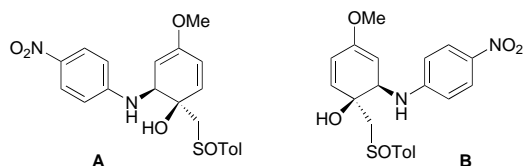


- [15] Die Derivate **8** wurden als 1:1-Gemische von C4-Epimeren erhalten.
 [16] a) *p*-Nitroanilin **3c** gab mit **7** stereoselektiv^[16b] in einer S_N2'-artigen Reaktion die Produkte **A** und **B** (Verhältnis 1:1, 40%) und daneben die entsprechenden Iminderivate (50%, 1:1-Gemisch von Diastereomeren). In Übereinstimmung mit dem erwarteten stereodirigierenden



Effekt der vicinalen Hydroxy- und der sperrigen *p*-Toluolsulfinylmethylgruppe^[16b] vermuten wir, daß die Hydroxy- und die Anilineinheit zueinander *cis*-ständig sind. b) M. C. Carreño, M. Pérez González, M. Ribagorda, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3687.

- [17] Das Wurster-Reagens (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin) fördert den Kondensationsprozeß nicht. Die Zersetzung des gebildeten Anilinradikalkations liefert das für die Katalyse notwendige Proton. Eine Übersicht über Reaktionen, die durch Radikalkationen gefördert werden, findet sich in: M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2550.
 [18] Zur Bildung von Radikalkationen aus Aminen in chlorierten Lösungsmitteln siehe: E. A. Fitzgerald, P. Wuelfing, H. H. Richtol, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2737.
 [19] X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, J. E. Bares, J.-P. Cheng, B. C. Petrie, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3051, zit. Lit.
 [20] a) Die Umsetzung von **5g** mit TsOH · H₂O (10 Mol-%) als Katalysator in THF bei 23 °C lieferte **9** in 52% Ausbeute. b) Der Ringschluß zur Bildung des Indols fand auch bei **5f** (mit Yb(OTf)₃ als Katalysator) statt. Details zur Ringschlußreaktion werden an anderer Stelle publiziert.
 [21] Für die säurekatalysierte Umsetzung von Acetalen und Aminen siehe: a) J. Hoch, *Compt. Rend.* **1935**, *201*, 560; b) T. Mukaiyama, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 99; c) H. Heaney, M. T. Simcox, A. M. Z. Slawin, R. G. Giles, *Synlett* **1998**, 640.

Phasenumwandlungen und elektronische Eigenschaften mesoporöser Molybdänoxide mit ringförmiger Struktur**

David M. Antonelli* und Michel Trudeau

Von hochgeordneten, porösen Übergangsmetalloxiden wird erwartet, daß sie für viele Anwendungen geeignet sind, bei denen flexibles Redoxverhalten und besondere magnetische und elektronische Eigenschaften erforderlich sind. Dazu

zählen etwa die Synthese von Quantendrähten und Nanomagnetvorrichtungen, das Design von Wasserstoffspeichermaterialien für Batterien, die Entwicklung neuer Katalysatoren zur Oxidation organischer Substrate sowie die Herstellung von Wellenleitern, Membranen und Sensorkomponenten. Durch Änderung der Synthesebedingungen lassen sich die Porositäten der Metalloxide sowohl im Nanometer^[1–3] als auch im Mikrometermaßstab gezielt beeinflussen.^[4,5] Hexagonal gepackte mesoporöse Siliciumoxide können in vielen verschiedenen Morphologien, darunter ring- und scheibenförmige,^[6–8] hergestellt werden, was zeigt, daß nicht nur die meso- und makroskopische Porosität eines Materials einstellbar ist, sondern die Gesamtform der Oxide und deren makroskopische Anordnung kontrollierbar ist, so daß geordnete Materialien mehrerer Größenordnungen erhältlich sind. Wir beschreiben hier die Synthese von halbleitenden, mesostrukturierten Molybdänbronzen mit gemischten Oxidationsstufen, die selektiv in Ringform entstehen und deren Durchmesser mehrere hundert Nanometer betragen.

