

Mit supramolekularen Templanten hergestellte mesoporöse Materialien wie das Pd-beschichtete Silicat Pd-TMS11, das sehr große Poren aufweist und dessen TEM-Aufnahme oben gezeigt ist, werden z. B. bei Polymerisationen, zur Immobilisierung von definierten homogenen Katalysatoren, in der Heck-Katalyse, in der Säurekatalyse und als einkapselnde Wirte für Ferrocenyleinheiten verwendet (von links nach rechts ist im Uhrzeigersinn jeweils ein Beispiel gezeigt).

# Synthese und Anwendungen von mit supramolekularen Templayern hergestellten mesoporösen Materialien

**Jackie Y. Ying,\* Christian P. Mehnert und Michael S. Wong**

Die Forschung an mit supramolekularen Templayern hergestellten mesoporösen Materialien begann Anfang der neunziger Jahre mit der Vorstellung der MCM-41- und M41S-Molekularsiebe. Diese Materialien weisen sehr ungewöhnliche Textureigenschaften auf: einheitliche Porenweiten mit Abmessungen, die größer sind als 20 Å, spezifische Oberflächen oberhalb von  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und eine langreichweitig geordnete Packung der Poren. Die mesoporösen Materialien werden mit Hilfe von supramolekularen Anordnungen von Tensidmolekülen hergestellt, die während der Syn-

these als Schablone für das anorganische Material dienen. Viele Forscher haben seitdem diese Technik der supramolekularen Template genutzt, um Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, neuen Poresystemen und neuartigen Eigenschaften zu entwickeln. Dieser Artikel bietet einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung an mesoporösen Materialien in drei Bereichen: Synthese, katalytische Eigenschaften sowie andere Anwendungen, die die Vorteile der Porenmorphologien nutzen. Verschiedene Mechanismen, die formuliert wurden, um die Bildung der

Mesostrukturen zu erklären, werden im Zusammenhang mit der Variation der Zusammensetzung diskutiert. Die katalytischen Anwendungen der mesoporösen Materialien werden besprochen, wobei im besonderen die kürzlich erschienene Patentliteratur behandelt wird. Andere Richtungen der Nutzbarmachung der mesoporösen Materialien werden ebenfalls vorgestellt.

**Stichwörter:** Amphiphile • Heterogene Katalyse • Mesoporosität • Molekularsiebe • Templaystsynthese

## 1. Einleitung

Nur sechs Jahre sind vergangen, seitdem Forscher der Mobil Research and Development Corporation über die aufregende Entdeckung der neuen, M41S genannten Familie von Molekularsieben berichteten.<sup>[1]</sup> Diese mesoporösen (Alumo-)Silicate, die wohldefinierte Porenweiten von 15–100 Å aufweisen, haben die Porenweitenbegrenzung der mikroporösen Zeolithe (<15 Å) durchbrochen. Die extrem großen spezifischen Oberflächen (>1000  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und die Möglichkeit, die Porenweiten genau einzustellen, gehören zu den vielen wünschenswerten Eigenschaften, die solche Materialien in den Brennpunkt großen Forschungsinteresses gerückt haben. M41S-Materialien haben auch einen neuen allgemeinen Ansatz in der Materialsynthese aufgezeigt, indem anstatt der Nutzung einzelner Moleküle als Template (wie bei der Zeolithsynthese) hier durch Selbstorganisation entstehende molekulare Aggregate oder supramolekulare Anordnungen als strukturdirigierende Agentien fungieren. Verschiedene

Aspekte der M41S- und verwandter mesoporöser Materialien wurden in Übersichten dargestellt: Brinker (Fortschritte bei porösen anorganischen Materialien),<sup>[2]</sup> Vartuli et al. (Synthese von M41S-Materialien),<sup>[3]</sup> Stucky et al. (biomimetische Synthese mesoporöser Materialien),<sup>[4]</sup> Raman et al. (poröse Silicate, deren Struktur durch Tensidmoleküle und Organosilicat-Vorstufen dirigiert wird),<sup>[5]</sup> Antonelli und Ying (Familie der mesoporösen Übergangsmetallocide, transition metal oxides, TMS),<sup>[6]</sup> Behrens (mesoporöse Übergangsmetallocide),<sup>[7]</sup> Zhao et al. (alumosilikatische MCM-41-Materialien)<sup>[8]</sup> und Sayari (katalytische Anwendungen von MCM-41).<sup>[9]</sup> Im folgenden bieten wir einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung an mesoporösen Materialien unter dem Gesichtspunkt der Beeinflussung der Zusammensetzung. Es wird nicht nur die Synthese (alumo-)silicatischer M41S-Materialien behandelt, sondern auch die Herstellung von solchen Substanzen, die mit Übergangsmetallatomen dotiert sind und von aus reinen Übergangsmetallociden bestehenden mesoporösen Materialien. Nach der Diskussion der wichtigsten Synthesewege und Bildungsmechanismen wird ein Überblick über die Anwendungen dieser Materialien geboten, mit spezieller Berücksichtigung der heterogenen Katalyse.

Entsprechend einer IUPAC-Definition werden anorganische Festkörper, die Poren mit Durchmessern im Größenbereich von 20–500 Å aufweisen, als mesoporöse Materialien

[\*] Prof. J. Y. Ying, Dr. C. P. Mehnert, M. S. Wong  
Department of Chemical Engineering  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Fax: (+1) 617-258-5766  
E-mail: jyying@mit.edu

bezeichnet. Beispiele für solche mesoporösen Materialien, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind, umfassen die M41S-Familie, Aerogele und verstreute Schichtstrukturen.<sup>[10]</sup> In diesem Artikel beschränken wir uns auf solche mesoporösen Materialien, die wie M41S durch supramolekulare Templat-synthese hergestellt werden. Die bei 20 Å liegende Grenze zwischen dem mikro- und dem mesoporösen Bereich ist

Tabelle 1. Porenweitenbereiche und repräsentative poröse anorganische Materialien.

Porenweiten- bereich	Definition	Beispiele	tatsächlicher Porenweitenbereich
makroporös	> 500 Å	Gläser	> 500 Å
mesoporös	20–500 Å	Aerogele	> 100 Å
		verstreute Schicht- verbindungen	10, 100 Å <sup>[a]</sup>
		M41S	16–100 Å
mikroporös	< 20 Å	Zeolith, Zeotype Aktivkohle	< 14.2 Å 6 Å

[a] Bimodale Porenweitenverteilung.

zweckmäßig gewählt, da alle Zeolithe und die verwandten Zeotypen demgemäß mikroporös sind; einige der durch supramolekulare Templat-synthese hergestellten Substanzen können allerdings ebenfalls mikroporös sein (siehe Abschnitt 2.4). Über die Templatroute mit Tensiden hergestellte mesoporöse Materialien werden gelegentlich als „Zeolithe“ bezeichnet und wegen der langreichweitigen Ordnung der Packung der Poren als „kristalline“ Materialien beschrieben. Diese Bezeichnungen sind nicht richtig, da die Porenwände dieser Materialien amorph sind und keine langreichweitige Ordnung aufweisen.

## 2. Mechanismen der Bildung von Mesostrukturen

Mehrere Modelle wurden vorgeschlagen, um die Bildung von mesoporösen Materialien zu erklären und einen brauchbaren Ausgangspunkt für die verschiedenen Synthesewege zu erhalten. Gemeinsam ist allen diesen Modellen, daß die Gegenwart von Tensiden in einer Lösung die Bildung einer

*Jackie Y. Ying, geboren in Taiwan und aufgewachsen in Singapur, studierte an The Cooper Union und promovierte 1991 als AT&T Bell Laboratories Scholar an der Princeton University. Anschließend war sie als Postdoc und Alexander von Humboldt Research Fellow bei Prof. H. Gleiter an der Universität des Saarlandes. Derzeit hat sie die St. Laurent Associate Professur am Chemical Engineering Department des Massachusetts Institute of Technology inne. Ihre Forschung konzentriert sich auf die Synthese von nanostrukturierten anorganischen Materialien für Anwendungen in der Katalyse, in Membranen und in modernen keramischen Werkstoffen. Sie ist Autorin von über 80 Publikationen und erhielt den Ross C. Purdy Award der American Ceramic Society, den David und Lucile Packard Fellowship, die Young Investigator Awards der National Science Foundation und des Office of Naval Research, den Camille Dreyfus Teacher-Scholar Award, den Royal Academy of Engineering ICI Faculty Fellowship und den American Chemical Society Faculty Fellowship Award in Solid-State Chemistry. Sie ist Mitglied im Board of Directors der Alexander von Humboldt Association of America und Mitherausgeberin mehrerer Zeitschriften.*



J. Y. Ying



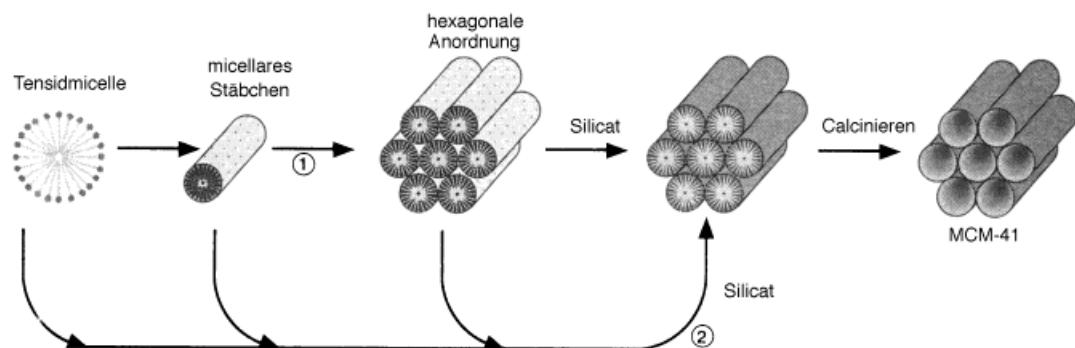
C. P. Mehnert



M. S. Wong

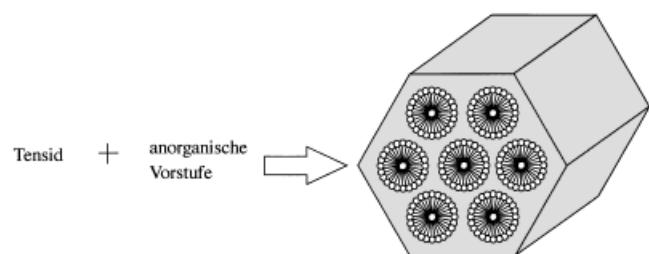
*Christian P. Mehnert studierte Chemie an der Technischen Universität München (1985–1992). Während dieser Zeit forschte er mit Dr. D. O'Hare an der Oxford University (1990) und Prof. J. Lewis an der Cambridge University (1991), bevor er seine Diplomarbeit über die Synthese neuer Aminocarbonchromkomplexe mit Prof. W. A. Herrmann und Prof. A. C. Filippou 1992 abschloß. Er arbeitete als Doktorand an der Oxford University bei Prof. M. L. H. Green über die Synthese neuer metallorganischer Komplexe mit Gasphasensynthesetechniken und die Reaktivität hoch Lewis-acider perfluorierter Borankomplexe. Nach der Promotion (D.Phil.) am Balliol College (1996) ging er als Postdoktorand zu Prof. Ying am Massachusetts Institute of Technology. Seine Forschung ist derzeit auf die Synthese und die Anwendung neuer nanostrukturierter Materialien für die Katalyse gerichtet. Besonderes Augenmerk genießt der Einbau von metallorganischen Katalysatoren in mesoporöse Molekularsiebe.*

*Michael S. Wong ist Doktorand am Massachusetts Institute of Technology. Er erhielt 1994 seinen B.S. in Chemical Engineering am California Institute of Technology und 1997 seinen M.S. in Chemical Engineering Practice am Massachusetts Institute of Technology. Seine Forschungsinteressen beinhalten die Synthese und Charakterisierung von auf nanostrukturiertem Zirconiumoxid basierenden Materialien für Anwendungen in der Säurekatalyse.*



Schema 2. Zwei mögliche Routen des LCT-Mechanismus.<sup>[1b]</sup>

anorganischen Mesostruktur aus den gelösten anorganischen Vorstufen kontrolliert (Schema 1). Tenside enthalten eine hydrophile Kopfgruppe und eine lange hydrophobe Schwanzgruppe in ein- und demselben Molekül. Sie werden sich so



Schema 1. Schematische Darstellung der Bildung von MCM-41 aus anorganischen Vorstufen und organischen Tensiden.

anordnen, daß die Wechselwirkungen zwischen den inkompatiblen Enden minimiert werden. Die Art und Weise, in der die anorganischen Vorstufen mit den Tensiden wechselwirken, ist der Punkt, in dem sich die verschiedenen Modelle unterscheiden; wir werden sehen, daß sich die verschiedenen Synthesewege, die Bildungsmodelle und die resultierenden Klassen von mesoporösen Materialien deutlich hinsichtlich der Art der Wechselwirkung zwischen den Tensiden und den anorganischen Vorstufen unterscheiden.

## 2.1. Reine Silicate

### 2.1.1. Der Flüssigkristalltemplat-Mechanismus

Die ursprüngliche M41S-Familie von mesoporösen Molekularsieben wird im allgemeinen hergestellt, indem geeignete Mengen einer Siliciumdioxidquelle (z.B. Tetraethylorthosilicat (TEOS), Ludox, pyrogene Kieselsäure, Natriumsilicat), eines Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensids (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB), einer Base (z.B. Natriumhydroxid oder Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH)) und Wasser zusammengegeben werden. Alumosilikatische M41S-Materialien werden erhalten, indem der Synthesemischung eine Aluminiumquelle zugesetzt wird. Die Mischung wird 24 bis 144 Stunden bei erhöhter Temperatur ( $> 100^\circ\text{C}$ ) behandelt, wobei sich ein fester Niederschlag bildet. Das mesostrukturierte organisch-anorganische Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt wird bei  $T \approx 500^\circ\text{C}$  in einem Gasstrom erhitzt, um das Tensid auszubrennen und so das mesoporöse Material zu erhalten.

Basierend auf der Ähnlichkeit zwischen flüssigkristallinen Tensidaggregaten, den lyotropen Phasen, und M41S wurde von den Forschern der Mobil Research and Development Corporation ein Flüssigkristalltemplat-Mechanismus (liquid crystal templating, LCT) vorgeschlagen.<sup>[1]</sup> Die Gemeinsamkeiten bestehen in der Abhängigkeit der Mesostruktur von der Länge der Kohlenwasserstoffkette der Tensidgruppe,<sup>[11]</sup> in den Auswirkungen von Variationen der Tensidkonzentration und im Einfluß organischer Schwellungsgentien. Für die Bildung von MCM-41 (das hexagonal gepackte zylindrische Mesoporen enthält) als für die M41S-Klasse repräsentatives Material wurden zwei mechanistische Wege von den Forschern der Mobil Research and Development Corporation vorgeschlagen (Schema 2):

- 1) Die Alumosilicat-Vorstufen besetzen die Zwischenräume einer bereits existierenden hexagonalen lyotropen Flüssigkristallphase (liquid crystal, LC) und lagern sich auf den micellaren Stäben der LC-Phase ab.
- 2) Die anorganischen Spezies induzieren die Bildung einer geordneten hexagonalen Anordnung der Tensidmoleküle.

In jedem Falle wechselwirken die anorganischen Spezies (die bei den verwendeten hohen pH-Werten negativ geladen sind) vorzugsweise mit den positiv geladenen Ammoniumkopfgruppen des Tensids und kondensieren dann zu einem festen, durchgehenden Gerüst. Die sich ergebende organisch-anorganische Mesostruktur kann auch als eine hexagonale Anordnung von micellaren Tensidstäben, die in eine Silicatmatrix eingebettet sind, angesehen werden; das Entfernen der Tensidmoleküle führt zum offenen mesoporösen MCM-41-Gerüst. Es hat sich herausgestellt, daß die Synthese nicht gemäß Weg 1 abgelaufen sein kann, da die verwendeten Tensidkonzentrationen weit unterhalb der kritischen Micellenkonzentration (critical micelle concentration, CMC) liegen, die für die Bildung des hexagonalen Flüssigkristalls nötig ist.<sup>[12]</sup> Kürzlich wurde aber gezeigt, daß dieser Weg unter anderen Synthesebedingungen möglich ist (siehe Abschnitt 2.1.5).

Der zweite mechanistische Weg des LCT-Prozesses wurde vage als eine kooperative Selbstorganisation des Ammoniumtensids und der Silicatvorstufe unterhalb der CMC beschrieben. Zwar ist bekannt, daß eine vorgebildete LC-Phase für die Bildung von MCM-41 nicht notwendig ist, aber bisher gibt es noch keine allgemein anerkannte Vorstellung über die Einzelheiten der Bildungsschritte. Mehrere mechanistische Modelle, bei denen angenommen wird, daß die Silicatspezies die Bildung einer LC-Phase unterhalb der CMC fördern, wurden vorgeschlagen.

### 2.1.1.1. Organisation von Silicat-umhüllten Tensidstäbchen

Davis und Mitarbeiter<sup>[13]</sup> fanden durch In-situ-<sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie heraus, daß sich während der MCM-41-Synthese die hexagonale LC-Phase gar nicht bildete. Sie schlugen vor, daß die Bildung von MCM-41 unter den bei der Mobil Research and Development Corporation benutzten Synthesebedingungen mit der Ablagerung von zwei bis drei Einfachschichten der Silicatvorstufe auf isolierte micellare Tensidstäbchen beginnt (Schema 3). Die mit Silicat umhüllten

Synthesemischung gebildete Phase ist, wie durch Röntgenbeugung (X-ray diffractometry, XRD) festgestellt wurde, eine Schichtverbindung, die aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen den anionischen Silicatspezies und den kationischen Tensidkopfgruppen entsteht (Schema 5). Mit der Kondensation der Silicatspezies wird die Ladungsdichte des Silicateils verringert. Einhergehend damit krümmen sich die Schichten, um den Ladungsdichteausgleich mit den Tensidkopfgruppen aufrecht zu erhalten, so daß sich die lamellaren in die hexagonale Mesostruktur umwandelt.

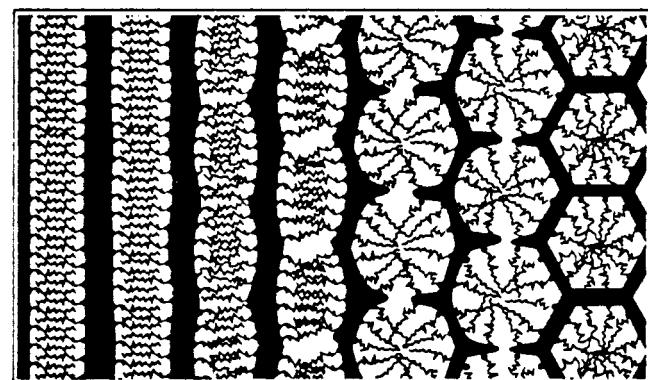


Schema 3. Aggregation von mit Silicat umhüllten Stäbchen (aus Lit. [13]).

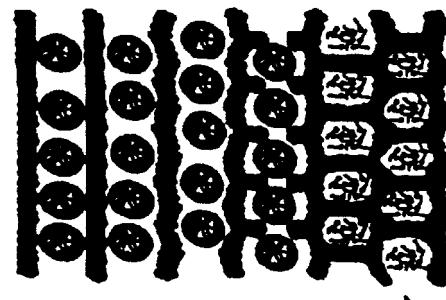
Stäbchen sind zunächst zufällig angeordnet, um sich schließlich in eine hexagonale Mesostruktur zu packen. Erwärmen und Altern vervollständigt dann die Kondensation des Silicats zur MCM-41-Mesostruktur.

