

# 폴리에틸렌옥사이드와 주기적인 중간세공 유리실리카 복합재료 제조

이 돈 · 서길수<sup>†</sup>

영남대학교 디스플레이화학부  
(2009년 6월 18일 접수, 2009년 7월 29일 채택)

## Preparation of Poly(ethylene oxide)/Periodic Mesoporous Organosilica Composite

Li Dun and G. S. Sur<sup>†</sup>

School of Display & Chemical Engineering Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea  
(Received June 18, 2009; accepted July 29, 2009)

전구체로서 bis(triethoxy silyl) benzene (BTEB), 구조유도체로서 dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTMA)를 사용하여 periodic mesoporous organosilicas (PMO) 합성하였다. PMO를 XRD, TEM, 그리고 NMR로 확인한 결과 육각 벌집형태의 메조포러스한 물질임을 확인하였다. 합성한 PMO에 polyethylene oxide (PEO)를 삽입하여, DSC와 XRD로 확인한 결과 고분자가 PMO에 삽입되는 과정에서 고분자의 결정성 용융 온도가 감소하다가 결국 사라짐을 확인하였다. 이러한 결과는 고분자 사슬이 PMO의 기공에 삽입되었다는 것이며, 삽입된 고분자 사슬은 PMO의 골격구조에 의하여 제한받아서 비결정성 형태의 구조를 지니고 있음을 보여주고 있다.

Periodic mesoporous organosilicas (PMO) were synthesized using bis(triethoxy silyl) benzene as the precursor and dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTMA) as the templating agent. From these results of XRD, TEM, and NMR, the pore structure of the material was confirmed to have a well-organized hexagonal structure. Poly(ethylene oxide) (PEO) was penetrated into PMO. From the DSC and XRD experiments, the polymer melting transition of crystalline polyethylene oxide (PEO) decreased then finally disappeared. These results prove that the polymer chains penetrate into the PMO channels, and penetrated polymer chains are constrained inside channels of PMO.

**Keywords:** periodic mesoporous organosilica, poly(ethylene oxide), organic-inorganic composite

### 1. 서 론

1992년 mobil사 과학자들에 의해 처음 합성된[1,2] 메조포어 분자체(mesoporous molecular sieve)인 MCM-41은 기존의 분자체가 13 Å 이하의 기공직경(pore diameter)를 가지는데 비하여 20~100 Å 이상의 균일한 메조포어 영역의 기공과 넓은 표면적을 가지고 있어 미세 기공(micropore)을 가진 제올라이트에서 가능하지 못했던 큰 분자들에 대한 촉매와 흡착제 및 크로마토그래피의 충전 물질로 사용될 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다[3-5]. 특히, 메조포러스 물질의 기공조절이 가능하게 됨에 따라 메조포러스 물질에 관한 연구가 많이 되고 있다. 즉, 반응 용매, pH, 그리고 여러 형태의 계면활성제를 사용하여 구형 형태의 MCM-41 입자를 합성한 결과 계면활성제의 알킬 사슬길이에 따른 입자의 형태, 입자 크기 그리고 이들의 비표면적 등 많은 차이를 보이고 있음을 보고하고 있다. 메조포러스 분자체의 이러한 장점들을 바탕으로 oil의 크래킹 반응, oligomerization 반응 및 나프탈렌의 alkylation[6] 등 다양하게 응용되고 있다.