Mesoporöse, d⁰-konfigurierte Metallzentren aufweisende Oxide des Niobs,^[3,9] Tantals,^[10] Zirconiums,^[11–13] Titans^[14] und Hafniums^[15] wurden hergestellt, es sind hingegen nur wenige mesoporöse Oxide mit Metallzentren bekannt, deren d-Schalen teilweise gefüllt sind. Das Vorhandensein ungepaarter Elektronen in den Wänden der Mesostrukturen sollte ungewöhnliche magnetische und elektronische Eigenschaften bedingen, die den d⁰-Materialien fehlen. Mesoporöse Manganoxide mit Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen wurden durch eine Flüssigkristall-Templatsynthese erhalten.^[8] Bei diesem Material handelt es sich um das erste leitfähige mesoporöse Oxid. Um die magnetischen Eigenschaften ungepaarter Elektronen in Metalloxydmaterialien zu nutzen, war die Synthese eines mesoporösen d¹-Mo^V-Oxids unser Ziel.

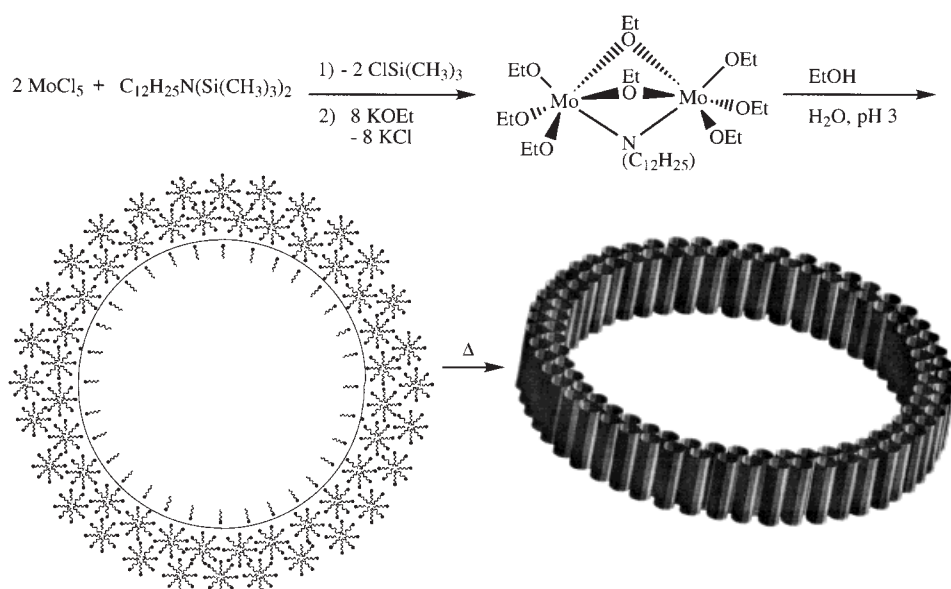
Es ist bekannt, daß die Selbstzusammenlagerung von W^{VI}- und Mo^{VI}-Oxiden in Gegenwart von kationischen Detergentien zur Bildung hexagonal gepackter Detergentsalze von W- und Mo-Oxoclustern führt, die sich beim Entfernen des Detergens als instabil erwiesen.^[16] Mesoporöse Niob- und Tantaloxide lassen sich durch Binden von Amintemplaten an M(OEt)₅ (M = Nb, Ta), anschließende Hydrolyse und Entfernen des Templats durch Umsetzung mit Säure herstellen. Analog dazu konnte Mo(OEt)₅ mit Dodecylamin in unterschiedlichen Konzentrationen kombiniert und anschließend hydrolysiert werden. Unter der Annahme, daß die geringere Lewis-Acidität von d¹-Mo-Zentren verglichen mit der von d⁰-Nb-Zentren das Binden von Dodecylamin verlangsamen würde, synthetisierten wir einen dimeren Molybdänethoxidkomplex (Schema 1) mit einer verbrückenden Dodecylimidogruppe, so daß die benötigte Detergens-Metall-Bindung bereits vor der Hydrolyse vorhanden war.

Durch die Stöchiometrie des Komplexes war auch sichergestellt, daß das 2:1-Verhältnis von Metallzentren zu Detergens, das zur Synthese von Nb-TMS1 optimal ist, eingehalten wurde. Gab man bei pH-Werten zwischen 3 und 7 Wasser zu Ethanollösungen dieses Komplexes, entstanden schaumige, braune Lösungen, die beim zweiwöchigen Altern bei 90 °C zum mesostrukturierten Molybdänoxid Mo-TMS1 reagierten. Dessen Röntgenpulverdiffraktogramm enthält das sehr inten-

[*] Dr. D. M. Antonelli
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of Windsor
 Windsor ON (Kanada)
 Fax: (+1) 519 973-7098
 E-mail: danton@server.uwindsor.ca

Dr. M. Trudeau
 Emerging Technologies, Hydro-Québec Research Institute
 1800 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Royal Society unterstützt. Wir danken Julian Thorpe (University of Sussex) für seine Hilfe bei den TEM-Aufnahmen.



