

- [1] C. A. Reed, R. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1075–1119.
- [2] M. Kobayashi, Y. Akahara, H. Kawamura, H. Sato, H. Shinohara, Y. Saito, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 16877–16880.
- [3] G. Oszlanyi, G. Bortel, G. Faigel, L. Granasy, G. M. Bendele, P. Stephens, L. Forro, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11849–11852.
- [4] P. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature* **1994**, *370*, 636–639; G. Oszlanyi, G. Baumgartner, G. Faigel, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4438–4441.
- [5] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming, B. R. Zegarski, *Solid State Commun.* **1995**, *93*, 327–330.
- [6] X. H. Chen, D. H. Chi, Z. Sun, T. Takenobu, Z. S. Liu, Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5729–5732; T. Takenobu, X. Chen, Y. Iwasa, T. Mitani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *340*, 617–622.
- [7] a) P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4145–4146; T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. E. Spahr, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 502–504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 486–488; K. Himmel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, 1205–1206; K. Himmel, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1183–1186; b) K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3437–3439.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1**: schwarze Nadeln, Kristalldimensionen $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), $a = 20.289(4)$, $b = 20.357(4)$, $c = 12.870(3) \text{ Å}$, $V = 5315(2) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.563 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 2544$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 143 \text{ K}$, SMART-CCD (Bruker-AXS), 26738 gemessene Reflexe, 6954 symmetrieunabhängige Reflexe, Empirische Absorptionskorrektur (SADABS^[10]), $R_{\text{int}} = 0.2677$, Der angegebene R_{int} -Wert beinhaltet alle gemessenen Daten bis zu einem Winkel von $2\theta = 45.4^\circ$. Sein hoher Wert ist bedingt durch einen hohen Anteil von Reflexen mit sehr geringer Intensität im hohen Winkelbereich. Werden beispielsweise nur Reflexe bis zu einem Winkel von $2\theta = 30^\circ$ betrachtet, so sinkt der R_{int} auf 0.1606. Eine Bestimmung und Verfeinerung der Positionen aller Atome ist jedoch nur unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe möglich. Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit Direkten Methoden,^[11] die der Leichtatomlagen mittels Differenz-Fourier-Synthesen.^[12] Die beste Anpassung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde unter der Annahme einer nichtkristallographischen zweizähligen Drehachse der C_{70}^{2-} -Baueinheit, wie in Abbildung 4 dargestellt, und der Verknüpfung der korrelierenden Bindungslängen erhalten. Die anisotropen Temperaturfaktoren waren positiv definiert, führten allerdings in Einzelfällen zu physikalisch wenig sinnvollen Auslenkungsparametern. Im Zuge der Verfeinerung ergaben sich keine Hinweise auf eine Verzwilligung. Die gefundene absolute Konfiguration ist durch einen Flack-Parameter von 0.052 abgesichert. Verfeinerte Parameter = 750, $R_1 = 0.1188$, wR_2 (alle Daten) = 0.2846, GOF = 0.894. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-157752“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] J. Daniels, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833–1838.
- [10] G. M. Sheldrick, SADABS, Göttingen, **1998**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS97, Programs for Crystal Structure Determination and Refinement of Structures, Göttingen, **1997**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programs for Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1997**.

Farblich abstimmbare Elektrolumineszenz kolumnarer flüssigkristalliner Arencarbonsäurealkylester**

Thomas Hassheider, Stephan A. Benning, Heinz-Siegfried Kitzerow, Marie-France Achard und Harald Bock*

Kolumnare Flüssigkristalle, die aus einem polycyclischen aromatischen Kern und flexiblen Seitenketten bestehen, vereinen die guten Ladungstransporteigenschaften aromatischer Einkristalle mit der Fähigkeit viskoser Flüssigkeiten, dünne Filme zu bilden.^[1] So können dünne Filme aus großen, einheitlich orientierten Domänen hergestellt werden, indem das Material bei höheren Temperaturen im flüssigkristallinen Zustand getempert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die aus scheibenförmigen Molekülen gebildeten Säulen der kolumnaren Phase richten sich im Allgemeinen senkrecht zur Oberfläche aus. Da die Nähe der aromatischen Kerne die Beweglichkeit von Ladungsträgern entlang einer Säulenchse besonders unterstützt, weisen solche Filme eine sehr hohe Ladungsträgermobilität senkrecht zur Filmebene auf.