최근에 연구되고 있는 periodic mesoporous organosilica (PMO)는 유기기가 메조포러스 내부에 포함된 형태의 새로운 차원의 소재로 보

고되고 있다[7]. 이 새로운 유·무기 하이브리드 물질인 PMO는 전구체로서 bifunctional organosiloxane ((R'O)<sub>3</sub>SiRSi(OR')<sub>3</sub>)를 이용하여 templating법으로 만들어진다[8]. (R'O)<sub>3</sub>SiRSi(OR')<sub>3</sub>를 이용한 다공성 물질의 합성은 TEOS 등을 sol-gel법을 이용하여 aerogel, xerogel을 합성하는 연구의 연장으로 오래전부터 연구되어 왔다[9]. 본 연구실에서도 bis(triethoxy silyl) ethane (BTEE)와 계면활성제를 이용하여 PMO를 합성한 결과 계면활성제의 종류로부터 PMO의 기공 크기를 조절하였다[10]. 즉, 계면활성제의 사슬 길이가 증가함에 따라 PMO의 기공크기가 증가하였으며, 이러한 결과는 PMO의 표면적 감소와 pore volume이 감소하는 결과를 보였다.

고체전해질(solid electrolytes), 전기변색소자(electrochromic devices), 그리고 광학 센서(optical sensor) 등에 광범위하게 응용되고 있기 때문에 poly(ethylene oxide) (PEO) 나노복합재료에 주목하고 있다[11]. 현재까지 보고되고 있는 대부분의 PEO 나노복합재료는 몬모릴로나이트를 이용한 삽입-박리(intercalation-exfoliation) 방법에 의한 것이 많다[12]. 이러한 방법은 montmorillonite (MMT)를 개질과 고분자 삽입을 위한 층간 거리를 넓혀야 하며, 삽입할 고분자의 종류에 따라서 적절한 형태로 개질된 몬모릴로나이트를 선택해야 하는 등 다소 어려운 점이 있다. 본 연구실에서는 Na<sup>+</sup>-MMT와 PEO를 혼합하여 2000 psi 압력으로 눌러 pellet를 만든 후, 80 °C의 오븐 속에 두어 PEO를 Na<sup>+</sup>

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: gssur@ynu.ac.kr)

MMT의 층상에 직접 삽입하여 나노복합재료를 제조하여 그 결과를 발표하였다[13]. PEO의 분자량 및 삽입 시간에 따른 고분자의 열적거동에 많은 영향이 있었으며, MMT의 층간에 삽입된 고분자는 용융점이 사라진 즉, 비결정체임을 확인할 수 있었다. 그리고 PEO/mesoporous silica 복합재료에 대해서도 보고하였다[14].

본 연구에서는 고분자 복합재료에 관한 연구로서 전구체로서 bis(triethoxy silyl) benzene (BTEB)를 계면활성제로서 dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTMA)를 이용하여 메조포러스 물질인 PMO를 합성하였다. 합성된 PMO의 특성을 XRD, NMR, 그리고 TEM으로 확인하였다. 또한 고분자 복합재료에 대한 연구로써 현재까지 보고되고 있는 고분자 복합재료의 구조적 특징으로서 나노크기의 공간에 삽입된 고분자의 열적거동은 기존의 유기물과 고분자와 매우 상이한 거동을 보이고 있다. 이에 본 연구에서는 구조와 물성관계의 연구 일환으로서, 메조포러스 물질에 고분자를 삽입하여 삽입된 고분자의 열적거동을 관찰함으로써 고분자와 메조포러스 물질의 상관관계를 규명하고자 한다. 위에서 만들어진 메조포러스 물질에 고분자를 가열-혼합하여 유/무기 복합재료를 제조하여 만들었다. 합성된 PMO의 기공에 poly(ethylene oxide) (PEO)를 삽입하였으며, 삽입되는 고분자의 열적 거동을 XRD와 DSC로 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

본 연구에 사용된 tetraethyl orthosilicate (TEOS), DTMA, PEO (Mw =  $6 \times 10^5$  g/mole), 1,4-dibromobenzene는 Aldrich사에서, Mg turning은 Acros organics에서 각각 구입하였고, bis(triethoxy silyl) benzene (BTEB)는 실험실에서 합성하여 사용하였다. 그리고 에탄올(ethanol), THF, 수산화나트륨(sodium hydroxide), 염산(hydrochloric acid), 암모니아수(ammonium hydroxide)는 덕산화학에서 구입하였다. THF는 증류하여 사용하였고 나머지 시약은 그대로 사용하였다.