Schema 1. Synthese der mesostrukturierten Molybdänoxidringe Mo-TMS1. Die Umsetzung von Molybdänpentachlorid mit Bis(trimethylsilyl)dodecylamin in Dichlormethan führte zur Bildung eines Molybdänimido-chloridkomplexes. Aufgrund von Vergleichen mit bekannten Imidokomplexen dieser Art wurde diesem Komplex eine dimere Struktur zugeordnet. Setzte man den Komplex mit Kaliumethoxid in Toluol um, erhielt man ein viskoses, braunes Öl, das wir als Imido-octaethoxydimer formulieren (oben rechts). Auflösen dieses Komplexes in Ethanol und anschließende Umsetzung der resultierenden braunen Lösung mit Wasser bei pH = 3 lieferte eine schaumige braune Lösung. Erhitzte man diese zwei Wochen auf 90 °C, wurde ringförmiges Mo-TMS1 erhalten. Die Bildung der Ringe kann auf der Basis der Mikrophasentrennung über Mikrobällchen (Mitte) verstanden werden oder über Vesikelbildung, die als Template für die Kristallisation der micellaren Molybdänoxid/Detergens-Aggregate fungieren. Das Dodecylamin wirkt so zweifach als Templat: Es steuert die Bildung der Micellen und der runden Makrostruktur (schematisch unten rechts gezeigt).

sive Signal des (100)-Reflexes bei $d = 32 \text{ \AA}$ sowie schlechter aufgelöste Signale bei höheren Winkeln, was die Mesostrukturierung dieses Materials belegt (Abbildung 1 A). Das im Einschub von Abbildung 1 gezeigte Beugungsmuster enthält bei hohen Winkeln keine Signale. Demnach sind die Wände des Materials amorph. Die im Vergleich zu den Reflexen von MCM-41 verbreiterten Reflexe sind typisch für Materialien,

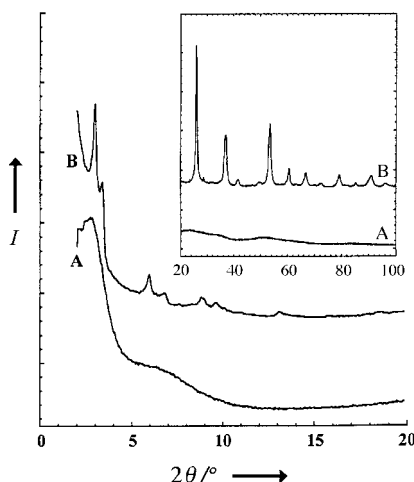


Abbildung 1. Röntgenpulverdiagramme a) der hexagonalen Molybdänoxidbronze und b) des lamellaren, blauen, mesostrukturierten Molybdänoxids (Siemens-D500- α -2 θ -Diffraktometer mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Die Phasenumwandlung von der Molybdänbronze zum Molybdänblau wird auch anhand der bei höheren Winkeln auftretenden, im Einschub gezeigten Reflexe deutlich.

die mit neutralen Templaten synthetisiert werden.^[17] Dies ist ein Hinweis auf eine weniger stark ausgeprägte mesoskopische Ordnung als bei Materialien, die mit geladenen Detergenten erhalten wurden. War in der Reaktionsmischung kein Ethanol vorhanden oder hydrolysierte man bei pH-Werten < 1 , so wurden lamellare Materialien erhalten. Die Elementaranalyse der hexagonalen Mo-TMS1-Phase lieferte die Werte C 19.83, H 4.04, N 1.71 %, was belegt, daß das Detergens in der Struktur enthalten ist.

In Abbildung 2 ist das mit monochromatischer $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommene Photoelektronenspektrum der der Luft ausgesetzten Oberfläche des Pulvers gezeigt. Die Signallagen wurden auf die C-(C,H)-Kohlenstoffemission bei 284.8 eV bezogen. Das Entfalten der Signale ergab, daß die $3d_{5/2}$ -Emission aus drei Beiträgen zusammengesetzt ist: eine Hauptemission bei 231.9 eV und zwei