### 2.1.1.2. Wellung von Silicatschichten

Steel et al.<sup>[14]</sup> schlugen auf der Basis ihrer <sup>15</sup>N-NMR-spektroskopischen Untersuchungen vor, daß sich die Tensidmoleküle bei Zugabe der Silicatspezies direkt zu einer hexagonalen LC-Phase anordnen, anstatt mit Silicat bedeckte micellare Stäbchen zu bilden. Die Silicatspezies sind zunächst in Schichten angeordnet, mit Reihen von zylindrischen Stäbchen, die zwischen diese Schichten intercaliert sind (Schema 4). Das Altern der Mischung führt dazu, daß die



Schema 5. Durch das Erfordernis des Ladungsdichteausgleichs induzierte Krümmung.<sup>[15]</sup> Der Pfeil deutet die Reaktionskoordinate an.

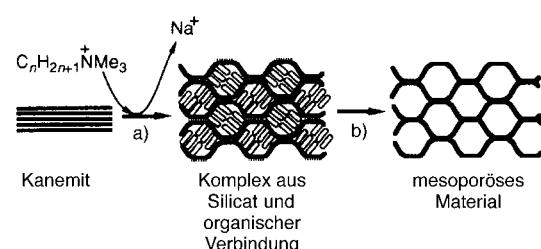


Schema 4. Faltenbildung bei Silicatschichten (aus Lit. [14]).

Schichten sich wellen und um die Stäbchen herum kollabieren, so daß eine Umwandlung in die tensidhaltige hexagonale MCM-41-Mesostruktur erfolgt.

### 2.1.1.3. Ladungsdichteausgleich

Ein auf dem Ausgleich der Ladungsdichten basierendes mechanistisches Modell wurde von Monnier et al.<sup>[15]</sup> sowie Stucky et al.<sup>[16]</sup> vorgeschlagen, gemäß dem sich MCM-41 aus einer lamellaren Phase bilden kann. Die zuerst aus der

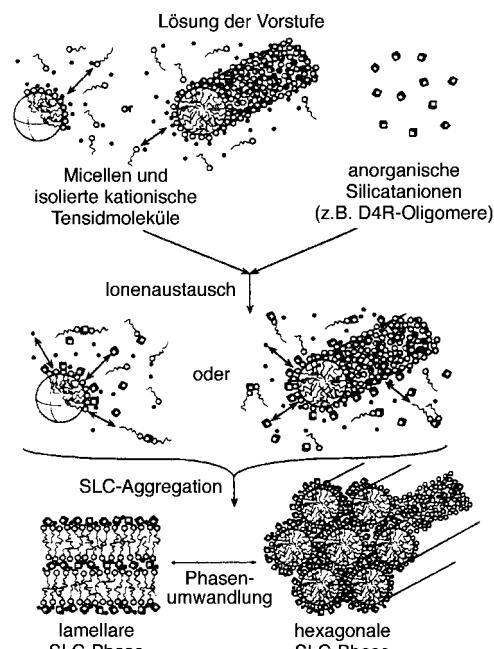


Schema 6. Faltung von Silicatschichten um intercalierte Tensidmoleküle.<sup>[17b]</sup> a) Ionenaustausch; b) Calcinieren.

endgültige Produkt soll MCM-41 sehr ähnlich sein, aber keine Gemeinsamkeiten mit der ursprünglichen Kanemitstruktur mehr aufweisen. Vartuli et al.<sup>[12]</sup> fanden jedoch, daß in von Kanemit abgeleiteten mesoporösen Materialien die Schichtstrukturen noch vorhanden sind.

### 2.1.1.5. Silicatrophe Flüssigkristalle

Man fand, daß unter Synthesebedingungen, die die Kondensation des Silicats unterbinden, z. B. niedrige Temperaturen und hohe pH-Werte (ca. 14), ein echter kooperativer Selbstordnungsprozeß der Silicatspezies und der Tensidmoleküle möglich ist. Firouzi et al.<sup>[18]</sup> zeigten durch  $^2\text{H}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Neutronenstreuung eindeutig, daß eine micellare Lösung von CTAB sich in der Gegenwart von Silicatanionen in eine hexagonale Phase umwandelt; dies stimmt mit dem Effekt überein, den Elektrolyte auf micellare Phasenumwandlungen haben.<sup>[19]</sup> Die Silicatanionen wurden gegen die Halogenid-Gegenionen des Tensids ausgetauscht, so daß sich ein „silicatropfer“ Flüssigkristall (silicatropic liquid crystal, SLC) mit Silicatumkrusteten zylindrischen Micellen bildet (Schema 7). Die



Schema 7. Bildung einer silicatropen Flüssigkristallphase.<sup>[18]</sup>

SLC-Phase wies ein typischen lyotropen Systemen sehr ähnliches Verhalten auf, allerdings mit den Unterschieden, daß die Tensidkonzentrationen sehr viel niedriger und die Silicat-Gegenionen reaktiv sind.<sup>[20]</sup> Erhitzen der SLC-Phase führt dazu, daß die Silicate irreversibel zu MCM-41 kondensieren.

Firouzi et al.<sup>[18, 20]</sup> zeigten auch, daß zusätzlich zu der Bedingung, den Ladungsausgleich aufrecht zu erhalten, also zur elektrostatischen Wechselwirkung, bei den hohen pH-Werten eine bevorzugte Bindung der Ammoniumkopfgruppe an die mehrfach geladenen Silicatanionen vom Doppelviererring(D4R)-Typ ( $[\text{Si}_3\text{O}_{20}]^{8-}$ ) auftritt. Die Wechselwirkung war so stark, daß sich nach Zugabe einer Lösung eines Alkyltrimethylammoniumtensides zu einer Silicatlösung, die keine D4R-Oligomere enthält, ein neues Gleichgewicht einstellt und sich D4R-Spezies bilden. Es wurde vorgeschlagen, daß dieses Verhalten auf die nahezu übereinstimmenden projezierten Flächen eines D4R-Anions und einer Ammoniumkopfgruppe

(0.098 bzw.  $0.094 \text{ nm}^2$ ) und auf die richtige Ladungsverteilung auf den projezierten Oberflächen zurückzuführen sei.

Fyfe und Fu<sup>[21]</sup> waren in der Lage, mesostrukturierte Silicate ausgehend von D4R-Silicaten herzustellen. Das Vereinigen der D4R-Vorstufen mit Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) lieferte mesostrukturierte Niederschläge. Die Kontrolle des Kondensationsgrades des Silicats in der Mesostruktur durch Behandlung mit sauren Dämpfen führte zu kubischen, lamellaren und hexagonalen intermediären Phasen (siehe Abschnitt 2.1.3).

### 2.1.1.6. Cluster von Silicatstäben

Die bisher geschilderten Theorien sehen die Bildung von MCM-41 als eine Abfolge von Vorgängen, die innerhalb einer wäßrigen Lösung homogen ablaufen. Eine kürzlich erschienene Arbeit zeigt, daß MCM-41 sich heterogen bilden könnte. Regev<sup>[22]</sup> fand durch Tieftemperatur-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Kleinwinkelröntgenbeugung (small-angle X-ray scattering) Beweise für intermediäre MCM-41-Strukturen in Form von Clustern stäbchenartiger Micellen, die mit einer Haut von Silicat umwickelt sind. Die Cluster ausgedehnter Micellen traten vor der Bildung eines Niederschlages auf. Im Fortgang der Reaktion, so schlägt Regev vor, diffundieren die Silicatspezies hin zu den einzelnen Oberflächen und lagern sich innerhalb des Clusters ab; schließlich wurden aus den Clustern gestreckter Micellen Silicat-beckte Micellen. Somit dienen die Cluster von Micellen als Nucleationszentren für die MCM-41-Bildung.

### 2.1.2. Der verallgemeinerte Flüssigkristalltemplat-Mechanismus: elektrostatische Wechselwirkungen

Ein allgemeiner Bildungsmechanismus, der auf der speziellen Art der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einer gegebenen anorganischen Vorstufe *I* und der Tensidkopfgruppe *S* beruht, wurde von Huo et al.<sup>[23]</sup> vorgeschlagen. Gemäß dieser Nomenklatur läßt sich der Weg 2 des ursprünglichen LCT-Mechanismus (Schema 2), in dem anionische Silicatspezies und kationische quaternäre Ammoniumtenside eine Rolle spielen, als  $S^+I^-$ -Mechanismus klassifizieren. Diesen Gedanken weiterführend lassen sich andere ladungsgesteuerte Wechselwirkungen als  $S^-I^+$ ,  $S^+X^-I^+$  ( $X^-$  ist ein Gegenion) und  $S^-M^+I^-$  ( $M^+$  ist eine Metallkation) bezeichnen. Diese Klassifizierung ist insbesondere dann hilfreich, wenn andere Arten der anorganisch-organischen Wechselwirkungen auftreten (Abbildung 1). Der Erfolg des kooperativen Templatmechanismus, den wir hier als den verallgemeinerten LCT-Mechanismus bezeichnen (Schema 8), wird durch diverse Beispiele organisch-anorganischer Mesostrukturen belegt (siehe Abschnitt 2.3.1). Huo et al. fanden,<sup>[23]</sup> daß die Silicatmesostrukturen auch über die  $S^+X^-I^+$ -Route gebildet werden. Da unterhalb des isoelektrischen Punktes von Siliciumdioxid unter sauren Bedingungen gearbeitet wurde ( $\text{pH} \approx 2$ ), waren die Silicatspezies kationisch ( $I^+$ ). Trotzdem konnten dieselben Ammoniumtenside  $S^+$  als strukturdirigierende Agenten verwendet werden, aber die Halogenid-Gegenionen  $X^-$  sind an diesem Mechanismus beteiligt, da sie als Puffer dienen, um die Abstoßung zwischen  $I^+$  und  $S^+$

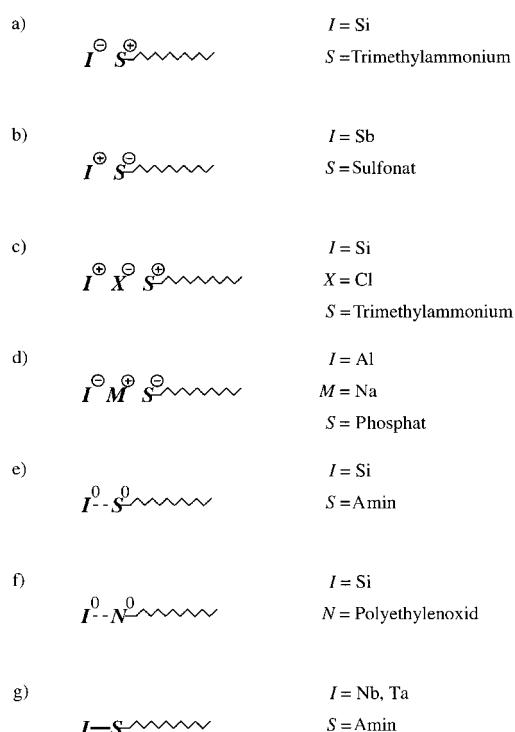
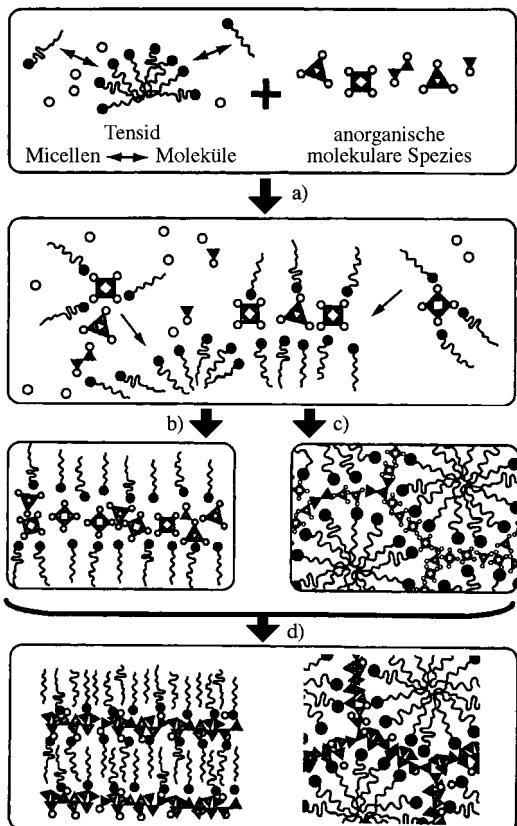


Abbildung 1. Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungsarten zwischen anorganischen Bestandteilen und der Tensidkopfgruppe: elektrostatisch: a)  $S^+I^-$ , b)  $S^-I^+$ , c)  $S^+X^-I^+$  und d)  $S^-M^+I^-$ , über Wasserstoffbrückenbindungen: e)  $S^0I^0$  und f)  $N^0I^0$  sowie über kovalente Bindungen: g)  $S-I$ .



Schema 8. Die kooperative Templatwirkung im Rahmen des verallgemeinerten LCT-Mechanismus.<sup>[23b]</sup> a) Kooperatives Keimbildung; b, c) Flüssigkristallbildung mit molekularen anorganischen Verbindungen; d) Polymerisation und Kondensation der anorganischen Spezies.

über schwache Wasserstoffbrückenbindungen abzumildern. Die so hergestellten Materialien sind als „im Sauren hergestellte Messtrukturen“ (acid-prepared mesostructures, APMS) bekannt geworden.

### 2.1.3. Die Bildung nichthexagonaler Mesophasen

Es gibt zwei Synthesewege, um silicatische mesoporöse Molekularsiebe verschiedener Mesophasen herzustellen: die basische Route ( $S^+I^-$ ) und die saure Route ( $S^+X^-I^+$ ). Im basischen Medium lassen sich drei wohldefinierte Messtrukturen der M41S-Familie herstellen: MCM-41, MCM-48 und MCM-50<sup>[24]</sup> (Tabelle 2, Abbildung 2). MCM-41 weist eine

Tabelle 2. Mesophasen silicatischer Molekularsiebe mit den entsprechenden Syntheseparametern.

Bezeichnung	Mesophase	Raumgruppe	Parameter
MCM-41 <sup>[1, 24]</sup>	hexagonal <sup>[a]</sup>	$p6m$	$[\text{Tensid}]/[\text{Si}] < 1$
MCM-48 <sup>[1, 24]</sup>	kubisch	$Ia\bar{3}d$	$[\text{Tensid}]/[\text{Si}] = 1 - 1.5$
MCM-50 <sup>[1, 25]</sup>	lamellar	$p2$	$[\text{Tensid}]/[\text{Si}] = 1.2 - 2$
SBA-1 <sup>[23, 26]</sup>	kubisch	$Pm\bar{3}n$	$g = 1/3^{[b]}$
SBA-2 <sup>[29]</sup>	hexagonal <sup>[c]</sup>	$P6_3/mmc$	$g < 1/3^{[b]}$
SBA-3 <sup>[26]</sup>	hexagonal <sup>[a]</sup>	$p6m$	$g = 1/2^{[b]}$

[a] Zweidimensionale Anordnung. [b]  $g = V/a_0l$ . [c] Dreidimensionale Anordnung.

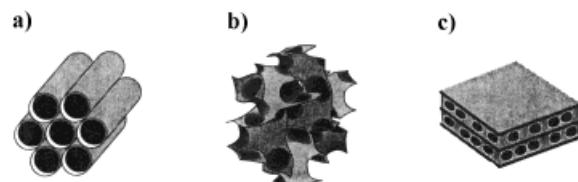


Abbildung 2. Strukturen mesoporöser M41S-Materialien: a) MCM-41, b) MCM-48 und c) MCM-50.<sup>[3]</sup>

hexagonal gepackte Anordnung nicht miteinander verknüpfter zylindrischer Poren auf. Die Struktur von MCM-48 gehört der kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  an. Man kann sich die Struktur vorstellen als zwei ineinander verschlungene Netze aus kugelförmigen Käfigen, die durch ein kontinuierliches Silicatgerüst voneinander getrennt sind. MCM-50 weist in der nichtcalcinierten Form eine lamellare Struktur auf; wird das Tensid nach der Synthese durch Behandlung mit TEOS entfernt, so bildet sich ein mesoporöses verstrebtes Schichtmaterial.<sup>[25]</sup> Vartuli et al.<sup>[24]</sup> fanden, daß das molare Verhältnis Tensid:Silicium der entscheidende Syntheseparameter ist, der über die gebildete Mesophase entscheidet (Tabelle 2). Bei sich dem Wert von 2:1 näherrnden Verhältnissen wurde eine Struktur gebildet, die das „kubische Octamer“ enthält. Das nicht kondensierte Material besteht aus D4R-Silicatanionen, die mit Tensiden komplexiert sind; das Auftreten dieser molekular aufgebauten Verbindungen bestätigt erneut die bevorzugte Bindung von D4R-Silicaten mit Ammoniumtensiden.

Über den sauren Syntheseweg wurden APM-Materialien, die als SBAs bezeichnet werden, hergestellt.<sup>[26]</sup> SBA-1 weist eine kubische Struktur auf (Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$ ; Abbildung 3),<sup>[23, 26]</sup> die aber nicht wie jene von MCM-48 ( $Ia\bar{3}d$ ) bikontinuierlich ist; SBA-3 (Raumgruppe  $p6m$ ) ist das

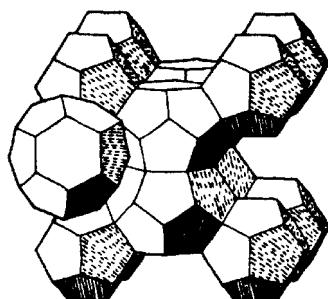


Abbildung 3. Struktur der kubischen  $Pm\bar{3}n$ -Phase. Die Polyeder stellen Micellen dar.<sup>[27]</sup>

Gesamtgerüstladung von SBA-3 nur leicht positiv, so daß Tenside und Gegenionen ( $S^+X^-$ ) durch Erhitzen in Ethanol unter Rückfluß entfernt werden können. Demgegenüber ist das anorganische Gerüst von MCM-41 negativ geladen, und die Tensidmoleküle können nur durch Erhitzen unter Rückfluß mit saurem Alkohol ausgewaschen werden.