### 2.2. PMO합성 및 고분자/PMO 복합재료 제조

질소분위기에서 Mg, TEOS, THF를 혼합한 용액에 Iodine 작은 조각을 넣고 reflux한다. 이 용액에 1,4-dibromobenzene을 THF에 녹인 용액을 2 h에 걸쳐 한 방울씩 첨가한다. 2 h 동안 첨가 후 1 h 가량 더 reflux 상태를 유지한 후 상온으로 냉각하면 green grey 용액이 얻어진다. 이 용액에서 THF를 제거한 후 hexane을 가하여 Mg염을 침전시키고 filter paper로 걸러내면, 맑은 갈색의 용액이 얻어지는데 이것을 진공 증류하여 TEOS를 제거하고 다시 증류하면 0.2 mmHg, 130~135 °C에서 무색 투명한 1,4 bis(triethoxy silyl) benzene (BTEB)을 얻을 수 있다[15].

계면활성제인 DTMA, H<sub>2</sub>O, NaOH가 섞여 있는 용액을 강하게 교반하며 bis(triethoxy silyl) benzene을 천천히 투입한다. 이때 BTEB : surfactant : NaOH : H<sub>2</sub>O의 mole비는 1 : 0.57 : 2.36 : 353이다. 24 h 후 용액은 뿌옇게 되고, 온도를 90 °C로 가열하여 48 h 교반한다. 반응종료 후, filter하고 70 °C에서 6 h 동안 건조 하였다. 계면활성제는 용매추출 방법에 의하여 제거하는데, HCl 수용액에서 50 °C 이상에서 5 h씩 교반하여 제거하였다. 그리고 700 °C에서 24 h 동안 소성하였다. 그리고 PMO와 PEO를 9 : 1의 질량비로 섞은 후 125 °C에서 가열하여 고분자를 PMO 기공 속으로 삽입시켰다.

### 2.3. 분석

X-선 회절패턴은 Cu K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal mono

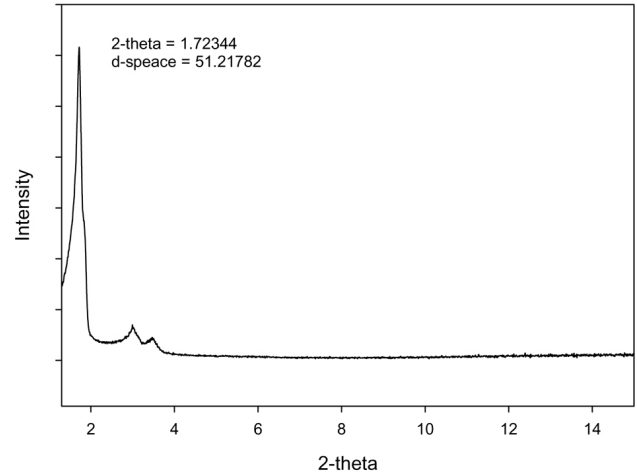


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PMO.

chromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절 패턴을 얻었으며 TEM용 사진은 가속전압 75 kV가 인가된 TEM (Hitachi, H-600)으로부터 얻었다. DSC 분석용 나노복합재료(2.0~2.5 mg)를 먼저 알루미늄 샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소(50 mL/min) 하에서 DSC (Polymer Laboratories, DSC 700)로 승온속도 10 °C/min으로 올리면서 분석하였고 보정은 Indium (m.p : 156.6 °C,  $\Delta H_m$ : 28.42 J/g)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Mesoporous silica 합성에 사용되고 있는 전구체로서는 TEOS를 많이 사용하고 있으나, 전구체에 있는 알킬기에 의하여 PMO의 특성에 미치는 영향이 많기 때문에 유기-무기 전구체에 대한 연구도 많이 하고 있다[15]. 이러한 연구 목적으로 에틸기가 있는 전구체로서 bis(triethoxy silyl) ethane (BTEE)를 이용하여 PMO를 합성하여, 그 특성에 대하여 이미 발표하였다[10]. 본 연구에서는 페닐기가 있는 전구체로서 BTEB를 보고된[15] 방법에 의하여 합성하여 전구체로서 사용하였다. 우선 보고된 방법으로 BTEB를 합성하였으며, 합성된 BTEB는 FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 등의 방법으로 확인이 가능하다. 이에 합성한 BTEB를 <sup>13</sup>C NMR으로 확인한 결과 136.36, 133.45, 59.09, 그리고 18.56 ppm에서 특정 피크가 관찰되었으며, 이는 보고된 피크와 잘 일치함을 확인하였다. 이렇게 합성한 BTEB를 전구체로 사용하여 PMO를 합성하여 XRD로 관찰한 결과를 Figure 1에 나타내었다.