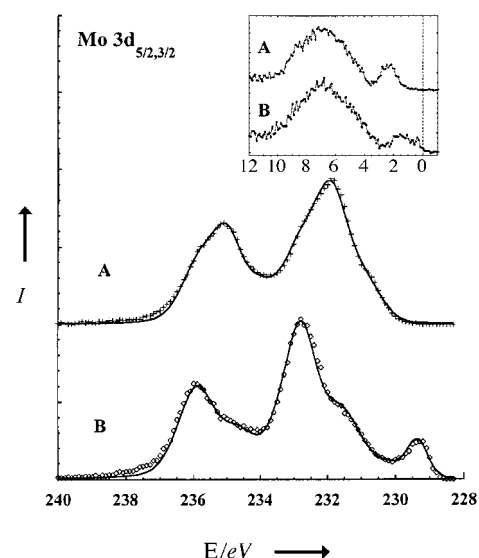


Abbildung 2. XPS-3d-Emission der Molybdänbronze- (A) und der Molybdänblauprobe (B). Im Einschub sind die Valenzspektren gezeigt. Die gestrichelte Linie im Einschub zeigt die Lage des Fermi-Niveaus an. Den Valenzspektren zufolge ist die Molybdänbronze halbleitend und das Molybdänblau metallisch.

kleinere bei 232.8 und 230.9 eV. Dem Vergleich mit Referenzdaten^[18] zufolge liegen die meisten Molybdänzentren an der Oberfläche in der Oxidationsstufe +6 vor, was darauf hinweist, daß während der Synthese an der Oberfläche zu

einem geringen Teil Oxidationen abgelaufen sind. Das an der Oberfläche vorliegende Mo:O-Verhältnis hingegen betrug den Messungen zufolge 51 % (nach dem Subtrahieren der an C-O-Gruppen beteiligten O-Atome), was mit dem Vorliegen von MoO₂ übereinstimmt. Wir weisen darauf hin, daß eine Emission bei 232 eV MoO₂ zugeordnet wurde.^[19] Ozin et al. berichteten, daß pro Oxidationsschritt 1 eV zum Wert von Mo⁰ (228 eV) hinzugerechnet werden kann,^[20] so daß Signale zwischen 232 und 233 eV auch von Mo^V-Zentren stammen könnten.

Im Einschub von Abbildung 2 sind die Valenzspektren der Mesostruktur gezeigt, aus denen die Halbleiternatur der Mesostruktur und die Bandlücke von 1.3 eV zum Fermi-Niveau deutlich wird. Demzufolge ist das Material ein Halbleiter, der vielfältige Anwendungen bei der Herstellung von Nanomaterialien mit besonderen elektronischen Eigenschaften haben könnte. Leitfähigkeitsmessungen ergaben einen Wert von $2.5 \times 10^{-12} \Omega \text{ cm}^{-1}$, der gemessen an den

XPS-Daten extrem niedrig ist und mit der diskontinuierlichen Natur und niedrigen Dichte der Molybdänbronze erklärt werden kann, die experimentelle Verdichtung und Probleme bei Widerstandsmessungen bedingen können. Bestätigt wurde dies durch ein UV/Vis-Reflexionsspektrum^[21] des Materials, das eine Absorptionsbande bei 330 nm enthielt entsprechend einer Bandlücke von 3.75 eV. Dies ähnelt dem Wert von 3.18 eV sehr stark, der an mesoporensen Manganoxiden erhalten wurde.

Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen von Mo-TMS1-Proben bei geringen Vergrößerungen, die durch Übereinanderlegen dünner, mit dem Mikrotom geschnittener Teile über Kohlenstoff-beschichtete Netze hergestellt wurden, enthüllten faszinierende Muster ringartiger Strukturen (Abbildung 3 a), deren Durchmesser ungefähr 300 nm betragen. Einige der Ringe enthielten kleinere Ringe, so daß einzigartige, zellartige Strukturen vorlagen. Die meisten dieser Strukturelemente waren einzelne Ringe, ini-