Diese halbleitenden Materialien können in Leuchtdioden verwendet werden.^[2] Diese bestehen aus einem organischen Film oder mehreren organischen Schichten, die zwischen einer Anode mit sehr hoher Austrittsarbeit (üblicherweise aus dem transparenten Halbleiter Indium-Zinn-Oxid, ITO) und einer Kathode mit geringer Austrittsarbeit (z. B. Al oder Mg) eingeschlossen sind.^[3] In Anordnungen, die nur eine einzelne organische Schicht enthalten, muss das fluoreszierende organische Material eine genügende Affinität sowohl zu Elektronen als auch zu Löchern aufweisen, damit sowohl positive als auch negative Ladungsträger in die organische Schicht injiziert werden können. Um die Rekombination der Ladungsträger wirkungsvoll auf eine dünne Schicht im Innern der Probe zu beschränken und eine strahlungslose Rekombination an den Elektrodenflächen zu verhindern, ist es nützlich, Mehrschichtdioden herzustellen,^[4] in denen die Rekombination an der Grenzfläche zwischen einer lochleitenden Schicht (hole transporting layer, HTL) und einer elektronenleitenden Schicht (electron transporting layer, ETL) stattfindet. Durch eine geeignete Folge mehrerer emittierender Schichten kann aufgrund von additiver Farbmischung auch eine weiße Elektrolumineszenz erzielt werden.^[5]

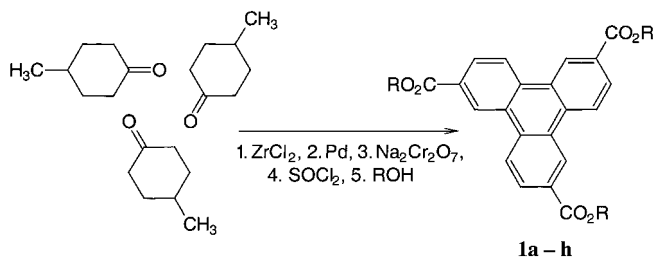
Um die hervorragenden Möglichkeiten des Ladungstransports und der Bildung orientierter dünner Filme durch kolumnare Flüssigkristalle mit der Fähigkeit zur Emission

[*] Dr. H. Bock, Dr. M.-F. Achard
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS
115, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac (Frankreich)
Fax: (+33) 556-845600
E-mail: bock@crpp.u-bordeaux.fr
T. Hassheider, S. A. Benning, Prof. H.-S. Kitzerow
Fachbereich Chemie, Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

[**] Wir danken Nguyen Huu Tinh (Bordeaux), Joachim Wendorff und Jörg Kopitzke (Marburg) sowie Reinhold Oesterhaus (Paderborn) für ihren Rat und ihre Unterstützung sowie der Bayer AG für eine Probe von Baytron P.

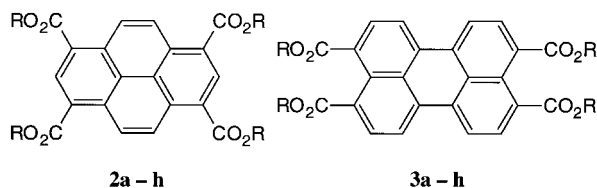
von Licht zu kombinieren, haben wir flüssigkristalline aromatische Ester synthetisiert und untersucht, welche in verschiedenen Wellenlängenbereichen des gesamten sichtbaren Spektrums lumineszieren.