그림에서 보는 것과 같이 PMO의 특성피크인  $2\theta = 1.7(100)$ ,  $2\theta = 2.9(110)$ , 그리고  $2\theta = 3.44(200)$ 에서 관찰할 수 있으며, 이는 전형적인 육각 벌집 형태임을 예측할 수 있다[10]. 일반적으로 메조포러스 물질의 포어 크기는 XRD로부터 계산이 가능하며[16], 즉, 벌집의 센터와 센터의 거리는  $d_{100}$ 으로 계산이 가능하며, 이것으로부터 계산된 PMO의 직경은 약 59.4 Å임을 알 수 있었다. 따라서 직경이 9.4 Å인 육각 벌집형태의 PMO를 확인할 수 있었다. 다음은 합성된 PMO의 특성을 NMR로 관찰하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. PMO 골격이 존재하는 탄소는 페닐기에 의하여 Si와 결합하고 있는 탄소와 페닐기에 있는 탄소와 탄소가 결합되어 있는 두 종류의 탄소가 존재한다. 그러나 본 실험 결과에서는 135.7 ppm 근방에서 페닐기에 있는 탄소의 특성피크를 관찰할 수 있으며, 그 외의 탄소의 특성피크가 관찰됨을 알 수 있다. 이것은 전구체로서 사용한 BTEE의 가수분해(hydroly-

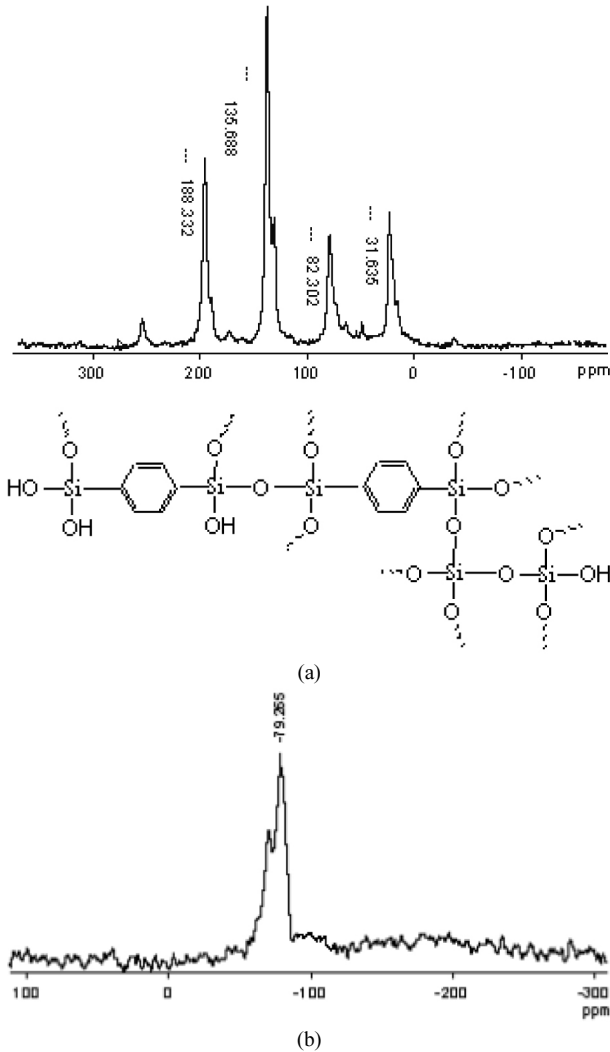


Figure 2. The spectra of PMO; (a) <sup>13</sup>C NMR and (b) <sup>29</sup>Si NMR.