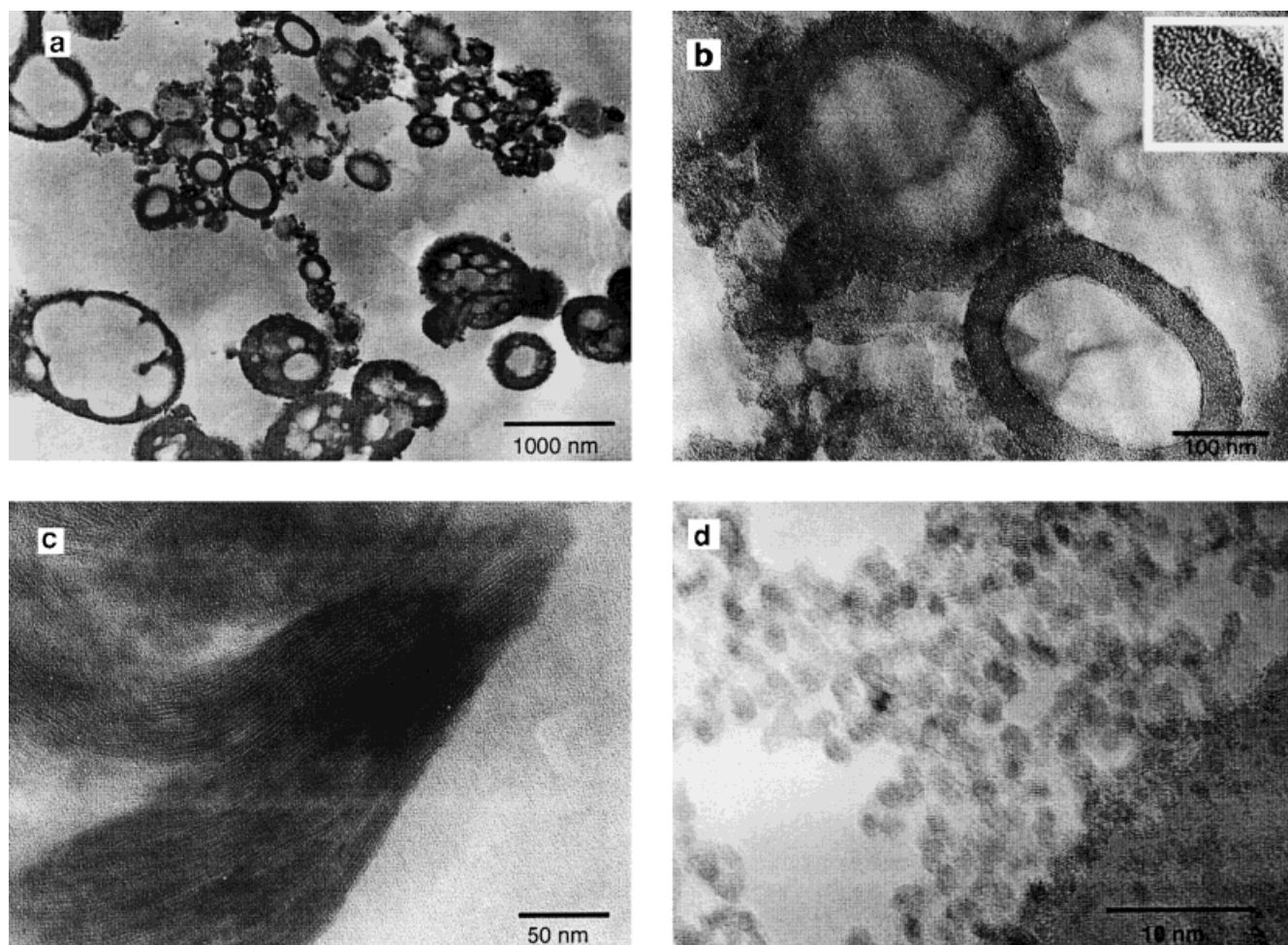


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen der Molybdänoxidbronze: a) Bei kleinen Vergrößerungen werden die ringförmigen Strukturen deutlich (Näheres siehe Text). b) Stärkere Vergrößerung. Die im Einschub gezeigte stärkere Vergrößerung zeigt die Mesostrukturierung der Wände des Rings. Rastermikroskopisch erhaltene Aufnahmen ergaben keine herausragenden Strukturteile oder Röhrenformen, was darauf hinweist, daß diese Ringe recht flach sind (ca. 50 nm). Es sind andere Bereiche in der Probe vorhanden, bei denen keine höheren Ordnungen im mesostrukturierten System vorliegen, die ringförmigen Bereiche dominieren aber. c) Lamellarer Bereich des mesostrukturierten Molybdänoxidblaus, an dem deutlich wird, daß bestimmte Bereiche der Bronze sich im Molybdänblau zu einer Schichtstruktur umgelagert haben. d) Detailvergrößerung eines Molybdänblaubereichs, die deutlich macht, wo die Kristallisation der Wände der Mesostruktur zu Oxidkörnern von etwa 1.5 nm Größe zu einer teilweisen Zerstörung der eingeschlossenen Mesoporen geführt hat. Die Proben wurden entweder durch Beschallen in Isopropylalkohol oder durch Schneiden mit dem Mikrotom und nachfolgendes Ablagern auf einem Kohlenstoff-beschichteten Kupfernetz hergestellt. Die Aufnahmen wurden bei 300 KV mit einem Hitachi-H-9000-STE-Mikroskop erstellt.