Um Lumineszenz im blauvioletten Spektralbereich zu erzielen, haben wir die Triphenylen-2,6,10-tricarbonsäurealkylester **1a–h** hergestellt (Schema 1). Im Unterschied zu den



Schema 1. Synthese der Triphenylenester **1a–h** ($R = C_nH_{2n+1}$).

bekannten, elektronenreichen (lochleitenden) Hexaethern und Hexathioethern des Triphenylens^[2] enthalten unsere Verbindungen schwach elektronenziehende Alkoxycarbonylgruppen, welche die Elektronendichte des aromatischen Systems vermindern und daher einen Elektronentransport ermöglichen. Für die Emission bei größeren Wellenlängen haben wir flüssigkristalline und nichtmesomorphe Alkylester von Pyren-1,3,6,8-tetracarbonsäure und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, **2a–h** bzw. **3a–h** ($R = C_nH_{2n+1}$), synthetisiert.



Verdünnte Lösungen der Pyrenderivate emittieren blaues Licht, während die reinen Verbindungen aufgrund der Bildung von molekularen Aggregaten eine grüne bis gelbe Emission aufweisen. Die Emission der Peryrenderivate ist grün im Fall verdünnter Lösungen und orange bis rot im Fall der reinen Verbindungen. Mischungen aus den Triphenylen- und den Pyren- oder Peryrenderivaten fluoreszieren in einem breiten Spektralbereich.

Triphenylen-2,6,10-tricarbonsäure und ihre Trialkylester **1a–h** wurden synthetisiert durch a) dehydrierende Cyclotrimisierung von 4-Methylcyclohexanon mit $ZrCl_2$ (12 h Rückfluss, 50 % Ausbeute; eine Vereinfachung des Verfahrens von Shirai et al.^[6]), b) Dehydrierung an Pd/C , c) Oxidation in wässriger $Na_2Cr_2O_7$ -Lösung unter Druck^[7] und d) Umsetzung mit Thionylchlorid und anschließend mit dem jeweiligen Alkohol (Schema 1). Das Ethylderivat **1b** (NMR-Daten siehe Tabelle 2) weist eine monotrope kolumnare flüssigkristalline (LC-) Phase auf, die *n*-Propyl- und *n*-Butylester **1c** und **1d** sind monotrop nematisch, das *rac*-2-Ethylhexylderivat **1h** bildet eine enantiotrope kolumnare Phase, und die übrigen Derivate (Methyl-, *n*-Pentyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Octyl-) sind nicht mesomorph (Tabelle 1). Die monotropen Mesophasen der

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°] der drei Verbindungsreihen (bestimmt beim Aufheizen).

R	1a–h	2a–h	3a–h
Methyl (a)	Cr-258-I	Cr-266-[Col-262]-I	Cr-322-I
Ethyl (b)	Cr-161-[Col-135]-I	Cr-190-Col-204-I	Cr-244-Col-313-I
<i>n</i> -Propyl (c)	Cr-137-(N-82)-I	Cr-181-I	Cr-193-Col-287-I
<i>n</i> -Butyl (d)	Cr-86-[N-59]-I	Cr-101-I	Cr-161-Col-242-I
<i>n</i> -Pentyl (e)	Cr-111-I	Cr-101-I	Cr-114-Col-203-I
<i>n</i> -Hexyl (f)	Cr-101-I	Cr-104-I	Cr-72-Col-177-I
<i>n</i> -Octyl (g)	Cr-77-I	Cr-88-I	Cr-62-Col-132-I
<i>rac</i> -2-Ethylhexyl (h)	Cr-111-Col-124-I	Col-94-I	Col-240-I

Cr: kristallin, Col: kolumnare Flüssigkristallphase, N: nematisch-diskotische Phase, I: isotrop-flüssige Phase.