ysis)와 축합반응(condensation) 반응에 있어서 미반응물 형태의 탄소가 Si-OR 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 <sup>29</sup>Si-NMR에서도 나타나고 있다. Figure 2(b)는 <sup>29</sup>Si-NMR의 결과로서 몇 개의 특성피크가 관찰되는데[15], 즉, Si에 실록산 결합이 한 개이면 T<sub>1</sub>, 실록산 결합이 두 개이면 T<sub>2</sub>, 그리고 실록산 결합이 세 개이면 T<sub>3</sub>로 표시되며, 이들 각각의 특성 피크는 -58 ppm, -68 ppm, 그리고 -76 ppm에서 나타난다. 따라서 축합반응이 완전히 일어난다면 <sup>29</sup>Si-NMR로 확인될 수 있는 Si의 특성 피크는 한 개다. 따라서 <sup>29</sup>Si-NMR로부터 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, 그리고 T<sub>3</sub>의 특성피크와 피크의 면적으로부터 축합반응의 정도를 예측할 수 있다. 본 실험 결과에서는 약 -70.2와 -79.3 ppm에서 특성 피크를 관찰 할 수 있는데, 이것은 각각 T<sub>2</sub>와 T<sub>3</sub>의 특성 피크로 축합반응이 100% 되지 않았음을 보여주고 있으며, 이는 <sup>13</sup>C-NMR 피크와 일치함을 알 수 있다.

Figure 3은 합성한 PMO를 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로, (a)는 기공과 평행하여 긴 관이 나란히 배열된 모양을 확인할 수 있고, (b)는 기공에 수직하여 구멍이 있으며, 이러한 결과를 토대로 실린더형의 2차원 육각 모형을 보여주고 있다. 이러한 결과는 XRD 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

다음은 합성한 PMO를 700 °C에서 소성하여 그 결과를 다음의

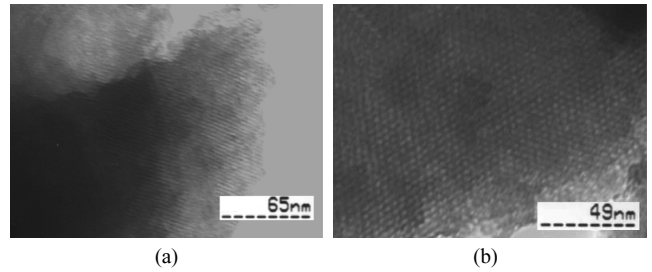


Figure 3. TEM images of PMO; (a) perpendicular to the channels, and (b) parallel to the channels.