ge waren allerdings miteinander verbunden, wobei Zufallsstrukturen entstanden, die denen von mesolamellaren Aluminiumphosphaten ähneln.^[22, 23] Dies steht im Gegensatz zu makroporösen Titan-, Zirkonium- und Siliciumoxidmaterialien,^[5] bei deren Synthesen Emulsionen als Templat dienten, die Schichten mit weitreichender hexagonaler Packung der einzelnen Makroporen bilden, aber keine wohlgeordneten Poren auf mesoskopischem Niveau aufweisen.

Bei stärkerer Vergrößerung der ringförmigen Flächen in Proben von Mo-TMS1 zeigte sich, daß die Ringe aus Mesoröhren bestehen, die ungefähr 50 nm lang und 3 nm breit sind (Abbildung 3b). Dies stimmt mit der Lage des (100)-Reflexes ($d = 32 \text{ \AA}$) im Röntgenpulverdiagramm überein. Ungewöhnlich ist, daß sich Cluster aus kleineren Röhren durch den Einfluß des Elektronenstrahls des TE-Mikroskops innerhalb von Sekunden zu größeren umlagern. Energiedispersiven Röntgenspektren zufolge war das Material Mo-reich, was bestätigt, daß die Röhren tatsächlich aus mesostrukturiertem Molybdänoxid bestehen. Es konnte bereits gezeigt werden, daß ringförmige mesoporöse Silicatformen durch Modifizieren der Synthesebedingungen dahingehend geändert werden, daß stärker gekrümmte SiO_2 -Detergens-Micellen bevorzugt entstehen.^[7] Die Mesoröhren in derartigen auf SiO_2 basierenden Ringen verlaufen entlang der Ebenen der Röhren und nicht senkrecht dazu wie bei den Molybdänbronze-Ringen. Demzufolge fungiert das Detergens zweifach als Templat, das nicht nur die Bildung der einzelnen Mesoröhren kontrolliert, sondern auch entweder die Bildung von Vesikeln oder Mikrobäschen bedingt oder durch Mikrophasentrennung als Templat beim Kristallisieren der Röhren zu hochgeordneten Ringstrukturen wirkt (siehe Schema 1). Dieser Mechanismus ähnelt wahrscheinlich dem, der für die Bildung von diatomeenartigen mesolamellaren Aluminiumphosphaten postuliert wurde,^[22, 23] mit der Ausnahme, daß auf mesoskopischem Niveau geordnete Poren und nicht Schichten entstehen. Wir untersuchten die Faktoren, die die Bildung dieser Ringe beeinflussen, und stellten fest, daß die Gegenwart von KCl in der Synthesemischung eindeutig die Ringbildung fördert und daß das Entfernen von KCl vor der Hydrolyse zu mesostrukturiertem Mo-TMS1 ohne makroskopische Ordnung führt. Der Einfluß von Salzen auf die Bildung mesoporöser Silicatmakroröhren ist kürzlich untersucht worden.^[24]

Versuche, das Detergens durch Säure- und Ozonbehandlung zu entfernen, führten zu Schicht- bzw. amorphen Materialien. Beim Versuch, die mechanische Festigkeit der Struktur zu erhöhen, so daß diese auch nach dem Entfernen des Templates vorliegen würde, setzten wir die Mo-TMS1-Bronze in einem verschlossenen Rohr zehn Tage bei 150°C Hydrothermal-Bedingungen aus. Überraschenderweise waren sowohl das Material als auch der Überstand tiefblau geworden, was für gemischtvalente Molybdänoxide typisch ist. Dem Röntgenpulverdiagramm dieses neuen Molybdänblaus (Abbildung 1b) zufolge hat sich die Molybdänbronze zu einer lamellaren Struktur umgelagert, deren intensivste Reflexe d -Werte von etwa 30 und 26 \AA aufweisen. Auch bei kleineren Winkeln traten Reflexe mit d -Werten zwischen 15 und 6 \AA auf, denen zufolge die Wände oder Lamellen des Materials kristallisiert waren. Bei hohen Winkeln enthielt das

Röntgenpulverdiagramm einige Signale, die sich wie die von einphasigem MoO_2 (Tugarinovit) mit monokliner Struktur (Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 5.608$, $b = 4.859$, $c = 5.537 \text{ \AA}$, $\beta = 119.37^\circ$) indizieren ließen. Dies weist darauf hin, daß die Wände der Mesostruktur der Molybdänbronze kristallisiert waren. Hochkristallisierte Wände in einem mesoporösen Material wurden bisher erst einmal beschrieben.^[8]

