide wurden durch die homogene Fällungsmethode mit Harnstoff synthetisiert. Harnstoff diente dazu, den pH-Wert der Lösung zu erhöhen, da er beim Erhitzen auf über 60°C hydrolysiert [Gl. 1].



Als Ausgangssubstanzen dienten die Nitrate von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb und Lu sowie die Chloride von Eu, Tb, Ho und Tm. Die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der Produkte wurden kaum davon beeinflußt, ob das Gegenion Nitrat oder Chlorid war.<sup>[11]</sup> Natriumdodecylsulfat (SDS)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  wurde als Templat-Agens verwendet. Seltenerdmetallnitrate (oder -chloride), SDS, Harnstoff und Wasser wurden im Molverhältnis 1.2:30:60 vermischt und bei 40°C 1 h gerührt. Man erhielt eine klare Lösung. Die Lösung wurde auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Der pH-Wert der Reaktionsmischung stieg aufgrund der Hydrolyse des Harnstoffs an, und es setzte sich ein Niederschlag ab. Nach einer Reaktionszeit von 3, 10, 20 und 30 h wurde die resultierende Mischung sofort auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine weitere Hydrolyse von Harnstoff zu vermeiden. Nach Zentrifugieren wurde der Feststoff einige Male mit Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet.

Das Detergent wurde aus den Mesphasen durch Anionenaustausch mit Acetat-Ionen entfernt.<sup>[21]</sup> Der Feststoff (0.5 g) wurde mit einer 0.05 M Ethanollösung von Natriumacetat (40 mL) vermischt und 1 h bei 40°C gerührt. Die resultierenden Feststoffe wurden mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

XRD-Messungen wurden mit einem Shimadzu-XD-D1-Diffraktometer mit  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die IR-Absorptionsspektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Nippon-Bunko-FT/IR-300-Spektrometer gemessen. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde mit einem Hitachi-H-800MU-Instrument durchgeführt. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) mit einem Hitachi-H-4100-Instrument und die Röntgenmikroanalyse (XMA) mit einem HORIBA-EMAX-5770-Instrument. Spezifische Oberflächen wurden nach der BET-Methode mit  $\text{N}_2$  gemessen.<sup>[22]</sup> Porengrößenverteilungen wurden nach der Cranston-Inkley-Methode ermittelt.<sup>[23]</sup> TGA und TG-DTA wurden mit einem SEIKO-TG/DTA320U-Gerät bei  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  durchgeführt. Die magnetischen Gleich- und Wechselstrom-Suszeptibilitäten wurden nach der Feldvibrationsmethode an einem Rikenden-nshi-BHV-35HAT-Magnetometer bzw. nach der Selbstinduktionsmethode mit einem Kokuyo-KC-533-LCR-Meßgerät ermittelt.

Eingegangen am 10. Juni 1999 [Z13541]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3506–3510

**Stichwörter:** Magnetische Eigenschaften • Mesphasen • Mesoporosität • Seltenerdverbindungen • Templat-synthesen

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988.
- [3] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950.
- [4] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426.
- [5] T. Sun, J. Y. Ying, *Nature* **1997**, *389*, 704.
- [6] H. Fujii, M. Ohtaki, K. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6832.
- [7] V. F. Stone, Jr., R. J. Davis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468.
- [8] M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.* **1996**, 769.
- [9] M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida, T. Kijima, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5565.
- [10] M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *Langmuir* **1997**, *13*, 5252.
- [11] M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 133.

- [12] M. Yada, H. Takenaka, M. Machida, T. Kijima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1547.
- [13] M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6470.
- [14] M. Yada, M. Ohya, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.* **1998**, 1941.
- [15] M. Yada, M. Ohya, M. Machida, T. Kijima, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] A. Chenite, Y. L. Page, V. R. Karra, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1996**, 413.
- [17] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- [18] Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *Chem. Commun.* **1997**, 1181.
- [19] V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth, *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Kl. I* **1925**, 5, 1.
- [20] I. Warshaw, R. Roy, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2048.
- [21] B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6796.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [23] R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.* **1957**, 9, 143.

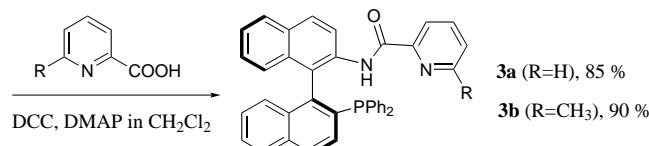
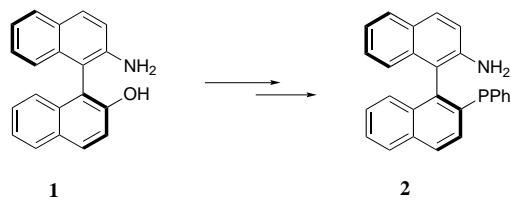
## Die Entwicklung neuer chiraler P,N-Liganden für die Cu-katalysierte enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an Enone\*\*