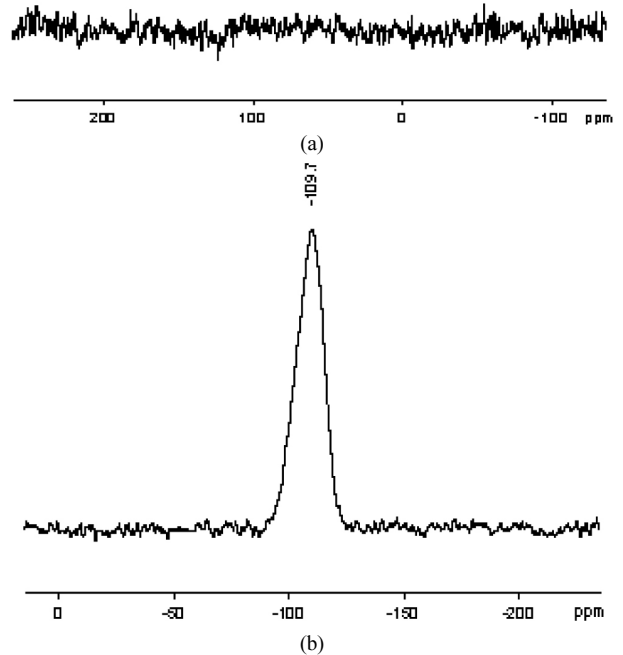


Figure 4. The spectra of calcined PMO; (a) <sup>13</sup>C NMR, and (b) <sup>29</sup>Si NMR.

Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 <sup>13</sup>C-NMR의 결과로서 특성피크가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이것은 소성으로 인하여 PMO의 골격에 존재하는 탄소가 분해되었기 때문에 탄소의 특성 피크가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 그리고 Figure 4(b)는 <sup>29</sup>Si-NMR의 결과로서 하나의 특성 피크인 -109.7 ppm에서 확인되며, 이는 전형적인 MCM-41의 특성피크와 일치하는 것으로 소성된 PMO의 구조 내의 Si는 동일한 Si(OSi)<sub>4</sub>의 구조를 이루고 있기 때문이다. 그리고 소성시킨 PMO를 TEM으로 관찰한 결과 소성시키지 않은 PMO에 비하여 PMO의 포어 크기가 약간 감소하였는데, 이는 BTEE의 결과와 일치하였다[15].

다음은 합성된 PMO의 기공에 PEO를 삽입하는 과정을 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. PEO의 결정 특성 피크인 2θ=19.68 (d = 4.51 Å), 23.28 (d = 3.82 Å) 그리고 28.44 (d = 3.14 Å)에 나타나는데, 고분자가 삽입되기 전에는 PEO의 특성 피크가 잘 나타나고 있음을 알 수 있다. 그리고 고분자 삽입 시간이 20 min 경과 하면 PEO의 특성 피크의 크기가 상당히 줄어들 수 있으며, 60 min이 경과하면 PEO의 특성 피크가 사라짐을 알 수 있다. 이것은 고분자가 기공에 삽입되었으며, 좁은 공간에 용융 삽입된 고분자의 경우 고분자의 거동 장애로 인하여 결정을 형성하지 못하기 때문에 PEO의 특성 피크가 사라짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 비슷한 연구

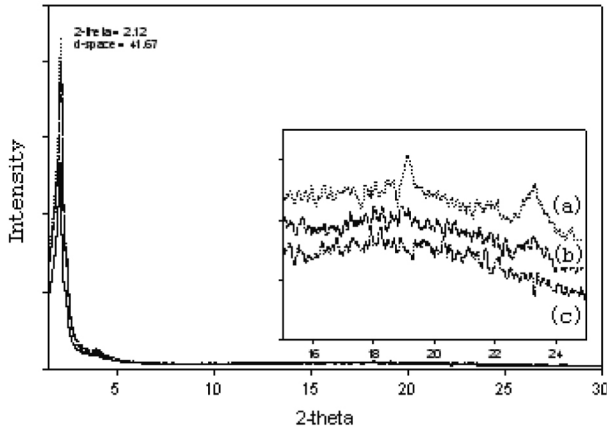


Figure 5. X-ray diffraction pattern of PEO penetrated PMO; (a) 0 min, (b) 20 min, and (c) 60 min.

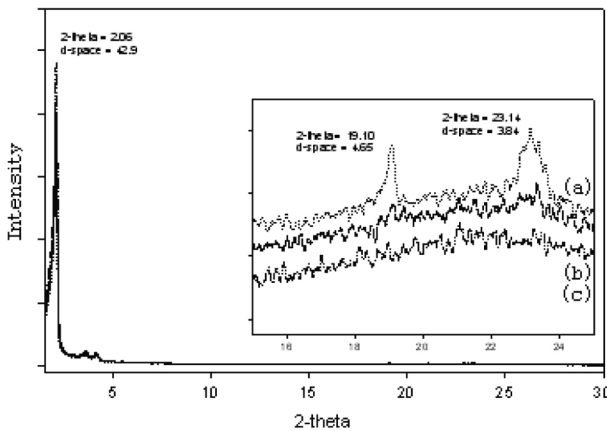


Figure 6. X-ray diffraction pattern of calcined PEO penetrated PMO; (a) 0 min, (b) 20 min, and (c) 60 min.