Ein anderer Aspekt der Mesphasenbildung ist die Art und Weise, in der sich die Tensidschwanzgruppen im Material packen. Huo et al.<sup>[26]</sup> wendeten das Konzept des effektiven Tensidpackungsparameters  $g = V/a_0 l$ , wie er auch für lyotrope Flüssigkristallphasen benutzt wird, auf Silicatmesphasen an.<sup>[28]</sup> Der Packungsparameter kann benutzt werden, um in erster Näherung die in einem bestimmten LC-System gebildete Phase vorherzusagen; er wird beeinflußt durch das gesamte Volumen  $V$  des Tensids, die effektive Kopfgruppenfläche  $a_0$  und die Länge der Tensidkette  $l$ . Huo et al.<sup>[29]</sup> nutzten dieses Konzept, indem sie mit Geminitensiden (zwei Ammoniumtensidmoleküle, die zwischen den Kopfgruppen kovalent verknüpft sind) SBA-2 herstellten. Die Raumgruppe von SBA-2 ist  $P6_3/mmc$ . Die Struktur entspricht der einer hexagonal dichten Kugelpackung, wobei man sich die Kugeln als sphärische Micellen vorstellen kann. Diese Struktur findet man bei klassischen LC-Systemen nicht. Die Herstellung von MCM-48 ( $Ia\bar{3}d$ ) gelang auch über die Einstellung von  $g$  durch Zugabe von Alkohol zur Synthesemischung<sup>[30]</sup> oder durch Verwendung von gemischten kationisch-anionischen Tensiden.<sup>[31]</sup>

#### 2.1.4. Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen

Tanev und Pinnavaia<sup>[32]</sup> zeigten, daß mesoporöses Siliciumdioxid auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Alkylaminkopfgruppe ( $S^0$ ) und hydrolysiertem TEOS ( $I^0$ ) gebildet werden kann (Abbildung 1e). Die Materialien lassen allerdings eine langreichweitige Ordnung der Poren vermissen und weisen größere Anteile von Interpartikel-Mesoporosität auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen fehlen, die gewöhnlich die Packung der micellaren Stäbe kontrollieren. Diese neutrale Templatssynthese führt zu mesoporösen Silicaten mit dickeren Wänden und einer höheren thermischen Stabilität, verglichen mit den nach dem LCT-Ansatz erhaltenen Silicaten.<sup>[33]</sup> Das Silicatgerüst der Mesophase ist neutral, so daß die Tenside sich durch Lösungsmittelextraktion entfernen ließen. Tanev und Pinnavaia<sup>[34]</sup>

bauten die  $S^0I^0$ -Route weiter aus, indem sie doppelköpfige Alkylamine ( $\alpha,\omega$ -Dialkylamine) benutzten, um poröse lamellare Mesostrukturen herzustellen.

Eine andere Syntheseroute, die auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht, nutzt Tenside mit einer Polyethylenoxidkopfgruppe (Abbildung 1f).<sup>[35]</sup> Da die Länge der Kopfgruppe und jene der Schwanzgruppe angepaßt werden können, lassen sich Poren mit Durchmessern bis zu 58 Å herstellen, ohne daß Schwellungsagentien benutzt werden müssen. Die Polyethylenoxidkopfgruppe ist nichtionisch ( $N^0$ ), was sie von der Aminkopfgruppe ( $S^0$ ) unterscheidet, die ungeladen ist und ionisiert werden kann. Die nichtionische Route ( $N^0I^0$ ) scheint besser geordnete Poren zu liefern als der neutrale Syntheseweg ( $S^0I^0$ ), aber die langreichweitige Ordnung der hexagonalen Packung wird noch nicht erreicht. Die Poren waren eher „wurmartig“ als stäbchenförmig-zylindrisch.

#### 2.1.5. Der echte Flüssigkristalltemplat-Mechanismus

Attard et al.<sup>[36]</sup> zeigten, daß monolithische mesoporöse Silicate im flüssigkristallinen Phasenbereich einer Polyethylenoxidtensidlösung hergestellt werden können. Tetramethylorthosilicat (TMOS) wurde in der LC-Lösung unter Abspaltung von Methanol, welches den LC destabilisiert, gelöst, wobei eine hexagonale Mesophase entstand; auch die  $Ia\bar{3}d$ -Struktur und lamellare Phasen konnten so in Abhängigkeit von der Länge der Schwanzgruppe hergestellt werden. Dieser Syntheseansatz kann als eine echte LCT-Route angesehen werden und belegt somit die prinzipielle Gangbarkeit der Route 1 des ursprünglich für MCM-41 vorgeschlagenen LCT-Mechanismus (Schema 2).<sup>[1b]</sup> Bei dieser Herstellungsmethode sind die Wechselwirkungen zwischen den organischen und den anorganischen Spezies weniger wichtig als das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase. Göltner und Mitarbeiter<sup>[37]</sup> zeigten, daß amphiphile Diblockcopolymere (mit einer Polyethylenoxidkopfgruppe und einer Polystyrolschwanzgruppe) auch als Template für die Herstellung rißfreier Monolithe von mesoporösem Siliciumdioxid verwendet werden können.

#### 2.1.6. Bildung anderer Mesphasen

Mesoporöse Silicate mit weniger gut definierten Poresystemen als jene der M41S- und SBA-Materialien können entstehen, wenn zusätzlich ein Salz in die Synthesemischung eingebracht wird. Die Strukturen dieser Materialien weichen, wie durch XRD und TEM festgestellt wurde, von der idealen hexagonalen Porenpackung von MCM-41 ab. Die langreichweitige Ordnung der Materialien ist aber noch nicht ein eindeutiges Anzeichen dafür, daß diese „besser“ sind. McGrath et al.<sup>[38]</sup> zeigten, daß eine „Schwamm“-Phase ( $L_3$ ) mesoporöser Silicate durch Verwendung von Cetylpyridiniumbromidtensiden, Hexanol als Co-Tensid, Natriumchlorid und Wasser hergestellt werden kann. Nach Zugabe von TMOS und Altern gelierte die Lösung in monolithischer Form. Die  $L_3$ -Phase kommt auch in lyotropen Tensidlösungen vor, sie weist aber keine langreichweitige Ordnung auf (Abbildung 4). Wegen der speziellen Eigenschaften der  $L_3$ -

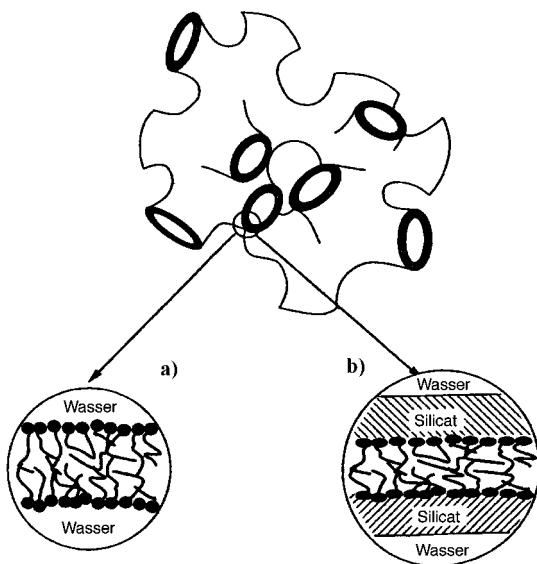


Abbildung 4. In der  $L_3$ -Phase trennt das Silicatgerüst wäßrige Bereiche vom Tensid.<sup>[38]</sup>

Phase (die als eine zufällig verknüpfte, bikontinuierliche kubische Phase angesehen werden kann) kann das Porenvolumen des Materials einfach über die Menge des Wassers in der Lösung eingestellt werden, und es ist nicht notwendig, das Tensid zu entfernen, um zu einem mesoporösen Material zu gelangen.

In einem anderen Ansatz fügten Ryoo et al.<sup>[39]</sup> einer Synthesemischung mit hohem pH-Wert Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) hinzu und erhielten so ein unter hydrothermalen Bedingungen stabiles mesoporöses Silicat, das als KIT-1 bezeichnet wurde und ein stark verzweigtes Netzwerk von Poren, ähnlich wie in der  $L_3$ -Tensidphase, aufwies. Es wurde vorgeschlagen, daß das EDTA-Polyalz die Umwandlung der hexagonalen Phase in die  $L_3$ -artige Mesophase veranlaßt.<sup>[39]</sup> Bei diesen fehlgeordneten mesoporösen Materialien kann stets noch zumindest ein starker XRD-Peak im Bereich kleiner Winkel detektiert werden.

## 2.2. Dotierte Silicate

Das Interesse daran, mesoporöse Silicate mit Metallatomen zu dotieren, begründet sich in der Möglichkeit, katalytisch aktive Materialien zu entwickeln. Der Einbau eines zweiten Metalls scheint angesichts der verschiedenen möglichen Synthesemechanismen einfach, aber der Grad der Dotierung, die Reproduktion der Mesophase, die im reinen Silicatsystem erhalten wird, und die Stabilität der resultierenden mesoporösen Materialien können nicht vorhergesagt werden. In der ursprünglichen Arbeit der Mobil Research and Development Corporation wurde angegeben, daß tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome isomorph Siliciumatome im MCM-41-Gerüst ersetzen könnten, wie dies auch bei Zeolithen der Fall ist; der mögliche Substitutionsgrad hing aber von der Art der Aluminiumvorstufe und der Herstellungsmethode ab.<sup>[40, 45]</sup> Die größte Aluminiummenge, die eingebaut werden konnte, ohne daß oktaedrisch koordiniertes, nicht zum Gerüst

gehöriges Aluminium auftritt, wurde zu etwa 9 Mol-% angegeben.<sup>[45]</sup> Fu et al.<sup>[46]</sup> berichteten über den Einbau von bis zu 50 Mol-% Al in MCM-41. Sie benutzten spezielle Alumosilicat-Ionen ( $[Al_4Si_4(OH)_8O_{12}]^{4-}$ ), die eine ähnliche würfelförmige Struktur wie D4R-Silicate aufweisen; die sich ergebenden Materialien zeigten jedoch nur wenig Ähnlichkeit mit MCM-41 und unterlagen einer Desaluminierung. Ryoo et al.<sup>[40]</sup> zeigten, daß Aluminium sogar dann in MCM-41 eingebaut werden kann, wenn es der Synthesemischung erst nach dem Ausfallen eines mesostrukturierten, reinen Silicatmaterials zugefügt wird.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, in denen die Dotierung von MCM-41 mit einer Vielzahl verschiedener Metalle beschrieben wird (Tabelle 3); die dotierten MCM-41-Mate-

Tabelle 3. Arbeiten über Dotierungen in silicatischen M41S-Materialien.

Autoren	dotie- rendes Metall	molares Verhältnis Si/dotierendes Metall	Synthese- route <sup>[a]</sup>
Beck et al. <sup>[1b]</sup>	Al	15	$S^+I^-$
Corma et al. <sup>[41]</sup>	Ti	56	$S^+I^-$
Reddy et al. <sup>[42]</sup>	V	60	$S^+I^-$
Tanev et al. <sup>[43]</sup>	Ti	100 <sup>[b]</sup>	$S^0I^0$
Sayari et al. <sup>[44]</sup>	B	6.25 <sup>[b]</sup>	$S^+I^-$
Luan et al. <sup>[45]</sup>	Al	10	$S^+I^-$
Fu et al. <sup>[46]</sup>	Al	ca. 1 <sup>[b]</sup>	$S^+I^-$
Zhao und Goldfarb <sup>[47]</sup>	Mn	11	$S^+I^-$
Abdel-Fattah und Pinnavaia <sup>[48]</sup>	Sn	99	$S^0I^0$
Cheng et al. <sup>[49]</sup>	Ga	30	$S^+I^-$
Cheng und Klinowski <sup>[50]</sup>	Ga, Al	57, 57	$S^+I^-$
Koyano und Tatsumi <sup>[51]</sup>	Ti	80	$S^+I^-$ (MCM-48)
Tuel und Gontier <sup>[52]</sup>	Al	6	$S^0I^0$
	Ga	31	$S^0I^0$
	Fe	55	$S^0I^0$
	B	17	$S^0I^0$
Tuel et al. <sup>[53]</sup>	Zr	17	$S^0I^0$
Ulagappan und Rao <sup>[54]</sup>	Cr	30 <sup>[b]</sup>	$S^+I^-$
Zhang und Pinnavaia <sup>[55]</sup>	Ti	50 <sup>[b]</sup>	$S^+I^-$ (MCM-48)
	Cr	50 <sup>[b]</sup>	$S^+I^-$ (MCM-48)
	V	50 <sup>[b]</sup>	$S^+I^-$ (MCM-48)
Zhang et al. <sup>[56]</sup>	Ti	277, 76	$S^+X^-I^-, S^0I^0$
	V	434, 131	$S^+X^-I^-, S^0I^0$
	Cr	163, 70	$S^+X^-I^-, S^0I^0$
	Mn	3332, 118	$S^+X^-I^-, S^0I^0$
	Mo	95, 199	$S^+X^-I^-, S^0I^0$
Echchahed et al. <sup>[57]</sup>	Fe	40	$S^+I^-$ (MCM-48)
He et al. <sup>[58]</sup>	Fe	52	$S^0I^0$
Jones et al. <sup>[59]</sup>	Zr	25	$S^+I^-$
Zhang und Ying <sup>[60]</sup>	Nb	10	$S^+I^-$
Wong et al. <sup>[61]</sup>	Zr	5	$S^+X^-I^-$

[a] Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich um MCM-41-Strukturen.

[b] Molares Verhältnis der Synthesemischungen, nicht der calcinierten Materialien.

rialien wurden hauptsächlich im Hinblick auf katalytische Anwendungen untersucht (siehe Abschnitt 3.1). Das amorphe Silicatgerüst von MCM-41 kann auch andere Metalle als Aluminium aufnehmen; oberhalb einer bestimmten Grenze aber wird die Stabilität des calcinierten Materials beeinflußt. Dementsprechend waren die Dotierungsgrade für calcinierte MCM-41-Materialien im allgemeinen niedrig und lagen höchstens bei 1–2 Mol-%. Daß andere Metalle nur einen so geringen Dotierungsgrad erreichen, steht im Gegensatz zum

Einbaugrad des Aluminiums; dieser Unterschied beruht auf der leichten Substituierbarkeit der Siliciumatome im Silicatgerüst durch Aluminiumzentren, die eine ähnliche Kationengröße und dieselbe Koordination wie Siliciumatome aufweisen. Tuel und Gontier<sup>[52]</sup> zeigten, daß sich über die „neutrale“  $S^0I^0$ -Route wesentlich höhere Substitutionsgrade tetraedrisch koordinierter dreiwertiger Metallkationen erreichen lassen als über den elektrostatischen Ansatz. Die Einbaugrade hängen offensichtlich stark vom Syntheseweg und vom pH-Wert des Reaktionsgemisches ab. Die meisten dotierten MCM-41-Materialien wurden im Basischen ( $S^+I^-$ ) hergestellt; einige wenige wurden unter sauren Bedingungen synthetisiert ( $S^+X^-I^+$ ),<sup>[56]</sup> wobei nur niedrige Einbaugrade erreicht wurden (Tabelle 3). Im Unterschied dazu zeigten Wong et al., daß MCM-41-artige Materialien mit sehr hohen Zr-Gehalten (ca. 17 Mol-%) über die  $S^+X^-I^+$ -Route erhalten werden können.<sup>[61]</sup> Zhang und Ying<sup>[60]</sup> fanden, daß bei hohen pH-Werten bis zu 10 Mol-% Nb in MCM-41 eingebaut werden können; diese Materialien wurden dann genutzt, um aminosubstituierte Porphyrinverbindungen daran zu verankern<sup>[151]</sup> (siehe Abschnitt 3.3).

## 2.3. Materialien mit nichtsilicatischen Zusammensetzungen

### 2.3.1. Der verallgemeinerte Flüssigkristalltemplat-Mechanismus – erste Ansätze

Der erste Ausflug in den Bereich der mesostrukturierten Materialien mit nichtsilicatischen Zusammensetzungen erfolgte auf der Basis des verallgemeinerten LCT-Mechanismus von Huo et al.<sup>[23]</sup> Man fand, daß mesostrukturierte Oxide mit den folgenden Metallen gebildet werden können: Sb, Fe, Zn, Pb, W und Mo.<sup>[23, 62]</sup> Die meisten Mesophasen aber wiesen eine Schichtstruktur auf und lieferten nach der Entfernung des Tensids keine porösen Materialien. Auch bei den wenigen hexagonalen Phasen, die erhalten wurden, brach die Mesostruktur nach der Templatentfernung (entweder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel oder durch Calcineren) zusammen, wahrscheinlich weil das anorganische Gerüst nicht vollständig kondensiert war.

### 2.3.2. Eine modifizierte Sol-Gel-Methode

Unsere anfänglichen Bemühungen führten zur ersten Synthese mesoporöser Übergangsmetalloxide.<sup>[63]</sup> Mesoporöses Titanoxid wurde mit Titanethoxid als Metallvorstufe hergestellt, da dieses, genauso wie andere Übergangsmetallalkoxide, in Gegenwart von Wasser hochreaktiv ist. Ohne Kontrolle der Reaktion würde das Titanalkoxid einen unlöslichen Titanoxidgel-Niederschlag bilden. Die Idee von Antonelli und Ying war es, die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten mit einem chelatisierenden Agens wie Acetylaceton zu kontrollieren; so konnte mit Titanisopropoxid in Gegenwart einer Tensidlösung mesostrukturiertes Titanoxid erhalten werden.<sup>[63]</sup> Diese modifizierte Sol-Gel-Methode war auch erfolgreich bei der Herstellung

mesoporöser Materialien. Die Produkte wurden durch XRD, Stickstoffadsorption und TEM charakterisiert. Tenside, deren Kopfgruppen mit dem Titanalkoxid wechselwirken konnten, führten zu Titanoxid-Mesostrukturen; von diesen wurden die Phosphat-Tenside wegen ihrer thermischen Stabilität während des Alterungsprozesses (bis zu 100 °C) bevorzugt. Die sich ergebenden mesoporösen Materialien wurden als TMS1 (Tech-Molekularsiebe) bezeichnet. Auch wenn die langreichweitige Ordnung der hexagonalen Packung nicht so perfekt war wie in den MCM-41-Silikaten, so weist Ti-TMS1 doch eine enge Porenweitenverteilung und eine große spezifische Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> auf.

### 2.3.3. Ligandenunterstützte Templatssynthese: kovalente Wechselwirkungen

Mit einem anderen Syntheseansatz gelang es uns, ohne Zusatz von chelatisierenden Agentien mesoporöse Nioboxid- und Tantaloxid-Molekularsiebe (Nb-TMS1 bzw. Ta-TMS1) herzustellen.<sup>[64–66]</sup> Statt auf Wechselwirkungen zwischen elektrischen Ladungen beruht dieser Ansatz auf einer Vorbehandlung, bei der die Tenside in Abwesenheit von Wasser mit den Metallalkoxiden zu metallkoordinierten Tensiden umgesetzt werden. Die Materialien mit der höchsten Qualität ergaben sich bei Verwendung von Amintensiden, weil die Stickstoff-Metall-Bindungen zwischen der Tensidkopfgruppe und der Niob- bzw. Tantalalkoxid-Vorstufe stark sind. Nach dem Zusatz von Wasser zur Lösung des Alkoxidtensids fungiert dieses sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagens, indem es die Selbstaggregation des Tensids und die Hydrolyse sowie die Kondensation des Alkoxids initiiert. Bei dieser ligandenunterstützten Templatssynthese (ligand-assisted templating, LAT) ist es möglich, die Phasen der Mesostrukturen durch Anpassung des Metall/Tensid-Verhältnisses zu variieren. Dies führte wie bei den M41S-Alumosilikaten zu einer Familie von mesoporösen Übergangsmetalloxiden (Tabelle 4).

Tabelle 4. Mesophasen von Nioboxid-Molekularsieben.

Bezeichnung	Mesophase	Raumgruppe	Syntheseparameter
Nb-TMS1 <sup>[64]</sup>	hexagonal <sup>[a]</sup>	$p6m$	[Tensid]/[Nb] < 1.25
Nb-TMS2 <sup>[65]</sup>	hexagonal <sup>[b]</sup>	$P6_3/mmc$	[Tensid]/[Nb] = 1.5
Nb-TMS3 <sup>[65]</sup>	kubisch	$Pm\bar{3}n$	[Tensid]/[Nb] = 1 <sup>[c]</sup>
Nb-TMS4 <sup>[65]</sup>	lamellar	$p2$	[Tensid]/[Nb] = 2

[a] Zweidimensionale Anordnung. [b] Dreidimensionale Anordnung.  
[c] Durch Gasphasendiffusion von Wasser in die Synthesemischung.