Verbindungen **1b** und **1c** sind bei Raumtemperatur metastabil bezüglich der Kristallisation (glasartig). Beim Aufheizen setzt die Kristallisation bei ca. 60 °C ein. Die nematische Phase von **1d** hingegen kristallisiert nach einiger Zeit bei Raumtemperatur. Interessanterweise bildet **1h** beim Abkühlen einer einheitlich orientierten kolumnaren Probe unter den Schmelzpunkt eine kristalline Phase, deren Gitterkonstanten denen der kolumnaren Phase so ähnlich sind, dass die Phasenumwandlung unter dem Polarisationsmikroskop kaum wahrzunehmen ist. Dieser Befund ließ uns vermuten, dass die kolumnare Struktur des Flüssigkristalls ungewöhnlich gut im kristallinen Zustand erhalten bleibt, ohne dass eine wesentliche Umorientierung auftritt oder Korngrenzen in dünnen Filmen entstehen, welche die Leitfähigkeit wesentlich verschlechtern würden. Das Vorliegen einer isomorphen kolumnaren kristallinen Struktur wurde durch Pulver-Röntgendiffraktometrie bestätigt. Die Messungen ergaben, dass das ausgeprägteste Röntgenbeugungsmaximum, welches dem Abstand der Säulen im kolumnar-hexagonalen Gitter entspricht, beim Übergang vom flüssigkristallinen in den kristallinen Zustand nahezu unverändert bleibt (Abbildung 1). Daher sind das Ethyl- und das *rac*-2-Ethylhexylderivat **1b** bzw. **1h** dieser neuen Familie von Triphenylenestern hervorragend für die Bildung halbleitender dünner Filme geeignet: Sie bilden bei Raumtemperatur feste (glasartige bzw. kristalline) Phasen, wobei die einheitliche Ausrichtung des flüssigkristallinen Zustandes trotz der Phasenumwandlung beim Abkühlen beibehalten wird.

Pyren-1,3,6,8-tetracarbonsäure wurde nach dem Verfahren von Vollmann et al.^[8] synthetisiert und anschließend mit $SOCl_2/ROH$ verestert. Auch in diesem Fall haben wir die

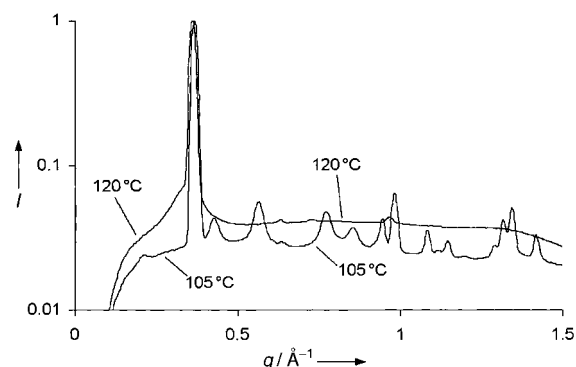


Abbildung 1. Pulver-Röntgenbeugungsbild von **1h** bei 120 und bei 105 °C. q = Wellenvektor; I = Intensität.

Methyl-, Ethyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Pentyl-, *n*-Hexyl- und *n*-Octyl- sowie den *rac*-2-Ethylhexylester, **2a–h**, hergestellt (NMR-Daten von **2b** siehe Tabelle 2). Das Methyl-, das Ethyl- und das *rac*-2-Ethylhexylderivat **2a**, **2b** bzw. **2h** sind kolumnar-flüssigkristallin, die übrigen Verbindungen sind nicht mesogen. Die Verbindung **2a** ist monotrop, und **2b** sowie **2h** sind enantiotrop. Die beiden Verbindungen **2a** und **2b** kristallisieren unter Verlust der homöotropen Orientierung. Dagegen kristallisiert **2h** oberhalb von Raumtemperatur nicht, sondern bildet bei Raumtemperatur eine mesomorphe Flüssigkeit.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Ethylester **1b–3b** (300 MHz, Me_4Si , CDCl_3).