결과와 잘 일치하였다[14]. 그리고 PMO를 소성하여 PEO 고분자를 삽입하는 과정을 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure에서 보는 것과 같이 Figure 5에서와 같은 비슷한 결과를 보여 주고 있음을 알 수 있다.

그리고 고분자가 삽입되는 과정을 공기 분위기 하에서 DSC로 관찰하여 그 결과를 Figure 7과 8에 나타내었다. 우선 Figure 7은 PMO에 PEO를 삽입시킨 결과로, PEO가 삽입되기 전에는 PEO의 녹는점이 약 69 °C임을 알 수 있다. 그리고 20 min 후에는 PEO의 녹는점이 63.7 °C로 감소함을 알 수 있는데, 이는 PEO가 PMO의 기공에 부분적으로 삽입이 되어 있어 PEO의 녹는점이 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 60 min이 지나면 PEO가 PMO에 삽입되어 고분자의 용융점이 관찰되지 않음을 알 수 있다. 고분자의 용융점에서 나타나는 흡열 피크의 면적은 고분자의 결정화 정도를 나타내는 척도로, 흡열피크의 면적이 증가하면 고분자의 결정화도가 높다. 고분자 삽입 20 min 후의 용융점에서의 흡열피크의 면적이 순수한 PEO의 용융점에서의 흡열피크의 면적보다 줄어들음을 알 수 있다. 이러한 결과는 PEO 고분자 사슬이 PMO의 기공에 삽입된 부분과 그렇지 못한 부분이 있는데, PMO에 삽입된 고분자 사슬은 비결정체이며 삽입되지 않은 고분자 사슬의 결정만 나타나기 때문이다. 고분자 사슬 전부가 PMO의 기공에 삽입되면 고분자 전체가 비결정체가 되기 때문에 용융점이 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 위의 XRD의 결과와 잘 일치함을 알

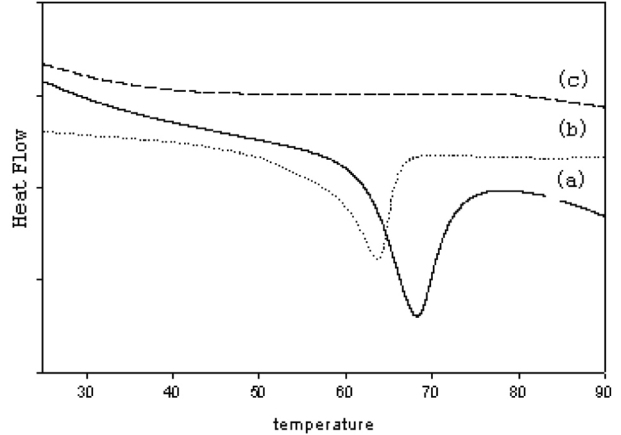


Figure 7. DSC curves of PEO penetrated PMO.

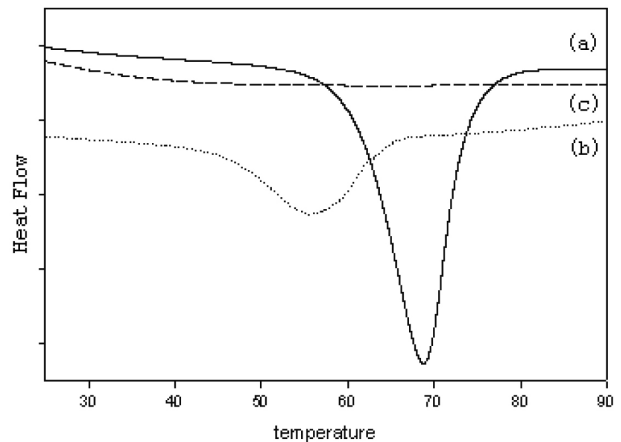


Figure 8. DSC curves of PEO penetrated calcined PMO.