Die Elementaranalyse dieses Materials ergab, daß sich die Stöchiometrie des Molybdänblaus nicht von der der Bronze unterscheidet. Der $3d_{5/2,3/2}$ -Emission des XP-Spektrums zufolge war der Oxidationszustand der Oberfläche verändert, wobei eine einzelne Emission bei etwa 229.4 eV auf in größerer Konzentration vorhandene, weniger stark gebundene Metallzentren in diesem Material hinwies. Interessanterweise betrug hingegen auch bei diesem Material das Mo:O-Verhältnis – nach Subtrahieren aller an C-O-Gruppen beteiligten O-Atome – 52%, was mit dem Vorliegen von MoO_2 übereinstimmt. Dies ist mit den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten über gemischtvalente Molybdänoxidcluster in Einklang. Bei diesen ergaben XPS-Untersuchungen, daß ein Gemisch aus Mo^{IV} - und Mo^{VI} -Zentren vorlag.^[20] Dem Valenzspektrum (Einschub in Abbildung 2) zufolge ist diese Mesostruktur ein wesentlich besserer Leiter als die Bronze und weist nahezu keine Lücke zwischen dem Valenzband und dem Fermi-Niveau auf. Dies ist bei MnO_2 ähnlich, das nahezu metallisch ist. Die Leitfähigkeit dieser Probe betrug $6.3 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm}^{-1}$, ähnlich zuvor angegebenen Werten für mesoporöses Manganoxid.^[8] Ein Teil dieser Leitfähigkeit, die wegen der Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzband sogar höher sein sollte, läßt sich mit der Nanokristallinität des Materials erklären. Da die durchschnittliche Korngröße etwa 15 \AA beträgt, wird die Leitfähigkeit größtenteils durch Beiträge der Korngrenzen bestimmt, die die Leitfähigkeit gegenüber der der groben Körner um mindestens eine oder zwei Größenordnungen verringern können.

In TEM-Aufnahmen bei geringen Vergrößerungen sind Bereiche lamellarer Strukturen mit ungefähr 3 nm Schichtabstand sowie einige Bereiche zu erkennen, in denen die ringförmigen Strukturen noch vorhanden sind (Abbildung 3c). Stärkere Vergrößerungen an den Rändern der porösen Regionen machten deutlich, daß die Mesoporen einen Phasenübergang zu diskontinuierlichen Nanoteilchen von etwa 15 \AA Größe eingegangen waren (Abbildung 3d). Diese Regionen ähneln den mesostrukturierten Materialien auf Wolframbasis, in denen die Wände der Mesostruktur von definierten, allerdings isolierten Wolframoxoclustern gebildet werden.^[16] Das Vorhandensein von Körnern in den einzelnen Lamellen der Schichtregion konnten wir bei dieser Untersuchung nicht bestätigen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß zwei konkurrierende Phasenumwandlungen in diesem System auftreten. Bei der ersten lagern sich die Wände der hexagonalen Mesoporen zu einzelnen Körnern um, verleihen dem Material so eine neue Teilstruktur und zerstören gleichzeitig die strukturelle Integrität der Wände. Bei der zweiten kollabieren die Mesoporen zu einer lamellaren Struktur ohne kristalline Oxidlamellen. Phasenumwandlungen zwischen lamellaren, kubischen und hexagonalen Mesostrukturen sind häufig. Weiteres Erhitzen führte zu keinen nennenswerten Veränderungen der Röntgenbeugungsmuster des Materials.

Diese Materialien liefern Einsichten über thermisch bedingte Zerstörungen mesoporöser Metalloxide zu kristallinen Phasen des Metalloxids, was darauf hinweist, daß die Kristallisation der Wände in einer Mesostruktur zur Kornbildung und zum Kornwachstum sowie zur Zerstörung der porösen Matrix führt. Demzufolge ist es in vielen Fällen vielleicht nicht möglich, mesoporöse Oxide zu erhalten, in denen die Wände wie in Zeolithen kristallin sind, da die Kristallisation der Wände im Ångström-Bereich zu Umlagerungen des Materials in eine andere Struktur führt.