	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{ArH})$
1b	1.52 (t, $J=7$ Hz, 9H)	4.52 (q, $J=7$ Hz, 6H)	8.33 (dd, $J=9, 1.5$ Hz, 3H), 8.75 (d, $J=9$ Hz, 3H), 9.32 (d, $J=1.5$ Hz, 3H)
2b	1.56 (t, $J=7$ Hz, 12H)	4.62 (q, $J=7$ Hz, 8H)	9.20 (s, 2H), 9.37 (s, 4H)
3b	1.46 (t, $J=7$ Hz, 12H)	4.41 (q, $J=7$ Hz, 8H)	7.82 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.85 (d, $J=8$ Hz, 4H)

Die Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureester **3a–h** wurden aus dem entsprechenden Dianhydrid durch Umsetzung mit einer 1:1-Mischung aus RI und ROH in Gegenwart von K_2CO_3 (**3d** bei ca. 80°C) erhalten (NMR-Daten von **3b** siehe Tabelle 2). Das mesomorphe Verhalten der homologen Reihe der *n*-Alkylverbindungen wurde bereits beschrieben.^[9] Darüber hinaus haben wir das *rac*-2-Ethylhexylhomologe **3h** hergestellt. Dieses kristallisiert oberhalb von Raumtemperatur nicht, sondern bildet über einen weiten Temperaturbereich (von Raumtemperatur bis zum Klärpunkt bei 240°C) eine kolumnare LC-Phase. Durch Mischen verschiedener *n*-Alkylhomologe mit kurzer Seitenkette (z. B. **3b** und **3e** im Verhältnis 1:1) lassen sich bei Raumtemperatur kolumnare flüssigkristalline Gläser erhalten.

Die Photolumineszenzwellenlängen der hier beschriebenen Verbindungen sind über das gesamte sichtbare Spektrum verteilt. Die entsprechenden Farborte im Chromatizitätsdiagramm bilden eine nahezu kontinuierliche Reihe auf einer Kurve, die durch das gesamte Farbdreieck vom blauen bis in den roten Bereich verläuft (Abbildung 2). Es ist daher

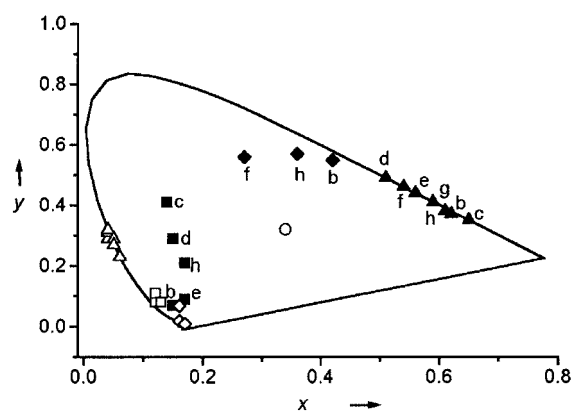


Abbildung 2. Farborte (x =rot; y =grün) der Photolumineszenz von Lösungen (unausgefüllte Symbole) und dünnen Filmen (ausgefüllte Symbole) der Triphenylen- (Quadrate), Pyren- (Rauten) und Perylen-Derivate (Dreiecke). Der Kreis markiert den Unbuntpunkt (weiß).

möglich, elektrolumineszierende Proben mit sehr unterschiedlichen Farben herzustellen.

Die von uns hergestellten Leuchtdioden bestehen aus einem Glassubstrat, das mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Elektrodenschicht versehen ist, aus ein bis drei organischen Schichten und aus einer Aluminiumschicht, welche als negative Elektrode dient. Die Perylenderivate **3a–h** weisen bereits in einschichtigen Proben eine sehr starke Elektrolumineszenz auf (Abbildung 3). Sie wurden im Hochvakuum

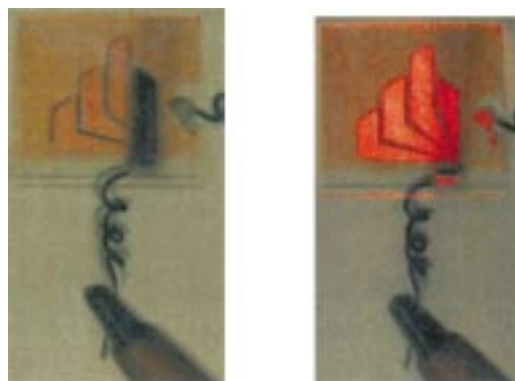


Abbildung 3. Foto einer Leuchtdiode mit der Verbindung **3b**, links ohne, rechts mit angelegter Spannung.