Wir haben den LAT-Ansatz auch auf die Synthese mesoporösen Zirconiumoxids, Zr-TMS, ausgedehnt.<sup>[67]</sup> Zr-TMS mit sehr hohen spezifischen Oberflächen (bis zu 560 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) wurde aus Zirconium-*n*-propoxid und Phosphattensiden hergestellt. Die mesoporöse Phase wies allerdings keine hohe Ordnung auf. Wong und Ying zeigten, daß die spezifischen Oberflächen, Porenweiten und Porenvolumina über die Kettenlänge der verwendeten Alkylphosphat-Template (im Bereich von  $n=4$ –16 Kohlenstoffatomen) kontrolliert werden können.<sup>[68]</sup> Wie im Falle von Ti-TMS1 verblieben nach dem Calcineren einige Phosphatkopfgruppen im Material, die für Säurekatalysen genutzt werden können (siehe Ab-

schnitt 2.3.4.3). Die Wechselwirkungen zwischen Zirconiumalkoxid und verschiedenen anionischen und nichtionischen Amphiphilen wurden erforscht;<sup>[68]</sup> daß diese Wechselwirkungen kovalenter Natur sind, wurde aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen abgeleitet und aus dem Templateffekt kurzkettiger amphiphiler Moleküle bei der Bildung von Zr-TMS (siehe Abschnitt 2.4).

### 2.3.4. Andere Zusammensetzungen

Bevor wir die modifizierte Sol-Gel- und die LAT-Methode entwickelten, hatten auch wir die Herstellung von mesoporösen Übergangsmetallociden auf der Basis des elektrostatischen Ansatzes erprobt. Viele unserer Versuche endeten trotz sorgfältiger Kontrolle des pH-Wertes, der Alterungstemperatur und -dauer sowie einer ausgeklügelten Wahl des Metall/Tensid-Verhältnisses und der Vorstufen in nicht mesostrukturierten, amorphen Oxiden. Der verallgemeinerte LCT-Mechanismus kann zwar die Bildung von Mesostrukturen im nachhinein erklären, unglücklicherweise aber reicht er nicht so weit, daß auf seiner Basis die Mesostrukturbildung zwischen einem bestimmten Metallsalz und einem Tensid vorhergesagt werden könnte.

Bei vielen mesostrukturierten Metalloxiden, die nach dem elektrostatischen Ansatz über die verallgemeinerte LCT-Route hergestellt wurden, handelte es sich um nicht kondensierte Übergangsmetallsalze, die instabil gegen die Entfernung des Tensids sind. Stein et al.<sup>[69]</sup> zeigten dies für Wolfram- und Niobowolframat-Verbindungen, die die Keggin-Ionen  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$  und  $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$  ( $x=2-4$ ) enthalten. In den Verbindungen anderer Metalle liegen nach Janauer et al.<sup>[70]</sup> (W, Mo, V) sowie Luca et al.<sup>[71]</sup> (V) entsprechende Verhältnisse vor. Suib und Mitarbeiter fanden heraus, daß mesoporöse Manganoxide (MOMS) durch die Anpassung der Oxidationsstufe der Mn-Vorstufe synthetisiert werden können.<sup>[72, 73]</sup> Die Porenstruktur der resultierenden Materialien war nach dem Calcinieren weniger gut definiert als jene von mesoporösem MCM-41 und TMS1. Interessanterweise waren die Gerüstwände kristallin, und das Material war halbleitend.

### 2.3.4.1. Aluminiumoxid

Bagshaw und Pinnavaia<sup>[74]</sup> benutzten im Rahmen der nichtionischen  $N^0I^0$ -Route Polyethylenoxidtenside, um in einer Templatzsynthese mesoporöses Aluminiumoxid (MSU) herzustellen. Die Materialien wiesen wurmförmige Poren mit spezifischen Oberflächen von mehr als  $400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  auf. Vaudry et al.<sup>[75]</sup> synthetisierten mesoporöses Aluminiumoxid mit größeren spezifischen Oberflächen ( $710\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). Dabei wurden Carboxylattenside als Template benutzt. Die durchschnittlichen Porenweiten konnten aber nicht durch Variation der Kettenlänge des Tensids eingestellt werden; ein LCT-Mechanismus ( $S^-I^+$ -Route) liegt offensichtlich nicht vor. Yada et al.<sup>[76]</sup> fanden, daß die sorgfältige Kontrolle des pH-Werts zur Bildung von mesoporösem Aluminiumoxid (unter Erhaltung des intensivsten XRD-Peaks) über die  $S^-I^+$ -Route führt.

### 2.3.4.2. Alumo- und Vanadophosphate

Es gab auch Versuche, die Templatzsynthese mit Tensiden auf Alumophosphate auszudehnen. Dabei wurden lamellare Alumophosphate erhalten.<sup>[77, 78]</sup> Es wurde vorgeschlagen, daß vesikuläre Aggregate als Template für die anorganischen Bestandteile dienen, um so die Bildung von anorganisch-organischen Doppelschichten in Form von speziellen Morphologien zu erklären, und zwar von Zylindern<sup>[79]</sup> oder als Partikel, die Muster aufweisen wie die Exoskelette von Radiolarien.<sup>[80]</sup>

Feng et al.<sup>[81]</sup> gaben der Reaktionsmischung Fluoridionen als mineralisierende Agentien zu und erhielten so schichtförmig aufgebaute, hexagonale und kubische Alumophosphatphasen. Die Mesostrukturen waren aber gegenüber dem Calcinieren instabil. Hexagonal gepackte mesoporöse Alumophosphate wurden von Zhao et al.<sup>[82]</sup> erhalten, indem sie durch Zusatz von TMAOH den pH-Wert genau kontrollierten. Chakraborty et al.<sup>[83]</sup> gelang es, Si-Atome in mesostrukturierte Alumophosphate einzubauen. Nach dem Calcinieren wurden mesoporöse Silicoalumophosphate erhalten.

Vanadiumphosphoroxide (VPOs) sind als selektive Oxidationskatalysatoren von Nutzen. Die Herstellung von mesoporösem VPO wurde von mehreren Gruppen versucht.<sup>[84, 85]</sup> Man fand, daß es möglich ist, mesostrukturierte VPO-Materialien herzustellen. Berichte zur Mesoporosität nach der Entfernung der Tenside deuteten aber entweder auf den Zusammenbruch der Mesostruktur hin<sup>[84]</sup> oder enthielten nur ungenügende Angaben.<sup>[85]</sup>

### 2.3.4.3. Zirconiumdioxid

Zirconiumdioxid ist ein für katalytische Anwendungen interessantes Material. Deshalb gab es viele Bemühungen, es in mesoporöser Form herzustellen. Hudson und Knowles<sup>[86]</sup> benutzten Alkyltrimethylammoniumhalogenide als Templat für Zirconiumhydroxid und erhielten auf diese Weise reines Zirconiumoxid mit großer spezifischer Oberfläche. Ein wirklicher Templateffekt lag aber wohl bei dieser Synthese nicht vor, denn die Produkte wiesen breite Porenweitenverteilungen auf. Es wurde ein „Stützgewebe“-Mechanismus vorgeschlagen, gemäß dem das eingeschlossene Tensid im wesentlichen als Füllmaterial dient, das den Zusammenbruch des Zirconiumdioxidgerüstes beim Erhitzen verhindert. Reddy und Sayari<sup>[87]</sup> fanden, daß mit Zirconiumsulfat als anorganischem Edukt über den  $S^+X^-I^+$ -Syntheseweg eine Zirconiumoxid-Mesostruktur gebildet werden konnte. Das Material kollabierte aber beim Calcinieren. Ciesla et al.<sup>[88]</sup> sowie Liu et al.<sup>[89]</sup> fanden, daß durch den Ionenaustausch der eingeschlossenen Sulfat-Gegenanionen gegen Phosphationen ein mikroporöses Zirconiumoxophosphat erhalten werden konnte. Ciesla et al.<sup>[88]</sup> zeigten auch, daß ein durch Sulfationen stabilisiertes mikroporöses Zirconiumoxid ausgehend von einer anderen Vorstufe, z.B. Zirconium-*n*-propoxid, bei niedrigen pH-Werten hergestellt werden kann. Auf ähnliche Weise wurde auch ein mikroporöses Oxid des Hafniums, des schwereren Verwandten des Zirconiums, hergestellt.<sup>[90]</sup>

Reines Zirconiumdioxid ist ein schwach saurer Katalysator und daher für Reaktionen, die starke Acidität benötigen,

nicht geeignet. Um die Säurestärke anzuheben, muß das reine Zirconiumoxid mit Anionen oder durch Dotierung mit anderen Metallionen modifiziert werden. Ein mesoporöses phosphatisiertes Zirconiumoxid, ein Material mit moderater Acidität, wurde in einer Eintopfsynthese ausgehend von Zirconium-*n*-propoxid und Alkylphosphaten hergestellt.<sup>[67, 68]</sup> Die Phosphatgruppen, die nach dem Calcinieren im Material verblieben, verbesserten die thermische Stabilität des Zirkoniumdioxidgerüsts (wie dies auch bei den mikroporösen Zirconiumoxophosphats der Fall ist) und erhöhten auch seine Säurestärke.

#### 2.3.4.4. Metallsulfide

Über einige wenige Beispiele mesostrukturierter Metallsulfide wurde bereits berichtet. Stupp und Mitarbeiter<sup>[91]</sup> nutzten ein Polyethylenoxidtensid zusammen mit einer Cadmiumsalzlösung, um so eine hexagonale Mesophase zu erhalten. Das Material wurde dann gasförmigem Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so daß das Cadmiumsalz in Cadmiumsulfid umgewandelt wurde. Li et al.<sup>[92]</sup> erhielten ein lamellares Zinn sulfidmaterial ausgehend von CTAB und Zinnchlorid mit Natriumsulfid als reduzierendem Agens. Die Entfernung des Tensids war bei den CdS-Materialien nicht möglich. Gleiches trifft wahrscheinlich für die schichtförmig aufgebauten SnS<sub>2</sub>-Mesostrukturen zu.

#### 2.3.4.5. Andere Beispiele

Zhao und Goldfarb<sup>[93]</sup> berichteten über die Verwendung von nichtamphiphilen Verbindungen als Templaten, um lamellare Mesostrukturen von Oxiden des Magnesiums und des Zinks zu bilden. Dinatriumchromoglycat- und Flufenaminsäure-Verbindungen aggregierten zu einer lyotropen chromonischen Phase und wechselwirkten mit der Metallvorstufe über die elektrostatische S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>-Anziehung. Der Selbstaggregationsprozeß der flachen aromatischen Moleküle, die an den Kanten polare Gruppen aufweisen, unterscheidet sich von jenem der gewöhnlich verwendeten amphiphilen Moleküle.

Attard et al.<sup>[94]</sup> strukturierten Platinsalze, indem sie die hexagonale Phase von Polyethylenoxidtensiden als Template verwendeten. Sie reduzierten die Mesostruktur (mit Hydrathydrat oder weniger edlen Metallen) und erhielten mesoporöses Platinmetall mit einer durchschnittlichen Porenweite von 30 Å. Dieses mesoporöse Platin wies keine langreichweite hexagonale Packung der Poren auf.

### 2.4. Kontrolle der Porenweiten

Wie Navrotsky et al.<sup>[95]</sup> gezeigt haben, gibt es keine energetischen Beschränkungen hinsichtlich der Porenweiten, die in mikroporösen und mesoporösen Silicaten auftreten können. Es wurde gefunden, daß MCM-41 und Zeolithe im Vergleich zur thermodynamisch stabilen Phase des Siliciumdioxids,  $\alpha$ -Quarz, nur geringfügig instabil sind, so daß die einzige Einschränkung bei der Synthese von porösen Strukturen darin besteht, den geeigneten kinetischen Zugang zu finden. Im Hinblick darauf mag es einfacher sein, amorphe

mesoporöse MCM-41-artige Materialien mit kleineren Poren zu synthetisieren als kristalline mikroporöse Zeolithe mit größeren Poren.

Sun und Ying<sup>[96]</sup> gelang es, Porenweiten zwischen 5 und 20 Å gezielt mit Hilfe von kurzkettigen Alkylaminen, die als supramolekulare Template dienten, einzustellen und so den mesoporösen und den mikroporösen Bereich systematisch zu verbinden. Diese Arbeit zeigte zum ersten Mal, daß nichtzeolithische mikroporöse Materialien (TMS5) mit supramolekularen Templatnen, die sich aus kleinen Molekülen zusammensetzen, synthetisiert werden können und daß diese aus reinem Nioboxid aufgebaut sein können. Die amphiphilen Moleküle, die eine Länge der Kohlenwasserstoffkette von  $n < 8$  aufweisen, sind gewöhnlich zu klein, um sich in einer wäßrigen Lösung selbst zu organisieren; man würde eher erwarten, daß sie sich als molekulare strukturdirigierende Agentien (wie in der Zeolithsynthese) verhalten. Bei der ligandenunterstützten Templat synthese jedoch schirmen die anorganischen Spezies die amphiphilen Kopfgruppen ab, so daß die Aggregation der Templatmoleküle gegenüber ihrer Auflösung in einzelne Moleküle begünstigt ist. Somit konnte das Konzept der supramolekularen Templatwirkung erfolgreich auf die systematische Synthese mikroporöser Materialien ausgedehnt werden. Dieser Ansatz wurde von Sun und Ying noch weiter modifiziert, indem mikroporöses Nb-TMS6 mit  $\alpha,\omega$ -Dialkylaminen hergestellt wurde.<sup>[97]</sup>

Die Nutzung kurzkettiger Amphiphile führte auch zur systematischen Bildung von Mikroporen in Zirconiumoxid. Wong und Ying<sup>[68]</sup> benutzten kurzkettige Alkylphosphate, um poröse Zirconiumoxide mit hoher spezifischer Oberfläche zu erhalten; diese Oberfläche war mit Phosphatgruppen modifiziert.

Am anderen Ende des Porenweitenspektrums fanden Forscher an der University of California at Santa Barbara (UCSB), daß es möglich ist, hexagonal geordnete mesoporöse Silicate mit Poren, die bis zu 300 Å (SBA-15) Durchmesser haben, herzustellen.<sup>[98]</sup> Dazu wurden unter sauren Synthesebedingungen ( $\text{pH} \approx 1$ ) nichtionische Triblockcopolymere (Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid) benutzt. Es wird angenommen, daß die Templatwirkung sowohl auf elektrostatischen Wechselwirkungen als auch auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhte.

### 3. Katalytische Anwendungen

Die einzigartigen physikalischen Eigenschaften von MCM-41 haben dafür gesorgt, daß diese Materialien vor allem in katalytischen Anwendungen intensiv untersucht wurden. Die extrem großen spezifischen Oberflächen versprechen hohe katalytische Aktivitäten. Die im Vergleich zu den mikroporösen Zeolithen großen Porenweiten erlauben die Fixierung großer aktiver Komplexe, vermindern Diffusionsbeschränkungen der Reaktanten und ermöglichen Reaktionen von sperrigen Molekülen. Trotz der Tatsache, daß MCM-41 nur eindimensionale Kanäle aufweist, stand dieses Material (statt der anderen mesoporösen Strukturen der M41S-Familie) wegen der Einfachheit seiner Herstellung im Mittelpunkt katalytischer Untersuchungen.

Die ersten katalytischen Untersuchungen mit mesoporösen Molekularsieben wurden mit metallsubstituierten MCM-41-Materialien durchgeführt, bei denen die aktiven Spezies in die Silicatmatrix eingebaut waren. Bei den untersuchten Reaktionen handelte es sich vor allem um Oxidationen und sauer katalysierte Umsetzungen. Der nächste Schritt in der Entwicklung von auf MCM-41 basierenden Katalysatoren umfaßte die Ablagerung von Heteroatomen auf der Oberfläche des mesoporösen Gerüsts. Seitdem wurden viele Anwendungen gefunden, und das Gebiet entfaltet sich immer noch mit hoher Geschwindigkeit. In der jüngeren Vergangenheit widmet sich die Forschung vermehrt der Fixierung katalytisch aktiver Komplexe an den Wänden des porösen MCM-41-Gerüsts, um so die Vorteile der homogenen Katalyse mit einem heterogenen Katalysatorträger zu verbinden. Trotz der beträchtlichen Anstrengungen zur Erforschung der katalytischen Anwendungen von modifizierten MCM-41-Materialien ist die industrielle Nutzung bisher noch stark eingeschränkt. Nur in einem größeren Zeitrahmen wird es sich zeigen, ob sich kommerzielle Anwendungen dieser Systeme ergeben.

### 3.1. Metallsubstituierte mesoporöse Molekularsiebe

#### 3.1.1. Oxidationen

Titansilicat-Materialien mit der MFI- oder der MEL-Zeolithstruktur (TS-1 bzw. TS-2) wurden als Katalysatoren für die Olefinepoxidierung untersucht.<sup>[99]</sup> Auch wenn Zeolithe wie TS-1 sehr hohe katalytische Aktivität und Selektivität aufweisen, so können sie doch nur bei der Oxidation kleiner Moleküle katalytisch wirken. Größere Moleküle wie Cyclohexen sind von katalytischen Umsetzungen wegen der recht kleinen Porenweite des TS-1-Materials ( $5.3 \times 5.5 \text{ \AA}$ ) ausgeschlossen. Deshalb wurden die Möglichkeiten, größerporige titanhaltige Zeolithe herzustellen, intensiv erforscht. Die Synthese eines titansubstituierten  $\beta$ -Zeoliths mit BEA-Struktur ( $7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$ ) ermöglichte die Epoxidierung langkettiger aliphatischer Olefine. Für die katalytische Umsetzung sperrigerer Substrate aber ist es wichtig, Molekularsiebe mit noch größeren Porenweiten zu entwickeln.

Bald nach den ersten Veröffentlichungen der Mobil Research and Development Corporation über M41S-Materialien wurde über die Synthese von mit Titan dotiertem MCM-41 berichtet. Während Corma et al.<sup>[41]</sup> Ti-MCM-41 mit ionischen Tensiden unter Hydrothermalbedingungen herstellten, benutzten Taney et al.<sup>[43]</sup> bei ihrer Raumtemperatursynthese von Ti-HMS neutrale primäre Aminotenside. Beide Syntheseprozeduren führten zum Einbau katalytisch aktiver Titanatome in die mesoporöse Silicatmatrix, ohne daß die spezifische Oberfläche und die Porenweite beeinflußt wurden. Das Ti-HMS-Material wies allerdings einen höheren Anteil von Interpartikel-Mesoporosität auf.

Eine vergleichende Untersuchung<sup>[41]</sup> zwischen Ti-MCM-41, Ti- $\beta$ -Zeolith und Ti-ZSM-5 ergab für das erstgenannte Material eine höhere katalytische Aktivität bei der Epoxidation von Norbornen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel. Für die Bewertung des Ti-HMS-Katalysators<sup>[43]</sup> wurde das sterisch anspruchsvollere Substrat 2,6-Di-*tert*-butylphenol (2,6-DTBP) untersucht. Die aromatische

Verbindung wurde mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  selektiv zum entsprechenden Chinon oxidiert. Diese Studie zeigte des weiteren auch, daß Ti-HMS bei der Oxidation von 2,6-DTBP eine höhere Umsetzungsgeschwindigkeit als Ti-MCM-41 aufweist. Die Autoren schlugen vor, daß Ti-HMS wegen der außergewöhnlich großen Texturmesoporosität die Diffusion weniger stark einschränkt als Ti-MCM-41 und deshalb eine überlegene katalytische Aktivität bei der Oxidation großer organischer Substrate aufweist.