Umsetzungen von Molybdänoxiden in Gegenwart von Templaten unter Bedingungen, die sowohl die Bildung stabförmiger Micellen als auch die Bildung von Vesikeln und Mikrobläschen fördern, ergaben gemischtvalente, leitende, ringförmige Strukturen, die auf vielen Ebenen Nah- und Fernordnung aufweisen. Während Emulsionen und Mikrobläschen zu makroporösen Strukturen führen, die als Wellenleiter und Ultraleichtmaterialien verwendet werden könnten, führen Templatsynthesen mit Flüssigkristallbildung zu Strukturen, die im Nanometerbereich geordnet sind. Durch Steuern der Keimbildungsbedingungen und des Keimwachstums können hierarchische Strukturen sowohl auf makroskopischem als auch auf mesoskopischem Niveau erhalten werden. Setzt man diese Ringe dem TEM-Elektronenstrahl aus, geht das Material eine einzigartige Phasenumwandlung zu größeren Ringen ein, während das Erhitzen des Materials auf 150 °C zu einer Umlagerung der Mesostruktur und der Bildung von neuen lamellaren Phasen und nanokristallinem Molybdänoxid führt. Bei diesen Phasenumwandlungen ändert sich die Farbe von Braun zu Blau, und die Lücke zum Fermi-Niveau wird deutlich kleiner. Wir gehen davon aus, daß diese Materialien den Weg zu Synthesen elektronisch aktiver Makromesostrukturen eröffnen, die in Elektrobauteilen oder bei der Katalyse Verwendung finden.

Experimentelles

MoCl₅ (5,0 g, 18,3 mmol) wurde 2 h mit Bis(trimethylsilyl)dodecylamin (3,0 g, 9,2 mol) in wasserfreiem Dichlormethan (50 mL) bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Solvens wurde dann im Vakuum entfernt, und eine Lösung aus Kaliummethoxid (6,14 g, 73,2 mmol) und 50 mL Ethanol wurde unter Kühlung hinzugegeben. Man gab Wasser (100 mL) zu dieser Mischung, ließ die resultierende braune Flüssigkeit bei Raumtemperatur 24 h stehen und erhitze sie dann zwei Wochen auf 90 °C. Der tiefbronzefarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit drei Portionen Ethanol und Wasser gewaschen und ca. 12 h bei 100 °C getrocknet. Von dem so erhaltenen mesostrukturierten Molybdänoxid wurde ein Röntgenpulverdiagramm erhalten, das ein Signal bei $d = 32 \text{ \AA}$ enthielt. TEM-Aufnahmen zufolge lagen große Teile des Materials in ringförmigen Strukturen vor. Erhitzte man das Material in einem verschlossenen Rohr 10 d auf 150 °C, erhielt man einen blauen Feststoff, der dem Röntgenpulverdiagramm zufolge eine lamellare Struktur sowie den Reflexen bei hohen Winkeln zufolge Anteile von Tugarinovit aufwies. Dieses Material wies nur sehr wenige ringförmige Bereiche auf.

Eingegangen am 13. August 1998,
veränderte Fassung am 7. Januar 1999 [Z12284]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1471–1475

Stichwörter: Halbleiter • Mesoporosität • Molybdän • Templatsynthesen

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–714.
- [2] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 523–529.
- [3] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426–430.
- [4] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, 377, 320–323.
- [5] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, 389, 948–951.
- [6] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313–318.
- [7] H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, 386, 692–695.
- [8] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, 276, 926–929.
- [9] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126–3136.
- [10] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874–881.
- [11] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 596–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 541–543.
- [12] J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 219–223.
- [13] M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 165–168.
- [14] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202–2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014–2017.
- [15] P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1997**, 577–578.
- [16] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–320.
- [17] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323.
- [18] *Practical surface analysis: Vol. 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (Hrsg.: D. Briggs, M. P. Seah), 2. Aufl., Wiley, London, **1990**.
- [19] S. O. Grim, L. J. Matienzo, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1014–1018.
- [20] G. A. Ozin, S. Özkaz, R. A. Prokopowicz, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 553–560.
- [21] Proben wurden durch Vermahlen des Materials in Aceton in einem Mörser und anschließendes Aufbringen auf einem Träger hergestellt. Die im Reflexionsmodus aufgenommenen Spektren wurden auf einem Ocean-Optics-S-2000-UV/Vis-Spektrometer aufgenommen. Die Bandlücke wurde aus dem Pulver-UV/Vis-Spektrum berechnet nach: A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York, **1984**, S. 75–78.
- [22] G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 17–27.
- [23] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, 378, 47–50.
- [24] H.-P. Lin, S. Cheng, C.-Y. Mou, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 581–589.