durch thermisches Aufdampfen einer etwa 50 nm dicken Schicht auf das ITO-beschichtete Substrat hergestellt. Anschließend wurde eine dünne (ca. 100 nm) Al-Elektrode auf die organische Schicht aufgedampft. Die Verbindungen **1a–h** und **2a–h** wurden in Zweischichtproben verwendet, die eine durch Spin-coating hergestellte lochleitende Schicht (ca. 50 nm) aus Poly-3,4-ethyldioxythiophen (Baytron P, Bayer AG) oder *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD, SynTec) zwischen der ITO-Schicht und der emittierenden Schicht enthalten. Die lochleitende Schicht dient dazu, die Ladungsträgerinjektion an der ITO-Anode zu verbessern. Auf die lochleitende Schicht wurde eine 20–50 nm dicke emittierende Schicht aus einem der aromatischen Ester aufgedampft. Abschließend wurde die Al-Elektrode (100 nm) aufgebracht. Darüber hinaus haben wir Dreischichtproben aus einer lochleitenden und zwei emittierenden Schichten hergestellt und getestet. Auf diese Weise kann die Emission der verschiedenen Verbindungen kombiniert werden und eine sehr breite Emission mit nahezu weißer Leuchterscheinung erhalten werden.

Messungen des Stromes und der Lichtintensität der Emission als Funktion der Spannung ergaben eine typische Diodenkennlinie. Diese ist durch eine kritische Spannung gekennzeichnet, bei der der Strom anzusteigen beginnt und die Elektrolumineszenz einsetzt. Beispielsweise elektroluminesziert eine Doppelschicht aus den emittierenden elektronenleitenden Verbindungen **2b** und **2f**, sobald die Spannung einen kritischen Wert von 5–6 V überschreitet. Für eine einschichtige Leuchtdiode der Verbindung **3b** mit einer Filmdicke von ungefähr 50 nm beobachteten wir eine Emission oberhalb einer kritischen Spannung von 7–8 V sowie eine maximale Leuchtdichte von 100 cd cm^{-2} bei einer Spannung von 20 V. Durch zusätzliches Aufdampfen von **3b** auf

eine Doppelschicht aus einer lochleitenden Schicht und **1b** konnte eine Lichtemission in einem weiten Spektralbereich erhalten werden. Die entsprechende Dreischichtdiode erscheint weißlich (Abbildung 4). Die meisten der Proben können an Luft unter Laborbedingungen mehrere Stunden bei etwa 10 V betrieben werden.

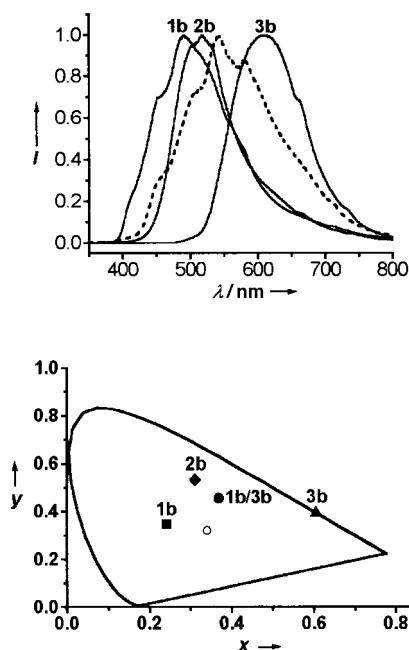


Abbildung 4. Oben: Elektrolumineszenzspektren der Dioden mit einer emittierenden Schicht aus einer der Verbindungen **1b**, **2b** bzw. **3b** (—). Leuchtdiode mit zwei emittierenden Schichten aus den Verbindungen **1b** und **3b** (---). Unten: Farborte der Elektrolumineszenz von **1b**, **2b** und **3b** sowie einer Zweischichtprobe mit einer Emissionsschicht aus **1b** und einer aus **3b**. Der Kreis markiert den Unbuntpunkt (weiß).