Eine weitere Untersuchung zur selektiven Oxidation großer organischer Moleküle wurde von Reddy et al. durchgeführt.<sup>[42]</sup> Indem sie Vanadium während der Hydrothermal-synthese in das poröse Gerüst von MCM-41 einbauten, erhielten sie einen hochaktiven und selektiven Katalysator für die Partialoxidation von Cyclododecan und 1-Naphthol mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel. Sie stellten weiterhin ein vanadiumhaltiges mesoporöses Material (V-HMS) durch eine Raumtemperatursynthese her.<sup>[100]</sup> Der so erhaltene Katalysator wurde im Hinblick auf die Oxidation von 2,6-DTBP mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder TBHP bewertet. Im Vergleich zum vorher beschriebenen Ti-HMS<sup>[43]</sup> wies das V-HMS-Material bei dieser Reaktion höhere katalytische Aktivität auf.

Gontier und Tuel<sup>[101]</sup> berichteten über die erfolgreiche Anwendung von mit Ti oder V substituierten mesoporösen und mikroporösen Molekularsieben bei der Flüssigphasen-oxidation von Anilin. Auch wenn konventionelle Oxidations-katalysatoren wie TS-1 und ZSM-48 gute Aktivitäten aufwiesen, so war die Reaktion doch durch die Diffusion der Produkte und Reaktanten in den Poren der Zeolithe behindert. Durch die Verwendung großporiger Materialien wie dotiertem MCM-41 wurde die Diffusionsbeschränkung beseitigt, und man beobachtete höhere katalytische Aktivitäten.

Tuel et al.<sup>[53]</sup> zeigten, daß zirconiumhaltiges mesoporöses MCM-41 mit von Hexadecylamintensid und Zirconiumiso-propoxid bei Raumtemperatur hergestellt werden kann. Das so erhaltene Material (Zr-MS) wies bei der Oxidation von Anilin eine ähnliche katalytische Aktivität auf wie das titanhaltige mesoporöse Material. Es war jedoch selektiver zugunsten des Alkohols bei der Epoxidierung von Norbornen.

Einen interessanten Ansatz verfolgten Vankelecom et al.<sup>[102]</sup> Dieser beinhaltete den Einbau des Ti-MCM-41-Katalysators in eine teilweise polymerisierte Polymethylsiloxanmatrix. Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen, durchgeführt anhand der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten mit TBHP, deuteten darauf hin, daß der Umsatz mit dem polymereingebetteten Ti-MCM-41 größer war als mit dem freien Katalysator. Dieses Beispiel verdeutlicht, daß eine Kombination der Membrantechnik mit der gezielten Herstellung von Materialien einen wichtigen Einfluß auf die Entwicklung zukünftiger Katalysatortechnologien haben könnte. Auch wenn eine Vielfalt von MCM-41-Materialien, die frühe Übergangsmetalle enthalten, hergestellt und im Hinblick auf ihre Eigenschaften bei der Oxidationskatalyse untersucht worden sind, so waren ihre Aktivitäten doch in allen Fällen geringer als die der bekannten Zeolithsysteme. Um bedeutenden Einfluß im Bereich der Oxidationskatalyse zu gewinnen, müßten neue Systeme so aktiv wie TS-1-Materialien sein und gleichzeitig eine mesoporöse Struktur aufweisen.

### 3.1.2. Sauer katalysierte Reaktionen

Die Crack-Aktivität und die hydrothermale Stabilität von aluminiumsubstituierten MCM-41-Materialien wurden von Corma et al. untersucht.<sup>[103]</sup> Die Aktivität von MCM-41 bei einer Reaktion, die wie das Cracken von *n*-Heptan durch starke Säurezentren katalysiert wird, war wesentlich niedriger als die eines ultra-stabilisierten Y-Zeolithen (USY-Zeolithen) und entsprach etwa der von amorphem Alumosilicat. Im Falle des Crackens von Gasöl jedoch war der Aktivitätsunterschied zwischen diesen beiden Katalysatoren viel geringer, weil die Säurezentren in MCM-41 im Vergleich zu denen im USY-Zeolithen für die großen Moleküle besser zugänglich sind. Um die Bedingungen des katalytischen Crackens im Flüssigbett zu simulieren, wurde MCM-41 mit Wasserdampf behandelt. Im so hergestellten Material war die poröse Struktur zusammengebrochen und die Aktivität beim Cracken von Gasöl sehr stark vermindert. Der dampfbehandelte MCM-41 war ein wesentlich weniger aktiver Katalysator als ein mit Wasserdampf behandeltes amorphes Alumosilicat.

Eine Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von aluminiumsubstituiertem MCM-41 beim Hydrocracken größerer Moleküle wurde von Reddy und Song durchgeführt.<sup>[104, 105]</sup> Bei 1,3,5-Triisopropylbenzol (TIPB) wurde eine deutliche katalytische Aktivität beobachtet; dabei wurden hauptsächlich mono- und disubstituierte Isopropylbenzole erhalten. Wurde das MCM-41-Alumosilicat mit Platinmetall beladen, so betrug der Umsatz beim Hydrocracken von TIPB 100%.

Auch Forscher der Mobil Research and Development Corporation führten ausführliche Untersuchungen zum Cracken<sup>[106–112]</sup> und Hydrocracken<sup>[113–119]</sup> mit MCM-41 durch. Bisher gibt es aber keine kommerziellen Nutzungen. Einen interessanten Ansatz beschrieben Degnan et al.<sup>[116]</sup>, die modifizierte MCM-41-Materialien mit Zeolithen zu einem gemischten Hydroprocessing-Katalysator kombinierten. In diesem Katalysator stellte MCM-41 seine extrem große Oberfläche als Träger für die die Hydrierungen unterstützenden Metallkomponenten (Ni/W oder Pt) zur Verfügung, während der Zeolith die aciden Funktionalitäten liefert, die für die Crackreaktionen notwendig sind. Der resultierende Katalysator wies sowohl bei der Hydrierung als auch beim Cracken gute Aktivitäten auf und könnte in Hydrocrack-Prozessen Anwendung finden, und zwar insbesondere dann, wenn hohe Umsätze gewünscht werden.

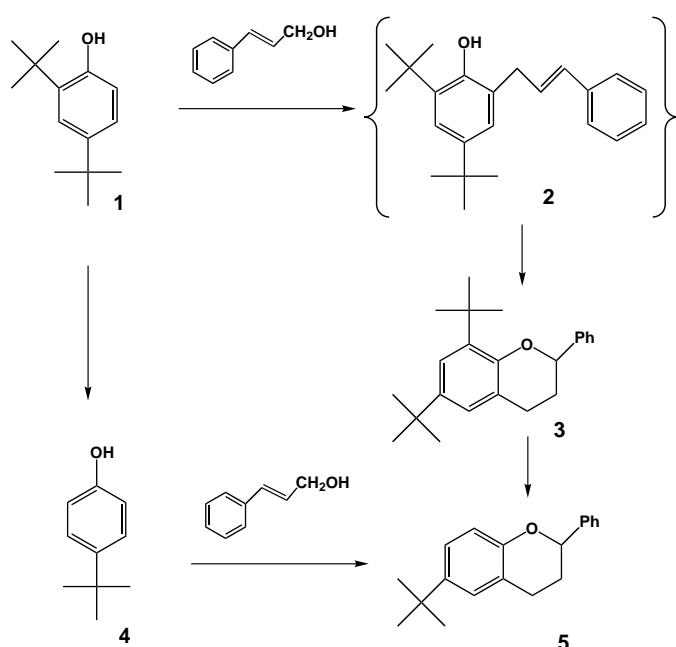
Über eine andere Anwendung aluminiumhaltiger MCM-41-Materialien wurde von Aguado et al.<sup>[120]</sup> berichtet, die die Umsetzung von Polyethylen niedriger Dichte (low-density polyethylene, LDPE) zu Ausgangsmaterialien für die Kohlenwasserstoffproduktion untersuchten. Das Cracken von Polyolefinen benötigt typischerweise Festkörpersäuren wie amorphe Alumosilicate und Zeolithen als Katalysatoren. Wegen der sperrigen Natur des polymeren Edukts wurde die katalytische Aktivität bisher im wesentlichen durch die Porenweite des Katalysators bestimmt und eingeschränkt. Dementsprechend wies alumosilikatisches MCM-41 mit seiner höheren Mesoporosität trotz seines geringeren Aluminiumgehaltes beim Cracken von LDPE eine höhere Aktivität aus als amorphes Alumosilicat. ZSM-5 zeigte beim LDPE-Cracken die höchste

Aktivität, obwohl die Reaktion durch seine kleinen Poren-durchmesser (ca. 5.5 Å) behindert wurde. Am Anfang der Reaktion sind aber wohl nur Säurezentren beteiligt, die an oder nahe der Oberfläche lokalisiert sind. Die gegenüber MCM-41 höhere Aktivität von ZSM-5 wurde dessen größerer Säurestärke zugeschrieben. Die mit MCM-41 erhaltene Produktverteilung wies im Vergleich zu den mit amorphen Alumosilicaten und mit ZSM-5 erzielten einen größeren Anteil an flüssigen Kohlenwasserstoffen im Bereich von Benzin und mittelschweren Destillaten mit einem geringeren Arengehalt auf. Dieses schöne Beispiel zeigt, daß MCM-41-Materialien, auch wenn sie hinsichtlich der katalytischen Aktivität nicht konkurrieren können, neue Produktverteilungen liefern können (also günstige Selektivitäten aufweisen), die für bestehende Prozesse nützlich sind.

Über die Nutzung von alumosilikatischem MCM-41 als Katalysator bei der Herstellung von Acetalen wurde von Climent et al.<sup>[121]</sup> berichtet. Diese Arbeit ist ein gutes Beispiel für die geschickte Nutzung der moderaten Acidität und der mesoporösen Struktur von MCM-41. Die Acetalverbindungen sind von Interesse bei der Herstellung von Pharmazeutika und als Duftstoffe in Parfums und Waschmitteln. MCM-41 erwies sich als aktiver und selektiver Katalysator für die Acetalisierung von Aldehyden. Bei kleinen Aldehyd-Eduktmolekülen waren Zeolithen aktiver als mesoporöses MCM-41. Wenn aber Eduktmoleküle, die größer als 7 Å sind, umgesetzt werden sollten, so war es ihnen wegen der geometrischen Beschränkungen nicht möglich, in das mikroporöse Gerüst der Zeolithen zu diffundieren. Die sehr großen Poren von MCM-41 sorgten dafür, daß sich dieses Material für die Acetalisierung vieler Feinchemikalien als vorteilhaft erwies.

Die Tetrahydropyranyl-Funktionalisierung von Alkoholen und Phenolen wird häufig verwendet, um die Hydroxyfunktionalitäten in Peptiden, Nucleotiden, Kohlehydraten und Steroiden zu schützen. Kloetstra und van Bekkum<sup>[122]</sup> benutzten alumosilikatisches MCM-41 als milden und effizienten sauren Katalysator für die Tetrahydropyranlylierung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen und von Phenolen. Alumosilikatisches MCM-41 wies eine exzellente katalytische Aktivität und Selektivität bei der Umsetzung sperriger Substrate wie Cholesterin auf und erwies sich gegenüber den derzeit kommerziell verwendeten heterogenen Alumosilikatkatalysatoren als überlegen.

Über die Anwendung von alumosilikatischem MCM-41 als sauren Katalysator für Friedel-Crafts-Alkylierungen wurde von Armengol et al.<sup>[123]</sup> berichtet. In ihrer Untersuchung wurde das sperrige Substrat 2,4-Di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP) **1** mit Cinnamylalkohol alkyliert, wobei sich eine Mischung aus **3** und **4** mit einem geringen Anteil an **5** ergab (Schema 9). Die Bildung des Dihydrobenzopyrans **3** wurde auf einen intramolekularen Ringschluß des zunächst gebildeten Cinnamylphenols **2** zurückgeführt, der bei der Friedel-Crafts-Alkylierung des Phenols **1** entsteht. Weiter wurde vorgeschlagen, daß die Bildung von **4** und **5** auf einer säurekatalysierten Desalkylierung beruht, die bei *tert*-Butylsubstituierten Arenen schon häufiger beobachtet wurde. MCM-41 gibt dabei höhere Ausbeuten an **3** als die konventionelle, mit Schwefelsäure oder amorphem Alumosilicat durchgeführte Katalyse. An sauren Faujasitzeolithen (HY)

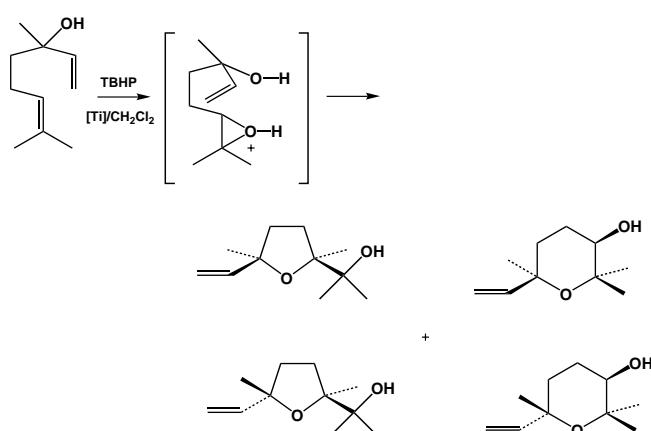


Schema 9. Alkylierung von 2,4-DTBP mit Cinnamylalkohol über alumosilicatischem MCM-41.

fand keine Reaktion statt, und mit Wasserdampf behandelter HY-Zeolith war kaum aktiv.

Auch die Alkylierung von Naphthalinen, Paraffinen und Benzolen mit kurz- und langkettigen Olefinen wurden an MCM-41 untersucht.<sup>[124–127]</sup> MCM-41 erwies sich bei der Synthese von Ethylbenzol als weniger reaktiv als ZSM-5, aber es lieferte einen größeren Anteil an polyalkylierten Produkten als der Zeolith.

Durch die Einführung von Titan in das Gerüst von alumosilicatischem MCM-41 stellten Corma et al.<sup>[128]</sup> einen bifunktionellen Katalysator für die Umsetzung von Linalool zu cyclischen Furan- und Pyranhydroxyethern her (Schema 10). Die Autoren schlugen vor, daß die Epoxidierung an



Schema 10. Umsetzung von Linalool zu cyclischen Furan- und Pyranhydroxyethern mit Ti-MCM-41 ([Ti]).

den Titanzentren stattfindet und daß die säurekatalysierte intramolekulare Ringöffnung des Epoxids dann durch die 3-Hydroxygruppe erfolgt. Der Umsatz betrug bei dieser

Reaktion in Gegenwart des Ti-MCM-41-Materials 80 %. Im Vergleich dazu gab der Titan-modifizierte  $\beta$ -Zeolith etwas niedrigere Umsätze, obwohl Ti- $\beta$ -Zeolith im allgemeinen bei Epoxidierungen aktiver ist als Ti-MCM-41. Daß in diesem Falle Ti-MCM-41 die größere Aktivität erbrachte, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Diffusion der Reaktanten in seinen großen Poren erleichtert ist.

Abweichend von den typischen Alumosilicatzusammensetzungen wurde ein phosphatisiertes mesoporöses Zirconium-oxid (Zr-TMS) für die milde Säurekatalyse entwickelt.<sup>[67, 68]</sup> Das Zr-TMS-Material war bei der Gasphasen-Doppelbindungsomerisierung von 1-Buten bei Temperaturen von 100–350 °C aktiv. Das Material sollte sich auch bei der Katalyse von anderen Reaktionstypen, die moderate Acidität erfordern, als nützlich erweisen. Es wurde als eine günstige Alternative gegenüber kristallinen, schichtförmig aufgebauten Zirconiumphosphaten bei Anwendungen in der sauren Katalyse angesehen.

### 3.1.3. Hydroxylierungen

Über die katalytische Hydroxylierung von Benzol zu Phenol mit einer Vielzahl von verschiedenen, Übergangsmetall-substituierten mesoporösen Molekularsieben berichteten Zhang et al.<sup>[56]</sup> Ti-, V-, Cr-, Mo- und Mn-substituiertes MCM-41 und HMS-Silicate (mit typischen Übergangsmetallgehalten von 0.2–1.5 Gew.-%) wurden über die elektrostatische bzw. die neutrale Templatroute hergestellt und im Hinblick auf ihren Einfluß auf die Hydroxylierung von Benzol mit Wasserstoffperoxid untersucht. Alle Materialien waren katalytisch aktiv. Das Ti-HMS-Material im besonderen ergab eine Selektivität von ca. 100 % bei geringem Umsatz. In einer weiteren Untersuchung derselben Gruppe<sup>[55]</sup> wurden mit Übergangsmetallen (Ti, V, Cr) substituierte mesoporöse kubische MCM-48-Silicate durch Hydrothermalsynthese hergestellt und erfolgreich bei der selektiven Oxidation von Styrol und Methylmethacrylat mit Peroxid, die zu Benzaldehyd bzw. Methylpyruvat führt, angewendet.

### 3.1.4. Polymerisationen

In einer Untersuchung von Abdel-Fattah und Pinnavaia<sup>[48]</sup> wurde zinnsubstituiertes mesoporöses Silicat über die neutrale Templatroute mit Amintensiden aus Silicium- und Zinn(IV)-alkoxiden bei Raumtemperatur hergestellt. Das resultierende Material wurde erfolgreich bei der ringöffnenden Polymerisation von Lactiden angewendet. Sn-HMS gab höhere Umsätze als zinndotiertes Siliciumdioxid und reines Zinnoxid. Im Vergleich zu homogenen Katalysatoren verbesserte Sn-HMS das durchschnittliche Molekulargewicht und die Polydispersität der Polymere. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es mit seiner geordneten Porenstruktur der sich aufbauenden Polymerkette geometrische Beschränkungen auferlegte und Reaktionen, bei denen sich die Kette „in den Schwanz beißt“, sowie intermolekulare Umesterungen unterdrückte.

### 3.2. Mesoporöse Silicate mit Metallablagerungen

Eine der ersten katalytischen Anwendungen von MCM-41 bestand in der Verwendung von NiMo auf diesem Träger beim Hydrocracken von Gasöl.<sup>[103]</sup> Molybdän und Nickel wurden durch die „Incipient-wetness“-Imprägniertechnik eingebracht, gefolgt vom Calcinieren. Trotz einer hohen Beladung von 12 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 3 Gew.-% NiO verringerte sich die spezifische Oberfläche des MCM-41-Trägers nur wenig. Der NiMo-MCM-41-Katalysator wies bei der Hydrodesulfurierung und Hydrodenitrifizierung höhere Aktivitäten auf als andere mit Nickel und Molybdän beladene Materialien wie USY oder amorphes Alumosilicat. Die bessere Leistung von NiMo-MCM-41 wurde seiner mesoporösen Struktur und der großen spezifischen Oberfläche zugeschrieben, die einerseits für einen hohen Verteilungsgrad der aktiven Metallkomponenten sorgt und andererseits auch sperrigen Molekülen den Zugang zu diesen aktiven Zentren ermöglicht.

Beck et al.<sup>[129]</sup> berichteten über die Anwendung eines modifizierten MCM-41-Materials bei der Reduktion von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) in Abgasen. Die Molekularsiebe dienten als Gerüst für die Ablagerung von Vanadium- und Titanoxiden. Das modifizierte MCM-41-Material wies höhere Aktivitäten für die NO<sub>x</sub>-Reduktion mit Ammoniak auf als mit Vanadiumoxid und Titanoxid beladenes amorphes Silicagel.