수 있다.

다음은 소성시킨 PMO에 고분자인 PEO를 삽입시킨 결과를 DSC로 관찰하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. PMO를 소성하여 고분자를 20 min 동안 삽입한 결과 PEO 고분자의 용융점이 50 °C로서 많이 감소함을 알 수 있다. 이것은 PMO를 소성시킨 결과 PEO의 삽입이 더욱 용이하여, 미삽입된 고분자의 사슬이 적기 때문이다. 즉, PMO를 소성하지 않을 경우 PMO의 골격에 페닐기가 삽입하고자 하는 고분자인 PEO와의 친화력이 적기 때문이며, 따라서 소성하여 페닐기를 분해했을 경우 PEO의 삽입이 더욱 용이한 것으로 판단된다. 이러한 결과로 고분자의 특성과 포어 내부의 특성에 따라서 고분자의 삽입에 미치는 영향이 많으며, 이러한 사실은 메조포러스 물질의 기공을 적절히 개질할 수 있다면 어떤 물질을 선택적으로 흡착할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

전구체로서 BTEB를 합성하여 PMO를 합성한 결과 육각형의 벌집 모양 형태이며, PMO의 직경은 약 59.4 Å 인 PMO 메조포러스한 물질을 합성하였다. 합성된 PMO 메조포어에 PEO 고분자를 삽입하였으며, 삽입되는 과정을 XRD와 DSC로 관찰한 결과를 확인하였다. 즉, 고분자가 PMO의 메조포어에 삽입된 고분자 사슬은 PMO의 좁은 공간에서 고분자의 재배열이 제한적이기 때문에 비결정성을 나타내며,

따라서 PMO의 메조포어에 삽입된 PEO 사슬의 결정체 특성 피크 및 용융점이 사라짐을 확인하였다. 특히, 고분자의 삽입시간 60 min 지나면 PEO 고분자 사슬 전체가 삽입되어, PMO의 메조포어에 삽입된 PEO는 완전 비결정체 구조 형태의 고분자임을 확인하였다. 그리고 소성시킨 PMODP 고분자 PEO의 삽입이 용이하였는데, 이는 고분자의 종류와 메조포러스 물질의 특성에 따라서 많은 영향이 있음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. 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, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
3. S. Hitz and R. Prin S., *J. Catal.*, **168**, 194 (1997).
4. W. Hammond, E. Prouzet, SD. Mahanti, and T. J. Pinnavaia, *Microporous & Mesoporous.*, **27**, N. 1, 19 (1999).
5. X. S. Zhao, G. Q. Lu, and G. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075 (1996).
6. B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, and B. Viswanathan, *Catal. Lett.*, **39**, 63 (1996).
7. C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. Maclachlan, and G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2539 (1999).
8. T. Asefa, M. J. Maclachlan, H. Grondy, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 10, 1808 (2000).
9. D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431(1995).
10. D. J. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, T. J. Lee, and G. S. Sur, *J. Korean, Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1076 (2003).
11. C. O. Oriakhi, R. L. Nafshun, and M. M. Lerner, *Materials Research Bulletin*, **31**, 1513 (1996).
12. J. Bujdak, E. Hackett, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **12**, 2168 (2000).
13. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **23**, 456 (1999).
14. G. S. Sur, H. L. Sun, T. J. Lee, S. G. Lyu, and J. E. Mark, *Colloid and Polymer Science*, **281**, 1040 (2003).
15. K. J. Shea, D. A. Loy, and O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6700 (1992).
16. 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, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).