Die hier vorgestellten Verbindungen sind sehr nützlich, um organische Leuchtdioden mit verschiedenen Farben herzustellen, einschließlich Rot, Grün, Blau und Weiß. Die Farbabstimmung hin zur weißen Emission, die Farbstabilität und die Lebensdauer der Proben können sicherlich noch durch gleichzeitiges Co-Verdampfen von mehreren dieser Verbindungen verbessert werden, welche vermutlich sehr ähnliche elektro- und photochemische Stabilitäten aufweisen. In welchem Maße die Selbstorganisation der flüssigkristallinen Mesophase durch Tempern oder durch ähnliche Verfahren benutzt werden kann, um die Einheitlichkeit der Filme weiter zu erhöhen und die Effizienz dieser Materialien zu verbessern, ist Gegenstand künftiger Untersuchungen.

Eingegangen am 5. Januar 2001 [Z16376]

- [1] a) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141–143; b) *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
[2] a) T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 48–51; b) I. H. Stapff, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, D. A. Spohn, D. Möbius, *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 613–617; c) I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synth. Met.* **2000**, 111–112, 15–18.

- [3] a) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913–915; b) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539–541.
[4] a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1489–1491; b) C. Hosokawa, N. Kawasaki, S. Sakamoto, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 2503–2505; c) A. Wu, M. Jikei, M. Kakimoto, Y. Imai, S. Ukishima, Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **1994**, 2319–2322; d) J. Pommerhne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551–554; e) C. Schmitz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 821–826.
[5] a) J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science* **1995**, 267, 1332–1334; b) P. Jolinat, R. Clergeraux, J. Farenc, P. Destruel, *J. Phys. D* **1998**, 31, 1257–1262.
[6] H. Shirai, N. Amano, Y. Hashimoto, E. Fukui, Y. Ishii, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2253–2256.
[7] a) L. Friedman, D. L. Fishel, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1453; b) L. Friedman, *Org. Synth.* **1963**, 43, 80–82.
[8] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 531, 1–159.
[9] S. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M.-F. Achard, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 901–906.

Kohlenstoffnanofilamente in der heterogenen Katalyse: eine technische Anwendung für neue Kohlenstoffmaterialien?*

Gerhard Mestl, Nadezhda I. Maksimova, Nicolas Keller, Vladimir V. Roddatis und Robert Schlögl*

Die direkte Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ist einer der zehn bedeutendsten industriellen Prozesse. Dabei wird ein Kalium-promotierter Eisenkatalysator zwischen 870 und 930 K eingesetzt.^[1] Dieser Prozess ist jedoch thermodynamisch limitiert und durch den benötigten Überschuss an Dampf sehr energieintensiv.^[2, 3] Eine viel versprechende Alternative zur einfachen Dehydrierung wäre die oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethylbenzol; dabei wird der entstehende Wasserstoff direkt oxidiert, wodurch der Gesamtprozess exotherm würde.

Mechanistische Studien zur Dehydrierung von Ethylbenzol auf einkristallinen Modelloberflächen lieferten grundlegende Informationen über die Rolle der aktiven K-Fe-Phase.^[4–7] Offensichtlich ist diese Oberfläche optimal geeignet, um graphitische Kohlenstoffablagerungen zu erzeugen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass diese Ablagerungen die eigentlich katalytisch aktive Phase sind.

Übergangsmetalloxide^[8] und -phosphate^[9, 10] sowie Polymere^[11] wurden als aktive und selektive Katalysatoren für die

[*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. G. Mestl, N. I. Maksimova, Dr. N. Keller, Dr. V. V. Roddatis
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-mail: Schloegl@fhi-berlin.mpg.de

[**] Für die großzügige Bereitstellung der Graphite danken wir der Timcal AG (Schweiz).