Eine andere interessante Anwendung modifizierter MCM-41-Materialien ist die von Kresge et al.<sup>[130]</sup> beschriebene Demetallierung von Ausgangsmaterialien für die Kohlenwasserstoffproduktion. MCM-41 wurde über Imprägnierverfahren mit MoO<sub>3</sub> und NiO beladen. Dieser Katalysator war sehr effizient bei der Entfernung von Eisen und Nickel und erwies sich auch bei der Entfernung von Arsen und bei der Desulfurierung als aktiv.

Für die Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen benutzten Pelrine et al.<sup>[131, 132]</sup> Chrom-modifiziertes MCM-41-Material. Die Metallkomponente wurde durch Imprägnierung eingeführt; das nachfolgende Calcinieren lieferte mit Chromoxid beladenes MCM-41. Vor den Polymerisationsexperimenten wurde das Material mit Kohlenstoffmonoxid behandelt, um das Chrom in einen niedrigeren Valenzzustand zu überführen. Die Oligomerisierung von 1-Decen an diesem Katalysator lieferte eine breite Vielfalt von Schmiermitteln. Diese besaßen höhere Viskositätswerte als Produkte, die mit Chromoxid auf Siliciumdioxid hergestellt wurden.

Über die Nutzung von nickelimprägniertem alumosilikatischem MCM-41 für die Oligomerisierung von Olefinen wurde von Bhore et al.<sup>[133]</sup> berichtet. Im Vergleich zu Zeolithen mit mittleren Porenweiten wies das imprägnierte MCM-41-Material eine höhere Aktivität und eine größere Selektivität für die Bildung von Trimeren und Tetrameren des Propylens auf. Außerdem war es möglich, den Verzweigungsgrad über die Variation der Reaktionsbedingungen zu kontrollieren.

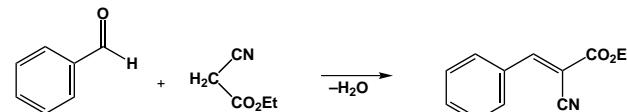
Die Isomerisierung von *n*-Hexan mit platinmodifiziertem MCM-41-Alumosilicat wurde von Del Rossi et al.<sup>[134]</sup> beschrieben. Die Platinvorstufe, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], wurde durch Ionenaustausch eingeführt. Das Material wurde dann calciniert. Auch wenn Platin auf amorphem SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen geringfügig höheren Umsatz an *n*-Hexan gab als Pt-MCM-41,

so war doch die Selektivität in Richtung auf Isohexan im Falle von Pt-MCM-41 mit seiner einheitlichen Porenstruktur deutlich stärker ausgeprägt.

Borghard et al. untersuchten die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan und zeigten, daß Pd-imprägnierte MCM-41 höhere Aktivitäten aufweist als auf anderen Materialien geträgetes Palladium.<sup>[135]</sup> Die erhöhte Reaktivität wurde der größeren spezifischen Oberfläche und dem größeren Porenvolumen des MCM-41-Trägers zugeschrieben.

Ein alternativer Ansatz zur sauren Katalyse wurde von Kresge et al.<sup>[136]</sup> beschrieben. Statt das Silicatgerüst von MCM-41 mit dreiwertigen Kationen (z. B. Al<sup>3+</sup>) zu modifizieren, um so Brønsted-Säurezentren zu bilden, lagerten sie Heteropolysäuren im porösen Gerüst ab. Auch wenn Heteropolysäuren sehr starke Säurezentren aufweisen, so sind ihre spezifischen Oberflächen doch recht klein. Verwendet man aber Träger mit großer spezifischer Oberfläche, so werden die Säurezentren weitläufig verteilt. Der Katalysator wurde hergestellt, indem das mesoporöse Material mit Phosphorwolframsäure (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) nach der „Incipient-wetness“-Methode hergestellt wurde. Er wurde an vier Paraffinsubstraten erprobt. Bei der Umsetzung von *n*-Butan wurde Isobutan mit einer Selektivität von >80% gebildet, ein Wert, der deutlich höher ist als der mit ZSM-5 erreichte. Im Falle der Umsetzung von *n*-Hexan wies der mit der Heteropolysäure beladene MCM-41 bei ähnlicher Selektivität eine höhere Aktivität als Pt-MCM-41 auf. Die ausgezeichnete Aktivität wurde der hohen Dispersion der Heteropolysäure auf MCM-41 zugeschrieben.

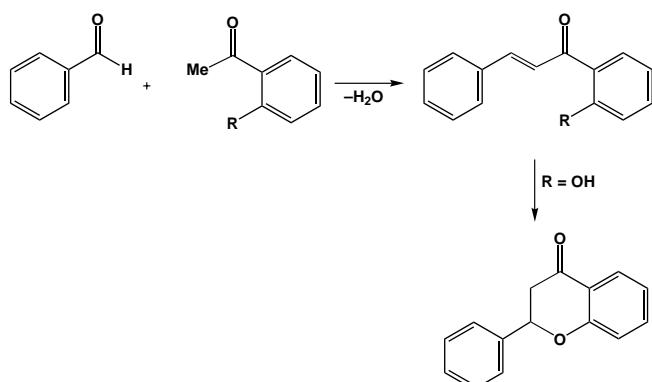
Mit Natrium und Caesium kationenausgetauschte alumosilikatische MCM-41-Materialien wurden erfolgreich bei der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation eingesetzt.<sup>[137]</sup> Bei der Reaktion von Benzaldehyd und Ethylcyanacetat in wässriger Lösung in Gegenwart von Na-MCM-41 (Schema 11)



Schema 11. Basenkatalysierte Knoevenagel-Kondensation an mit Natrium und Caesium kationenausgetauschtem MCM-41.

wurde innerhalb von drei Stunden ein Umsatz von ca. 90% bei nahezu 100% Selektivität erreicht. Dagegen führte dieselbe, nur in siedendem Ethanol durchgeführte Reaktion zur Acetalisierung des Benzaldehyds, weil noch Säurezentren vorhanden waren. Des weiteren katalysierten sowohl H-MCM-41 als auch Na-MCM-41 die Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon, die zu Chalcon führt. Diese Materialien wurden auch erfolgreich bei der Aldolkondensation von sperrigen Ketonen angewendet. Wenn das Benzophenon eine  $\alpha$ -Hydroxygruppe enthielt, folgte der Aldolkondensation eine intramolekulare Michael-Addition, die zu Flavanon führt (Schema 12).

Eines der ersten Beispiele für die Ablagerung aktiver Metalloxidzentren auf MCM-41 durch die Fixierung metallorganischer Komplexe auf den inneren Wänden von MCM-41 wurde von Maschmeyer et al.<sup>[138]</sup> beschrieben. Durch die



Schema 12. Aldolkondensation zwischen Benzaldehyd und Acetophenon, die anschließende Michael-Addition liefert Flavon. Die Reaktion findet an H-MCM-41 und Na-MCM-41 statt.

Behandlung des porösen MCM-41-Materials mit einer Lösung von  $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$  in Gegenwart von  $NEt_3$  wurde der Titanocenkomplex über Sauerstoffatome an der Porenoberfläche verankert. Beim Calcinieren im Sauerstoffstrom wurden die Cyclopentadienylliganden entfernt. So wurde ein aktiver Epoxidierungskatalysator erhalten. Dieses System wies eine gute Aktivität auf und war insbesondere bei der Umsetzung von sperrigen Substraten nützlich, die durch die sehr großen Poren Zugang zu den aktiven Zentren erhielten. Diesem Ansatz folgend wurden auch mit Vanadium<sup>[139]</sup> sowie mit Mangan<sup>[140]</sup> belegte MCM-41-Materialien erhalten, deren Anwendbarkeit als Oxidationskatalysatoren nachgewiesen wurde.

Ein wesentlicher Nachteil der „nassen“ Imprägnierungsmethode ist das unerwünschte Clusterwachstum während der Ablagerung der aktiven Spezies. Um dieses Problem zu überwinden und eine hohe Dispersion der aktiven Spezies zu gewährleisten, entwickelten Ying und Mehnert<sup>[141]</sup> eine neue Methode, die als Bedeckung aus der Gasphase (vapor grafting) bezeichnet wird. Mit flüchtigen metallorganischen Vorstufen war es möglich, aktive Spezies in einer hochgradig dispergierten Form und mit einheitlicher Verteilung über das gesamte Poresystem von MCM-41 abzulagern (Abbildung 5). Die so erzielte Vielfalt von mit Metallen und mit Metalloxiden belegten mesoporösen Materialien (TMS11) bietet eine attraktive Kombination von sehr hoher Katalysatordispersion mit einstellbaren Porenweiten (15–100 Å). Das Pd-TMS11-Material<sup>[142, 143]</sup> wurde bequem durch Vakuumsublimation von  $[CpPd(\eta^3-C_5H_5)]$  in hexagonal gepackte MCM-41-Mesoporen und anschließende Reduktion mit Wasserstoff hergestellt. Die Untersuchung von Pd-TMS11 im Hinblick auf C-C-Verknüpfungen (Heck-Reaktion, Schema 13) ergab, daß seine katalytische Aktivität denen anderer heterogener Heck-Katalysatoren überlegen war und sogar die vieler homogener Katalysatoren übertraf. Mit diesem hetero-

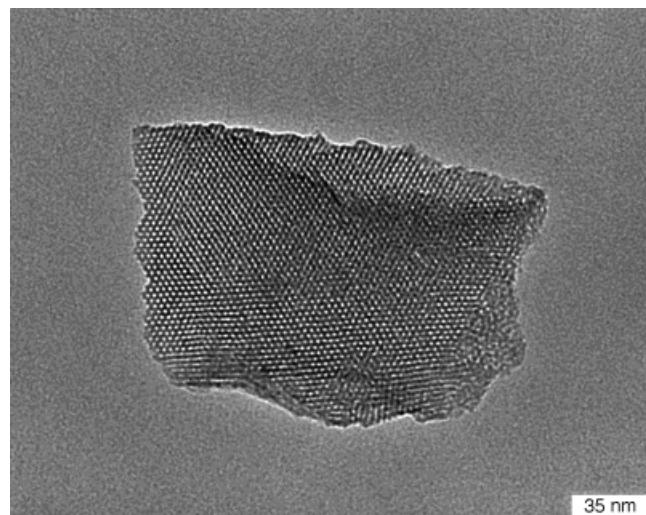
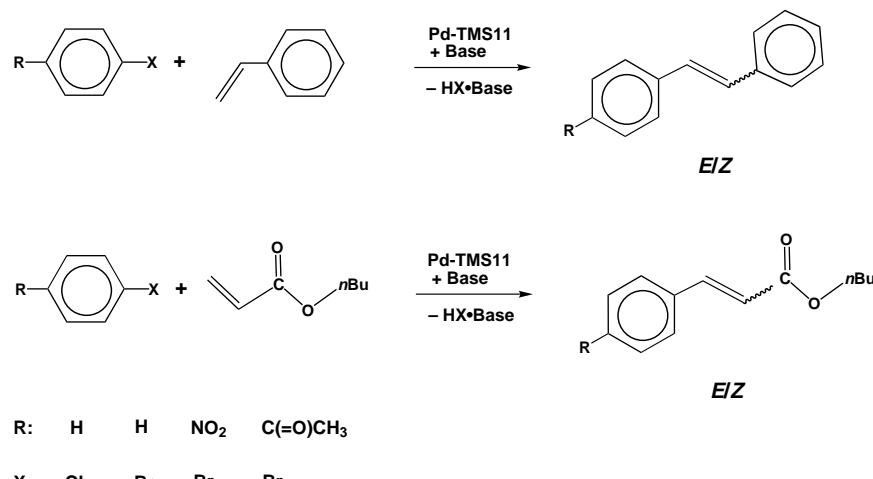


Abbildung 5. TEM-Bild des mit Palladium beschichteten mesoporösen Silicatmaterials (Pd-TMS11).<sup>[142]</sup>

genen Heck-Katalysator konnten sperrige Substrate im mesoporösen Gerüst effektiv und selektiv zu einem noch größeren Molekül gekuppelt werden. Der hochdispergierte Katalysator mit seiner Palladiumbeschichtung ist gegenüber homogen einsetzbaren Pd-Komplexen eine weniger teure, thermisch robustere Alternative.

### 3.3. In mesoporösen Silicaten verankerte metallorganische Komplexe

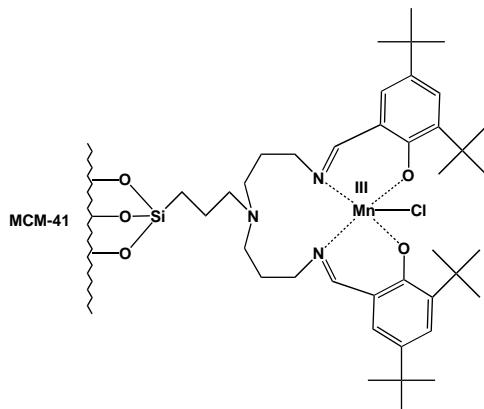
Eines der ersten Beispiele für die Verankerung metallorganischer Komplexe an die porösen Wände von aluminosilikatischem MCM-41 wurde von Liu et al.<sup>[144]</sup> beschrieben. Sie behandelten ionenausgetauschtes MCM-41 mit Phenanthrolineisen(II)-chlorid und konnten den Komplex immobilisieren. Das so erhaltene Material wurde im Hinblick auf die Oxidation von Phenol mit  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel untersucht, wobei mit dem immobilisierten Eisenkomplex eine höhere Aktivität erhalten wurde als mit der freien Verbindung. Der



Schema 13. Von mesoporösen Pd-TMS11-Materialien katalysierte C-C-Verknüpfungen.

immobilisierte Komplex wurde jedoch zu einem beträchtlichen Anteil (9.5 %) ausgewaschen. Dieses Problem konnte dadurch überwunden werden, daß Übergangsmetallkomplexe über organische Verbindungsstücke an den Wänden des MCM-41 verankert wurden.

Sutra und Brunel<sup>[145]</sup> behandelten MCM-41-Materialien mit  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ . So entstanden oberflächengebundene 3-Chlorpropylsilan-Einheiten, die mit Bis-3-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidienaminopropyl)amin zu an der Oberfläche fixierten Liganden vom Schiff-Base-Typ umgesetzt wurden (Schema 14). Das Metall wurde durch Versetzen mit einer Lösung



Schema 14. Oberflächenfixierte Liganden vom Schiff-Base-Typ mit koordiniertem Mangan für die Katalyse von Epoxidierungen.

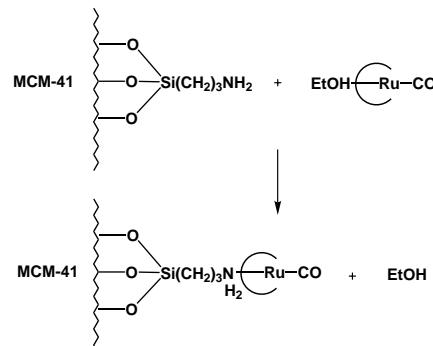
von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$  in Methanol eingebracht ( $\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$ ). Die Oxidation mit Luft lieferte schließlich einen  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex. Die Immobilisierung solcher Epoxidierungskatalysatoren bietet den Vorteil der leichten Abtrennbarkeit und auch die Möglichkeit, mit der wohldefinierten Porenstruktur des Trägermaterials erhöhte Selektivitäten zu erreichen.

Ebenfalls für die Epoxidierungskatalyse wurden Triazacyclonanon-Mangankomplexe an der Oberfläche immobilisiert.<sup>[146]</sup> Durch die Verankerung von 1,4,7-Triazacyclonanon an glycidyliertes MCM-41, gefolgt von der Einführung des Mangans, wurde ein Katalysator mit bemerkenswerten Epoxidierungsaktivitäten und hoher Selektivität für Styrol und Cyclohexen erhalten.

Cobalt(II)-Komplexe wurden an den mit Ethyldiamin überzogenen Wänden von mesoporösen Materialien verankert.<sup>[147]</sup> Für die Funktionalisierung des Trägers wurden die Silanolgruppen der Oberfläche mit Alkoxy-silylverbindungen umgesetzt, die Donoraminengruppen enthielten. Die auf diese Weise bereitgestellten chelatisierenden Liganden wurden dann für die Komplexierung von Metallionen wie  $\text{Co}^{\text{II}}$  genutzt. Die Fähigkeit der Cobaltamminkomplexe, reversibel Disauerstoff-Addukte zu bilden, wurde nachgewiesen und könnte sich in biologischen Reaktionen als nützlich erweisen.

Es gab zahlreiche Versuche, ähnlich wie in den eleganten Arbeiten von Herron et al.<sup>[148, 149]</sup> über den Einschluß von Phthalocyaninen in großporigen Zeolithen, Metalloporphyrine in den Poren zu befestigen. In katalytischen Untersuchungen aber waren die Umsatzfrequenz und die Selektivität recht

gering. Über den Einschluß von Rutheniumporphyrinen in modifiziertes MCM-41 wurde von Liu et al.<sup>[150]</sup> berichtet. In dieser Arbeit wurde die Oberfläche von MCM-41 mit 3-Aminopropyltriethoxysilan behandelt, die eine Zweielektronendonatorgruppe ( $\text{NH}_2$ -Gruppe) als Anker bietet, an den ein Rutheniumporphyrin angebunden wurde (Schema 15).



Schema 15. Auf MCM-41 oberflächenimmobilisierter Rutheniumporphyrinkomplex.

Der so erhaltene Katalysator wurde im Hinblick auf die Oxidation von Olefinen entwickelt, wobei Umsatzfrequenzen beobachtet wurden, die 20- bis 40mal so groß waren wie die mit dem freien Porphyrin. Interessant war auch der Befund, daß bei der Oxidation von *cis*-Stilben mit dem modifizierten MCM-41-Material *trans*-Stilbenoxid das Hauptprodukt war. Dagegen lieferte die durch das freie Rutheniumporphyrin katalysierte Oxidation von *cis*-Stilben eine 1:1-Mischung aus *cis*- und *trans*-Stilbenoxid. Die hohe Selektivität zugunsten des *trans*-Stilbenoxids wurde den sterischen Einschränkungen zugeschrieben, die die geraden Kanäle des MCM-41-Trägers ausüben. Dieses Beispiel zeigt deutlich das Entwicklungspotential der mesoporösen Materialien für Anwendungen im Bereich der großen- und formselektiven Katalyse auf.

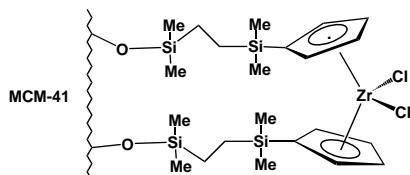
Ein anderer Ansatz für die Verankerung von Metallporphyrinen an den inneren Wänden von mesoporösem MCM-41 wurde von Zhang et al.<sup>[151]</sup> entwickelt, die aminsubstituierte Porphyrinsysteme benutzten. Der aktive Komplex wurde über kovalente Wechselwirkungen zwischen den terminalen Amingruppen des Komplexes und den in die Trägermatrix eingebauten Niobdotierungen gebunden. Diese Koordination sorgte dafür, daß die aktiven Zentren nicht der Selbstoxidation unterliegen. Mit diesem Katalysator wurden exzellente Aktivitäten bei der Cyclohexanhydroxylierung und der Cyclohexenepoxidierung erhalten. Das Material konnte für die wiederholte Nutzung wiedergewonnen werden, ohne daß ein Absinken der Aktivität oder ein Auswaschen der Porphyrinkomplexe festgestellt wurde.