Xinquan Hu, Huilin Chen und Xumu Zhang\*

Die 1,4-Addition von Organometallreagentien an Enone gehört zu den gebräuchlichsten Methoden zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.<sup>[1]</sup> Daher wurde schon über viele chirale Hilfsstoffe und in stöchiometrischen Mengen einsetzbare Reagentien für stereoselektive 1,4-Additionen berichtet. Seit kurzem widmet man sich nun mit großer Aufmerksamkeit der Entwicklung enantioselektiver katalytischer 1,4-Additionsreaktionen.<sup>[2]</sup> Chirale Kupfer-, Nickel- und andere Metall-Komplexe wurden als Katalysatoren für enantioselektive Additionen von Organolithium-, Grignard- und Diorganozink-Reagentien an Enone untersucht.<sup>[3]</sup> Unter diesen Reagentien stechen die chiralen phosphorhaltigen Cu<sup>1</sup>-Komplexe besonders hervor, die sich als effektive Katalysatoren für enantioselektive Additionen an cyclische Enone erwiesen haben (z. B. das von Feringa vorgestellte chirale Phosphoramidit<sup>[4]</sup>). Weiterhin sind mehrere andere effiziente enantioselektive Michael-Additionen an

cyclische Enone bekannt.<sup>[5]</sup> Anders als bei den cyclischen Enonen sind hohenantioselektive Cu-katalysierte 1,4-Additionen (> 95 % ee) an acyclische Enone noch nicht beschrieben worden (für einige vielversprechende Systeme wurden ee-Werte um 90 % berichtet)<sup>[3d, 4a]</sup>. Eine starke Substratabhängigkeit bei asymmetrischen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, in denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden, ist nicht ungewöhnlich. Um diese substratbedingte Limitierung zu überwinden, spielt daher die Entwicklung neuer chiraler Liganden eine zentrale Rolle. Wir berichten hier über die Synthese neuartiger chiraler P,N-Liganden für die hohenantioselektive Cu-katalysierte 1,4-Addition von Diethylzink an acyclische Enone. Zusätzlich sind diese P,N-Liganden sehr effizient in der Cu-katalysierten 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on.

Bisher wurden einige chirale P,N-Liganden für Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Reaktionen entwickelt.<sup>[6]</sup> Pfaltz et al.<sup>[4c]</sup> sowie Stangeland und Sammakia<sup>[7]</sup> haben bei Cu-katalysierten 1,4-Additionen von Organometallreagentien an Enone chirale Oxazolin-Phosphit- und Oxazolin-Phosphan-Liganden verwendet. Wir sind besonders daran interessiert, neue chirale Grundstrukturen zu finden, aus denen man effektive P,N-Liganden für eine möglichst breite Anwendung in der asymmetrischen Katalyse aufbauen kann. Das von Kocovsky et al. entwickelte chirale 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthol (NOBIN) **1** hat sich als hervorragender Grundkörper zur Konstruktion chiraler Liganden erwiesen.<sup>[8]</sup> Es wurden mehrere Synthesewege und Methoden der Racematspaltung entwickelt, um NOBIN auch in größeren Mengen herstellen zu können.<sup>[8c, 9]</sup> Besonders bedeutsam ist seine Verwendung als chirales Rückgrat im chiralen Aldol-Katalysator von Carreira et al.<sup>[10]</sup> Wir erkannten, daß die gleichzeitige Anwesenheit einer Diarylphosphangruppe und eines substituierten Pyridins in einem chiralen Binaphthylsystem zu nützlichen Liganden führen könnte, und entwickelten ausgehend von **2**, wie in Schema 1 gezeigt, eine neue



Schema 1. Synthese neuer chiraler P,N-Liganden.

Familie chiraler P,N-Liganden. Zwei chirale P,N-Liganden, (*S*)-(+)2-(2-Pyridinylcarboxamido)-2'-(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthol **3a** und (*S*)-(+)2-(6-Methyl-2-pyridinylcarboxamido)-2'-(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthol **3b**, können

[\*] Prof. Xumu Zhang, X. Hu  
Department of Chemistry  
Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)  
Fax: (+1) 814-863-8403  
E-mail: xumu@chem.psu.edu

Prof. H. Chen  
Dalian Institute of Chemical Physics  
Chinese Academy of Sciences  
Dalian, 116023 (Volksrepublik China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Camille and Henry Dreyfus New Faculty Award, einen Teaching Scholar Award, einen ONR Young Investigator Award und einen DuPont Young Faculty Award gefördert. Wir danken Supelco für die gestifteten GC-Säulen mit chiraler Phase. X. Hu dankt dem Dalian Institute of Chemical Physics der Chinese Academy of Sciences für finanzielle Unterstützung.