Einen interessanten Ansatz boten O'Brien et al.,<sup>[152]</sup> indem sie das MCM-41-Material mit Ferrocenylenegruppen modifizierten, die an die Siliciumdioxidoberfläche gebunden waren. Über die ringöffnende Reaktion des gespannten Metallocenophans  $[\text{Fe}((\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2)]$  gelang es, Ferrocenylenheiten in den Kanälen von MCM-41 zu verankern. Diese Fixierungsreaktion zeigt die Möglichkeiten dieser mesoporösen Molekularsiebe als Matrix für die Einkapselung definierter metallorganischer Komplexe auf.

Ein weiteres Beispiel für die Anbindung einer wohldefinierten Cobaltoxidspezies beschrieben Maschmeyer et al.<sup>[153]</sup> Sie untersuchten die selektive Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon mit einem Cobaltkomplex. Dieser war entweder direkt über eine Hydroxygruppe oder über einen oberflächenverankerten Spacer, der eine Carbonsäuregruppe enthält, an die MCM-41-Oberfläche gebunden. Die Untersuchung der Katalysatoren ergab, daß der direkt verankerte Komplex einen geringeren Umsatz lieferte als jener, der über den Spacer angebunden ist. Auch wenn dieses Katalysator-System nur eine mittelmäßige Aktivität aufweist (12 % Umsatz nach 24 Stunden), so war doch kein Ausbluten des Cobaltclusters festzustellen. Die hohe Stabilität gegenüber dem Ausbluten wurde der Verankerung des Clusters an die funktionalisierte MCM-41-Oberfläche zugeschrieben.

Unabhängig voneinander berichteten zwei Gruppen über die Herstellung von MCM-41, welches mit Methylalumoxan (MAO) belegt war, um es als Träger für Katalysatoren der Ziegler-Natta-Polymerisation zu nutzen.<sup>[154, 155]</sup> Die Immobilisierung homogener Metallocenkatalysatoren auf Trägermaterialien ist von großem Interesse, da eine Fixierung der Polymerisationskatalysatoren an eine Oberfläche dafür sorgen könnte, daß Polymere mit Dichten und Partikelgrößen entstehen, die größer sind als bei den mit ungeträgerten homogenen Katalysatoren erhaltenen Produkten. Bei dem von Tudor und O'Hare<sup>[155]</sup> hergestellten Katalysator wurde das getrocknete MCM-41-Material zunächst mit MAO im Überschuß und dann mit dem chiralen Polymerisationskatalysator *rac*-Ethenbis(indenyl)zirconiumdichlorid umgesetzt. Das mit diesem Metallocen-MCM-41 erhaltene Polypropylen wies ein viermal so großes mittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) wie das mit einem homogenen Katalysator gebildete und einen höheren Grad an Isotaktizität sowie einen höheren Schmelzpunkt als dieses auf.

Ein anderer Ansatz zur Fixierung von Polymerisationskatalysatoren besteht in der Immobilisierung von Zirconocenkomplexen<sup>[156]</sup> mit modifizierten Cyclopentadienylligan- den. Diese Zirconocenkomplexe konnten bequem über ihre Siloxygruppen an den Wänden der MCM-41-Materialien verankert werden (Schema 16). Dieses Katalysatorsystem



Schema 16. An der MCM-41-Oberfläche verankerter Zirconocenkomplex.

wies eine bemerkenswert hohe Reaktivität bei der Ethylenpolymerisation auf; bei der Propylenpolymerisation hingegen war die beobachtete Aktivität nur gering.

## 4. Andere Anwendungen

### 4.1. Dünne Filme und Membranen

Neben den katalytischen Anwendungen bietet die Familie der M41S-Materialien mit ihren wohldefinierten mesoporö-

sen Strukturen auch ein interessantes Potential für die Nutzung in Membrantrenn- und Adsorptionsverfahren sowie in elektronischen und optischen Anwendungen. Für die Anwendungen in Membranen ist es wichtig, daß man mesoporöse Strukturen in Form von defektfreien, orientierten dünnen Filmen herstellen kann. Über die Synthese von geordneten Filmen aus hexagonal gepacktem, mesoporösem Siliciumdioxid wurde zuerst von Yang et al. berichtet, die eine saure wäßrige Lösung von kationischem CTAC-Tensid und TEOS benutzten.<sup>[157]</sup> Dünne Filme (0.2–1.0 µm) wuchsen auf der Unterseite eines gespaltenen Glimmersubstrats, das waagerecht im Reaktionsbehälter gehalten wurde. Diese dünnen Filme waren nach dem Calcinen mesoporös. Eine TEM-Aufnahme zeigte, daß die Kanäle hauptsächlich parallel zur Glimmeroberfläche verliefen. Es wurde angenommen, daß die Bildung eines orientierten mesoporösen Siliciumdioxidfilms mit der Keimbildung beginnt, bei der Grenzflächenwechselwirkungen zwischen dem Silicat, dem Tensid und dem Glimmer eine Rolle spielen. Diese erleichterten die Anordnung von micellaren Tensid-Silikat-Aggregaten auf dem Glimmer. Eine nachfolgende Untersuchung von Yang et al.<sup>[158]</sup> ergab, daß geordnete mesoporöse Filme auch ohne ein festes Substrat durch Tensidtemplatsynthese an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser erhalten werden können. Die Autoren nahmen an, daß diese durchgehenden Filme sich aufgrund einer doppelten Templatwirkung des Tensids bilden. Danach wechselwirken die Tensidüberstruktur an der Luft-Wasser-Grenzfläche und die micellaren Aggregate in der Lösung gemeinsam mit den gelösten Silicat-Baueinheiten, die dann zu mesostrukturierten Silicaten in Form von freistehenden Filmen zu polymerisieren.

Aksay et al.<sup>[159]</sup> zeigten, daß kontinuierliche mesostrukturierte Siliciumdioxidsfilme auf vielen Substraten wachsen können, wobei die jeweilige Struktur durch die spezifischen Substrat-Tensid-Wechselwirkungen bestimmt wird. So konnten nicht nur hydrophile Glimmeroberflächen, sondern auch hydrophobe Oberflächen wie die des Graphits als Bindungsstellen für die micellaren Tensid-Siliciumdioxid-Vorstufen dienen. Auch eine orientierte hexagonale Phase mesostrukturierten Siliciumdioxids wurde so in Form eines kontinuierlichen dünnen Films erhalten. Diese Untersuchung enthielt auch XRD-Resultate, die auf die epitaktische Ausrichtung der adsorbierten Tensidschichten auf kristallinen Glimmer- und Graphit-substraten hindeuteten. Auch das Auftreten von beträchtlichen Spannungen in der mesostrukturierten Siliciumdioxidschicht wurde nachgewiesen. Wurden die Filme dicker, so entlud sich die akkumulierte Spannung, wobei aus dem geordneten Film hierarchische Strukturen wuchsen.

Durch langsames Eindampfen einer Mischung, die aus TMOS, zwei Äquivalenten Wasser, CTAC und einer Mineralsäure bestand, erhielt Ogawa<sup>[160]</sup> einen selbsttragenden transparenten Film hexagonal mesostrukturierten Siliciumdioxids. Die Transparenz blieb nach dem Calcinen erhalten, aber der Autor ging auf die Orientierung der hexagonal gepackten Poren oder die mögliche Bildung von Rissen in den Filmen nicht ein.

Für viele potentielle Anwendungen, z.B. als Membranen für biomolekulare Trennungen und als Sensoren für große Moleküle, wäre es besonders vorteilhaft, wenn die Porenach-

sen vertikal (anstatt parallel) zum festen Substrat oder zur Flüssigkeitsoberfläche stünden. Die Beeinflussung der Poranordnung in mesoporösen Filmen durch äußere Kräfte wurde kürzlich untersucht. Hillhouse et al.<sup>[161]</sup> stellten Schichten von hexagonal gepacktem, mesoporösem Siliciumdioxid auf Glassubstraten in einer Zelle mit kontinuierlichem Durchfluß her. Sie zeigten, daß ein äußeres Strömungsfeld für eine bevorzugte Orientierung bei der Filmbildung sorgen kann. Tolbert et al.<sup>[162]</sup> wiesen nach, daß das Anlegen eines starken magnetischen Feldes (11.7 T) die langreichweitige Orientierungsordnung der Poren von MCM-41 während des Aggregationsprozesses erzwingen kann.

Lu et al.<sup>[163]</sup> fanden, daß orientierte mesostrukturierte Filme erhalten werden können, wenn man die Substrate durch Eintauchen in verdünnte Lösungen der Vorstufen beschichtet. Das Verdampfen des Lösungsmittels aus der verwendeten Lösung ließ die Tensidkonzentration über die CMC ansteigen und löste so die gemeinsame Aggregation des Silicats und des Tensids zu einer wohldefinierten Mesostruktur aus. In Abhängigkeit von der anfänglichen Tensidkonzentration konnten mesostrukturierte Filme mit hexagonaler, kubischer oder Schichtstruktur hergestellt werden. Nach dem Calcinen wurden so geträgerte mesoporöse Filme der zweidimensionalen hexagonalen Phase (mit ihren Kanälen parallel zur Luft-Wasser-Grenzfläche ausgerichtet) und eine gemischt kubisch-dreidimensional-hexagonale Phase erhalten. Der Film mit dem Phasengemisch enthielt ein dreidimensionales Kanalsystem, das von der Luft-Wasser-Grenzfläche her zugänglich war. Lu et al. beschrieben auch die In-situ-Untersuchung der Umwandlungen der Phasenfolge lamellar → kubisch → hexagonal. Während Lu et al.<sup>[163]</sup> CTAB als Tensid verwendeten, benutzten Tolbert et al.<sup>[164]</sup> ein Gemini-tensid, um einen mesoporösen Silicatfilm mit der dreidimensionalen hexagonalen  $P6_3/mmc$ -Mesophasenstruktur zu erhalten.<sup>[26, 29]</sup>

## 4.2. Hohle Röhren und andere Morphologien

Die Verarbeitung mesoporöser Materialien zu bestimmten Morphologien beschränkt sich nicht auf dünne Filme. Lin und Mou<sup>[165]</sup> fanden, daß durch die sorgfältige Kontrolle des Tensid-Wasser-Gehalts und der Kondensationsgeschwindigkeit des Siliciumdioxids bei hohen pH-Werten hohle Röhren mit Durchmessern von 0.3–3 µm hergestellt werden können. Die Wände dieser Röhren bestanden aus koaxial ausgerichteten zylindrischen MCM-41-Mesoporen. Es wurde vorgeschlagen, daß zunächst durch Lösungsmittel getrennte Multischichten von periodisch aufgebautem, hexagonalem MCM-41-Silicat gebildet werden, die sich dann zu hohlen Röhren mit Abmessungen im Mikrometerbereich verbiegen, wobei die Kanäle mit Abmessungen im Nanometerbereich die Wände dieser Röhren aufbauen. Die hierarchische Ordnung dieser „Röhrchen in der Röhre“ ähnelt den Skeletten von Meereskieselalgen. Sie könnten in der Katalyse, bei Trennungsverfahren und in der Optoelektronik Anwendungen finden.

Während die gewöhnliche MCM-41-Synthese typischerweise feinteilige Pulver liefert, gelang es Huo et al.<sup>[166]</sup>

mesoporöses Siliciumdioxid in der Form murmelartiger Kugeln von ca. 1 mm Durchmesser herzustellen. Die Autoren stellten eine basische CTAB-Lösung her und fügten unter Rühren langsam Tetrabutylorthosilicat (TBOS) hinzu; dabei bestimmte die Rührgeschwindigkeit die Größe der Teilchen. Das Tensid wurde durch Calcinen entfernt, was zu Kugeln aus mesoporösem Siliciumdioxid mit kleinerem Durchmesser führte. Die Autoren schlugen vor, daß die Bildung der Kugeln auf der Bildung einer Emulsion beruht, wobei die Mischung, die Butanol aus hydrolysiertem TBOS enthält, durch CTAB stabilisiert wird. Mikroemulsionen wurden schon vorher bei der Bildung von Kugelschalen aus mesoporösem Silicat von Schacht et al.<sup>[167]</sup> verwendet.

MCM-41-Pulverteilchen weisen wegen der unkontrollierten Niederschlagsbildung typischerweise keine besondere Formen auf. Ausnahmen sind der hexagonale Habitus von MCM-41<sup>[1b]</sup> und Nb-TMSI.<sup>[165]</sup> Interessante Partikelmorphologien beobachteten Ozin und Mitarbeiter<sup>[168]</sup> bei APM-Materialien (unter sauren Bedingungen hergestellte mesoporöse Silicate). Die Materialien wurden bei sehr niedrigen pH-Werten und hoher Verdünnung von TEOS und Tensid hergestellt. Diese extremen Synthesebedingungen verhinderten die unkontrollierte Bildung des Niederschlags aus mesostrukturiertem Silicat und ermöglichen die Keimbildung und das Wachstum von Partikeln mit hoher Oberflächenkrümmung.

## 4.3. Andere durch Templatssynthese hergestellte Mesostrukturen und hierarchische Strukturen

Bei der Synthese von MCM-41 werden nach der Tensidentfernung in silicatischen Materialien regelmäßig angeordnete mesoporöse Kanäle erhalten. Die sich ergebenden Porenweiten werden durch den Durchmesser der als Templat dienenden Micellen auf  $\leq 30$  nm beschränkt. Kürzlich zeigten Davis et al.,<sup>[169]</sup> daß eine bakterielle Überstruktur, die aus einem Faden aus ausgerichteten, viele Zellen von *Bacillus subtilis* enthaltenden Filamenten bestehen, dazu benutzt werden kann, die Längenskala der Musterbildung in anorganischen Materialien zu erweitern. Geordnete makroporöse Fasern von amorphem oder MCM-41-artig mesostrukturiertem Siliciumdioxid wurden durch die templatdirigierte Mineralisierung der Zwischenräume der Filamente hergestellt. Es folgte die Entfernung des organischen Materials durch Calcinen. Die sich so ergebenden anorganischen Strukturen bestehen aus einem makroporösen Gerüst mit 0.5 µm breiten Kanälen mit gekrümmten Wänden, die entweder aus amorphem oder aus mesoporösem Siliciumdioxid bestehen und 50–200 nm dick sind. Diese Arbeit zeigte, wie supramolekulare und superzelluläre Template kombiniert werden können, um anorganische Materialien mit hierarchischen Strukturen herzustellen.

Das Konzept der supramolekularen Templatssynthese wurde auch auf poröse Silicate mit Schichtstruktur ausgeweitet.<sup>[34, 170]</sup> Galarneau et al.<sup>[170]</sup> zeigten, daß mit einer Templatssynthese im Schichtzwischenraum Mesoporen in schichtförmig aufgebauten silicatischen Tonverbindungen erhalten werden können. Dieser Ansatz erweiterte den Porenweiten-

bereich verstrebter Schichtsilicate von  $< 10 \text{ \AA}$  auf  $14\text{--}22 \text{ \AA}$ . Dabei wurde eine silicatische Tonverbindung zunächst mit einem kationischen Ammoniumtensid gequollen. Dann wurden Alkyamine mit kürzeren Ketten und TEOS hinzugefügt, die organischen Bestandteile durch Calcinieren entfernt und so poröse Ton-Heterostrukturen (porous clay heterostructures, PCHs) erhalten. Die als Template dienenden organischen Verbindungen sorgten nicht nur für die Quellung der Schichten, so daß das TEOS die Verstrebungen aufbauen konnte; sie kontrollierten außerdem den Abstand zwischen den Streben innerhalb der Schichtzwischenräume, ein Vorteil, den traditionelle Verstrebungsmethoden nicht bieten. Auch wenn die resultierenden Materialien nicht den typischen mesoporösen Materialien vom M41S-Typ ähneln, könnte dieser Ansatz doch auf andere Klassen von schichtförmig aufgebauten Materialien wie Zirconiumphosphaten ausgedehnt werden.

#### 4.4. Adsorbentien

Neben der Katalyse und den Membran trennverfahren liegt ein weiteres wichtiges Anwendungspotential mesoporöser Materialien im Bereich der Adsorbentien. Das enorme Porenvolumen und die Flexibilität in der Zusammensetzung von MCM-41-artigen Materialien kann für die selektive Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten und die Bindung von Metallen genutzt werden. Ioneva et al.<sup>[171]</sup> zeigten z. B., daß das Adsorptionsvermögen von silicatischem MCM-41 bei  $25^\circ\text{C}$  für Methan bis zu  $6.9 \text{ MPa}$  beträgt. Mit anwachsender spezifischer Oberfläche pro Einheitsvolumen des Adsorbens wurde eine Zunahme des Adsorptionsvermögens beobachtet. Mit MCM-41 konnte die Dichte des eingelagerten Methans im Vergleich zum komprimierten Gas bei  $3.45 \text{ MPa}$  um 75 % erhöht werden. Es weist auch für Argon, Stickstoff und leichte Kohlenwasserstoffe höhere Adsorptionskapazitäten auf als typische mikroporöse Sorbentien. Für einige Anwendungen wie die Methanadsorption wären Poren mit Porendurchmessern zu wünschen, die kleiner sind als  $20 \text{ \AA}$ , um so die Affinität für das Gas zu erhöhen.

Mesoporöse Materialien werden auch im Rückgewinnungsprozeß für flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compound, VOC) der Mitsubishi Heavy Industries Ltd.<sup>[172]</sup> benutzt. Wegen der großen spezifischen Oberfläche mesoporöser Alumosilicate können VOC bei Raumtemperatur mit großer Kapazität gebunden werden. Das gesättigte Sorbens kann mit heißer Luft ( $120\text{--}150^\circ\text{C}$ ) reaktiviert werden, und die wiedergewonnenen VOC können auf das 3–10fache angereichert werden. Dieser Prozeß benötigt für die Reaktivierung des Adsorbents keinen Wasserdampf und ist so flexibel, daß er für die Rückgewinnung verschiedener Arten von VOC eingesetzt werden kann. Izumi<sup>[172]</sup> hat gezeigt, daß mesoporöse Materialien bei der Adsorption von Methyl-ethylketon etwa doppelt so gut sind wie gebräuchliche Zeolithsorbentien mit einem großen  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Mit der sauren Synthesemethode bei tiefer Temperatur sollten mesoporöse Materialien mit geringeren Kosten hergestellt werden können als Zeolithe mit hohem Siliciumdioxidanteil.

Für die feste Anbindung von Schwermetallen haben Feng et al.<sup>[173]</sup> die Oberfläche von mesoporösen Silicaträgern mit einer Monoschicht von Tris(methoxy)sulfanylpropylsilan-Molekülen funktionalisiert, die terminale Thiolgruppen aufweisen. Durch diese Strategie konnten Quecksilber-, Silber- und Bleiatome so effektiv aus Abwasser sorbiert werden, daß die Proben hinterher diesbezüglich als trinkbar eingestuft wurden. Die Adsorptionsleistung dieses neuen Materials war um mehr als eine Größenordnung besser als die konventioneller Sorbentien. Das Sorbens wies eine hohe Selektivität für bestimmte Metalle auf. Metallionen wie Natrium, Barium und Zink wurden nicht aufgenommen. Es erwies sich auch als regenerierbar: Die Behandlung von Quecksilber-beladenem Material mit konzentrierter HCl setzt das Quecksilber frei, wobei das Sorbens seine Funktion über viele Cyclen beibehielt. Dieses Beispiel ist eine bedeutende Anwendung funktionalisierter mesoporöser Materialien als selektive Sorbentien mit sehr hoher Oberflächenaktivität.

#### 4.5. Wirtsystem für Quantenstrukturen

Die wohldefinierte mesoporöse Struktur von M41S-Materialien kann als Wirtsystem für Halbleiter-Quantenstrukturen mit niedriger Dimensionalität dienen. Die zylindrischen Kanäle der mesoporösen Struktur von MCM-41 ermöglichen die matrixkontrollierte Synthese von molekularen Drähten und Quantendrähten, wobei das Silicatrgerüst für die elektrische Isolation der leitenden Drähte sorgt. Wu und Bein<sup>[174]</sup> berichteten über die Adsorption von Anilin und dessen Polymerisation in den Poren von Übergangsmetall-haltigem mesoporösem MCM-41. Die so erhaltenen, in drei Nanometer breiten Poren eingeschlossenen Polyanilinfilamente wiesen eine beträchtliche Leitfähigkeit bei niedrigem Feld auf, was darauf hindeutet, daß sie noch bewegliche Ladungsträger enthielten.

Leon et al.<sup>[175]</sup> zeigten, daß es möglich ist, die Mesoporen mit einem Halbleiter auszufüllen. Durch Gasphasenepitaxie wurden Germaniumfilamente in den Kanälen abgelagert. Dabei dienten Oberflächenhydroxygruppen als Verankerungspunkte für die Keime der Halbleitercluster. Die Germaniumkristalle übernahmen die Form und die Periodizität der Mesoporen der Silicatrmatrix. Auch wenn nur einige der Poren gefüllt waren und eine vollständigere Halbleiterbeladung noch zukünftigen Entwicklungen vorbehalten bleibt, so sind solche Herstellungstechniken doch vielversprechend im Hinblick auf die Herstellung von Quantendrähten und Quantenpunktgittern mit hoher Packungsdichte.

Für die Herstellung von Quantenvorrichtungen wäre es von Vorteil, wenn die anorganischen Materialien in Form von dünnen Filmen (anstatt von Partikeln) vorlägen, wobei die geordneten Mesoporen vorzugsweise senkrecht zu der Filmoberfläche orientiert sein sollten. Für viele Anwendungen wäre es ebenfalls interessant, die Quantendrähte als durchgängige Einkristalle zu erhalten.<sup>[176]</sup> Dieses Forschungsgebiet hat ein erhebliches Potential für bedeutende technologische Fortschritte. Die Möglichkeit, die Porenweiten wohldefinierter MCM-41-Mesostrukturen gezielt einzustellen, könnte für das Auftreten einzigartiger Quanteneinschränkungseffekte sorgen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Gebiet der heterogenen Katalyse hat bereits in enormem Ausmaß von der Forschung an durch die supramolekulare Templatsynthese hergestellten mesoporösen Materialien profitiert. Dieses Feld wird sich weiter ausdehnen, vor allem mit der Entwicklung von Materialien mit neuen Zusammensetzungen und mit neuartigen Oberflächenmodifikationen. Die Möglichkeiten mesoporöser Materialien im Bereich der Katalyse wurden schon in einer Reihe von Gebieten unter Beweis gestellt; mit der Zeit wird sich erweisen, ob diese neuartigen Materialien verbreitete kommerzielle Anwendungen finden. Die Forschung im Bereich der Herstellung von Materialien, die sowohl mit Tensidtemplaten gebildete Mesoporosität als auch kontrollierte Morphologien aufweisen, hat gerade erst begonnen. Es bleibt abzuwarten, ob diese Systeme für Anwendungen, die wie die Membrantrennverfahren auf der Makrostruktur beruhen, weiter entwickelt werden können. Trotz der bereits durchgeführten umfangreichen Synthesearbeiten war der weiteren Aufklärung der Bildungsmechanismen für die große Vielfalt von Mesostrukturen bisher nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Neue Einsichten in die Selbststrukturierungsmechanismen werden hilfreich sein, wenn wir unsere Möglichkeiten bei der Herstellung von Materialien mit systematisch einstellbaren Porenweiten, die die mikroporösen, mesoporösen und makroporösen Bereiche umfassen, erweitern wollen. Hierarchische Mesostrukturen, die bestimmte Eigenschaftsmuster auf unterschiedlichen Längenskalen aufweisen und mit den gewünschten Morphologien hergestellt werden können, stehen ebenfalls für die Weiterentwicklung hin zu einzigartigen multifunktionalen Materialien bereit.

## Anhang

Abkürzungen von mesoporösen Materialien, Mechanismen und Substraten.

APM	im Sauren hergestellte Mesostrukturen (acid-prepared mesostructures)
CMC	kritische Micellkonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
D4R	Doppelvierring
FSM	mesoporöse Materialien, die bei der Intercalation von Ammoniumtensiden in Kanemit entstehen
<i>g</i>	Tensidpackungsparameter ( $g = V/a_0 l$ )
<i>I</i>	anorganische Vorstufe
$L_3$	mesoporöse „Schwamm“-Phasen
LAT	ligandenunterstützte Templatsynthese
LC	Flüssigkristall
LCT	Flüssigkristall-Templatsynthese (liquid crystal templating)
$M^+$	Metallkation
M41S	eine Familie mesoporöser Materialien
MCM-41	hexagonal mesoporöse Phase
MCM-48	kubisch mesoporöse Phase

MCM-50	lamellar mesoporöse Phase
MOMS	mesoporöse Manganoxide
MSU	mesoporöse Aluminiumoxidphasen
$N^0$	nichtionische Kopfgruppe
<i>S</i>	Tensid-Kopfgruppe
SBA	mesoporöse Materialien, die durch die APM-Methode erhalten werden
SLC	silicatroper Flüssigkristall
TBOS	Tetrabutylorthosilicat
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TMS	mesoporöse Übergangsmetallocide (Tech-Molekularsiebe)
$X^-$	Gegenion

Wir danken der National Science Foundation und der David and Lucile Packard Foundation für Unterstützung.

Eingegangen am 1. Dezember 1997,  
ergänzte Fassung am 15. Juli 1998 [A262]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, Mellendorf

- [1] 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, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843; c) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli (Mobil Oil Corp.), US-A 5098684, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 72621].
- [2] C. J. Brinker, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 798–805.
- [3] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard in *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods* (Hrsg.: W. R. Moser), Academic Press, New York, **1996**, S. 1–19.
- [4] G. D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B. F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-Martin, F. Schüth in *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 105* (Hrsg.: H. Chon, S.-K. Ihm, Y. S. Uh), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 3–28.
- [5] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682–1701.
- [6] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1*, 523–529.
- [7] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 515–518.
- [8] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075–2090.
- [9] A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840–1852.
- [10] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127–132.
- [11] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1816–1821.
- [12] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2070–2077.
- [13] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27–34.
- [14] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1571–1572.
- [15] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [16] G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187–200.
- [17] a) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992; b) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680–682; c) Y. Fukushima, S. Inagaki, *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, *217*–218, 116–118.

- [18] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, 267, 1138–1143.
- [19] S. Ikeda in *Surfactants in Solution*, Vol. 2 (Hrsg.: K. L. Mittal, B. Lindman), Plenum, New York, **1984**, S. 825–840.
- [20] A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3596–3610.
- [21] C. A. Fyfe, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9709–9714.
- [22] O. Regev, *Langmuir* **1996**, 12, 4940–4944.
- [23] a) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–321; b) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176–1191.
- [24] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317–2326.
- [25] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard in *Proceedings of the 209th ACS National Meeting, Division of Petroleum Chemistry* **1995**, S. 21–25.
- [26] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147–1160.
- [27] V. Luzzati, R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1993**, 229, 540–551.
- [28] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**, S. 366–394.
- [29] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324–1327.
- [30] a) J. M. Kim, S. K. Kim, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **1998**, 259–260; b) K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2035–2038.
- [31] F. Chen, L. Huang, Q. Li, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2685–2686.
- [32] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865–867.
- [33] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2068–2079.
- [34] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, 271, 1267–1269.
- [35] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 1242–1244.
- [36] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366–368.
- [37] a) C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431–436; b) C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 633–636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 613–616.
- [38] K. M. McGrath, D. M. Dabbs, N. Yao, I. A. Aksay, S. M. Gruner, *Science* **1997**, 277, 552–556.
- [39] a) R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17718–17721; b) R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Shin, J. Y. Lee in *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 105 (Hrsg.: H. Chon, S.-K. Ihm, Y. S. Uh), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 45–52.
- [40] R. Ryoo, C. H. Ko, R. F. Howe, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1607–1613.
- [41] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147–148.
- [42] K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059–1060.
- [43] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323.
- [44] A. Sayari, C. Danumah, I. L. Moudrakovski, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 813–815.
- [45] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1018–1024.
- [46] G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. T. Kokotailo, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1582–1585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1499–1502.
- [47] D. Zhao, D. Goldfarb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 875–876.
- [48] T. M. Abdel-Fattah, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **1996**, 665–666.
- [49] C.-F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, J. A. S. Gonçalves, L. F. Gladden, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 390–396.
- [50] C.-F. Cheng, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 289–292.
- [51] K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* **1996**, 145–146.
- [52] A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 114–122.
- [53] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.* **1996**, 651–652.
- [54] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1996**, 1047–1048.
- [55] W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 261–265.
- [56] W. Zhang, J. Wang, P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **1996**, 979–980.
- [57] B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1716–1719.
- [58] N.-Y. He, J.-M. Cao, S.-L. Bao, Q.-H. Xu, *Mater. Lett.* **1997**, 31, 133–136.
- [59] D. J. Jones, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellón, J. Rozière, *Chem. Commun.* **1997**, 431–432.
- [60] L. Zhang, J. Y. Ying, *AIChE J.* **1997**, 43, 2793–2801.
- [61] M. S. Wong, H. C. Huang, J. Y. Ying, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [62] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387–1388.
- [63] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202–2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014–2017.
- [64] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426–430.
- [65] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126–3136.
- [66] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874–881.
- [67] M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostr. Mater.* **1997**, 9, 165–168.
- [68] M. S. Wong, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2067–2077.
- [69] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 304–313.
- [70] G. G. Janauer, A. Dobley, J. Guo, P. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2096–2101.
- [71] a) V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2220–2223; b) V. Luca, J. M. Hook, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2731–2744.
- [72] J. Luo, S. L. Suib, *Chem. Commun.* **1997**, 1031–1032.
- [73] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, 276, 926–930.
- [74] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1180–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1102–1105.
- [75] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1451–1464.
- [76] M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.* **1996**, 769–770.
- [77] A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. F. Preston, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2080–2088.
- [78] A. Sayari, V. R. Karra, J. S. Reddy, I. L. Moudrakovski, *Chem. Commun.* **1996**, 411–412.
- [79] A. Chenite, Y. Le Page, V. R. Karra, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1996**, 413–414.
- [80] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, 378, 47–50.
- [81] P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **1997**, 949–950.
- [82] D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chem. Commun.* **1997**, 1009–1010.
- [83] B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, B. Viswanathan, *Chem. Commun.* **1997**, 911–912.
- [84] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1429–1430.
- [85] T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.* **1996**, 1635–1636.
- [86] M. J. Hudson, J. A. Knowles, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 89–95.
- [87] J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 219–223.
- [88] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 597–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 541–543.
- [89] P. Liu, J. S. Reddy, A. Adnot, A. Sayari, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 431, 101–106.
- [90] P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1997**, 577–578.
- [91] a) P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, 380, 325–328; b) V. Tohver, P. V. Braun, M. U. Pralle, S. I. Stupp, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1495–1498.
- [92] J. Li, L. Delmotte, H. Kessler, *Chem. Commun.* **1996**, 1023–1024.
- [93] D. Zhao, D. Goldfarb, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2571–2578.
- [94] G. S. Attard, C. G. Göltner, J. M. Corker, S. Henke, R. H. Templer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1372–1374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1315–1317.
- [95] A. Navrotsky, I. Petrovic, Y. Hu, C.-Y. Chen, M. E. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 192&193, 474–477.
- [96] T. Sun, J. Y. Ying, *Nature* **1997**, 389, 704–706.
- [97] T. Sun, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 690–693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 664–667.

- [98] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [99] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.
- [100] J. S. Reddy, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2231–2232.
- [101] S. Gontier, A. Tuel, *J. Catal.* **1995**, *157*, 124–132.
- [102] I. Vankelecom, K. Vercruyse, N. Moens, R. Parton, J. S. Reddy, P. Jacobs, *Chem. Commun.* **1997**, 137–138.
- [103] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Monton, *J. Catal.* **1995**, *153*, 25–31.
- [104] K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 103–109.
- [105] K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* **1996**, *31*, 137–144.
- [106] B. A. Aufdembrink, A. W. Chester, J. A. Herbst, C. T. Kresge (Mobil Oil Corp.), US-A 5258114, **1993** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 139158].
- [107] J. S. Beck, D. C. Calabro, S. B. McCullen, B. P. Pelrine, K. D. Schmitt, J. C. Vartuli (Mobil Oil Corp.), US-A 5200058, **1993** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 139158].
- [108] N. A. Bhore, Q. N. Le, G. H. Yokomizo (Mobil Oil Corp.), US-A 5134243, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 106144].
- [109] Q. N. Le, R. T. Thomson, G. H. Yokomizo (Mobil Oil Corp.), US-A 5134241, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 237023].
- [110] Q. N. Le, R. T. Thomson, G. H. Yokomizo (Mobil Oil Corp.), US-A 5134242, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 172297].
- [111] Q. N. Le, R. T. Thomson (Mobil Oil Corp.), US-A 5232580, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 52652].
- [112] Q. N. Le, R. T. Thomson (Mobil Oil Corp.), US-A 5191144, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31334].
- [113] T. F. Degnan, Jr., K. M. Keville, D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5281328, **1994** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31376].
- [114] M. R. Apelian, T. F. Degnan, Jr., D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5227353, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31331].
- [115] M. R. Apelian, T. F. Degnan, Jr., D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5264116, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31355].
- [116] T. F. Degnan, Jr., K. M. Keville, M. E. Landis, D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5183557, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31376].
- [117] T. F. Degnan, Jr., K. M. Keville, M. E. Landis, D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5290744, **1994** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31376].
- [118] D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5288395, **1994** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31354].
- [119] D. O. Marler, D. N. Mazzone (Mobil Oil Corp.), US-A 5277792, **1994** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31355].
- [120] J. Aguado, D. P. Serrano, M. D. Romero, J. M. Escola, *Chem. Commun.* **1996**, 725–726.
- [121] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro, J. Primo, *J. Catal.* **1996**, *161*, 783–789.
- [122] K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Res.* **1995**, 26–27.
- [123] E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M. T. Navarro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 519–520.
- [124] Q. N. Le (Mobil Oil Corp.), US-A 5191134, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 212647].
- [125] T. F. Degnan, Jr., K. J. Del Rossi, A. Huss, Jr. (Mobil Oil Corp.), US-A 5191148, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 256987].
- [126] T. F. Degnan, Jr., K. J. Del Rossi, A. Hussain, A. Huss, Jr., US-A 5191147, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 163816].
- [127] Q. N. Le (Mobil Oil Corp.), US-A 5118894, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 153192].
- [128] A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1635–1636.
- [129] J. S. Beck, R. F. Socha, D. S. Shihiba, J. C. Vartuli (Mobil Oil Corp.), US-A 5143707, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 26784].
- [130] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, K. M. Keville, S. S. Shih, T. F. Degnan, Jr., F. G. Dwyer, M. E. Landis (Mobil Oil Corp.), US-A 5183561, **1993** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 139158].
- [131] B. P. Pelrine, K. D. Schmitt, J. C. Vartuli (Mobil Oil Corp.), US-A 5105051, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 154327].
- [132] B. P. Pelrine, K. D. Schmitt, J. C. Vartuli (Mobil Oil Corp.), US-A 5270273, **1993** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 303101].
- [133] N. A. Bhore, I. D. Johnson, K. M. Keville, Q. N. Le, G. H. Yokomizo (Mobil Oil Corp.), US-A 5260501, **1993** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 237023].
- [134] K. J. Del Rossi, G. H. Hatzikos, A. Huss, Jr. (Mobil Oil Corp.), US-A 5256277, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 31332].
- [135] W. S. Borghard, C. T. Chu, T. F. Degnan, Jr., S. S. Shih (Mobil Oil Corp.), US-A 5264641, **1993** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 133915].
- [136] C. T. Kresge, D. O. Marler, G. S. Rav, B. H. Rose (Mobil Oil Corp.), US-A 5366945, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 110416].
- [137] K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1005–1006.
- [138] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159–162.
- [139] R. Neumann, A. M. Khenkin, *Chem. Commun.* **1996**, 2643–2644.
- [140] R. Burch, N. Cruise, D. Gleeson, S. C. Tsang, *Chem. Commun.* **1996**, 951–952.
- [141] J. Y. Ying, C. P. Mehnert (MIT), US-Patent beantragt, **1997**.
- [142] C. P. Mehnert, J. Y. Ying, *Chem. Commun.* **1997**, 2215–2216.
- [143] C. P. Mehnert, D. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [144] C. Liu, X. Ye, Y. Wu, *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 263–266.
- [145] P. Sutra, D. Brunel, *Chem. Commun.* **1996**, 2485–2486.
- [146] Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, T. Bein, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **1997**, 355–356.
- [147] J. F. Diaz, K. J. Balkus, Jr., F. Bediou, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 61–67.
- [148] N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1521–1522.
- [149] N. Herron, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4714–4723.
- [150] C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **1997**, 65–66.
- [151] L. Zhang, T. Sun, J. Y. Ying, **1997**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [152] S. O'Brien, J. Tudor, S. Barlow, M. J. Drewitt, S. J. Heyes, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 641–642.
- [153] T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, I. J. Shannon, J. A. Klepetko, A. F. Masters, J. K. Beattie, C. R. A. Catlow, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1713–1716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1639–1642.
- [154] Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park, S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 749–750.
- [155] J. Tudor, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 603–604.
- [156] C. P. Mehnert, B. L. Lungwitz, D. Seyferth, J. Y. Ying, **1997**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [157] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *379*, 703–705.
- [158] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *381*, 589–592.
- [159] I. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science* **1996**, *273*, 892–898.
- [160] M. Ogawa, *Chem. Commun.* **1996**, 1149–1150.
- [161] W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1505–1507.
- [162] S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1997**, *278*, 264–268.
- [163] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature* **1997**, *389*, 364–368.
- [164] S. H. Tolbert, T. E. Schäffer, J. Feng, P. K. Hansma, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1962–1967.
- [165] H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Science* **1996**, *273*, 765–768.
- [166] Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 14–17.
- [167] S. Schacht, Q. Huo, G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, *Science* **1996**, *273*, 768–771.
- [168] a) H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692–695; b) G. A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 662–667.

- [169] S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, 385, 420–423.
- [170] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1995**, 374, 529–531.
- [171] M. A. Ioneva, G. K. Newman, J. H. Harwell, *AIChE Symp. Ser.* **1995**, 91(309), 40–48.
- [172] J. Izumi, *Mitsubishi VOC Recovery Process*, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., **1996**.
- [173] a) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* **1997**, 276, 923–926; b) J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 161–165.
- [174] C.-G. Wu, T. Bein, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1109–1112.
- [175] R. Leon, D. Margolese, G. Stucky, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 2285–2288.
- [176] Z. Zhang, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 1745–1748.