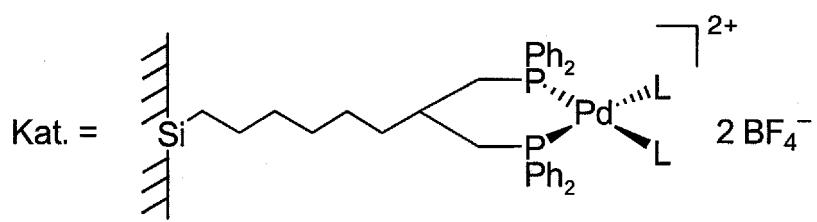
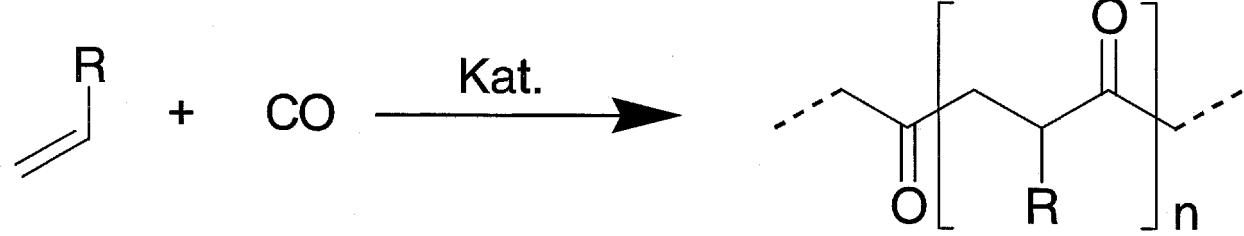
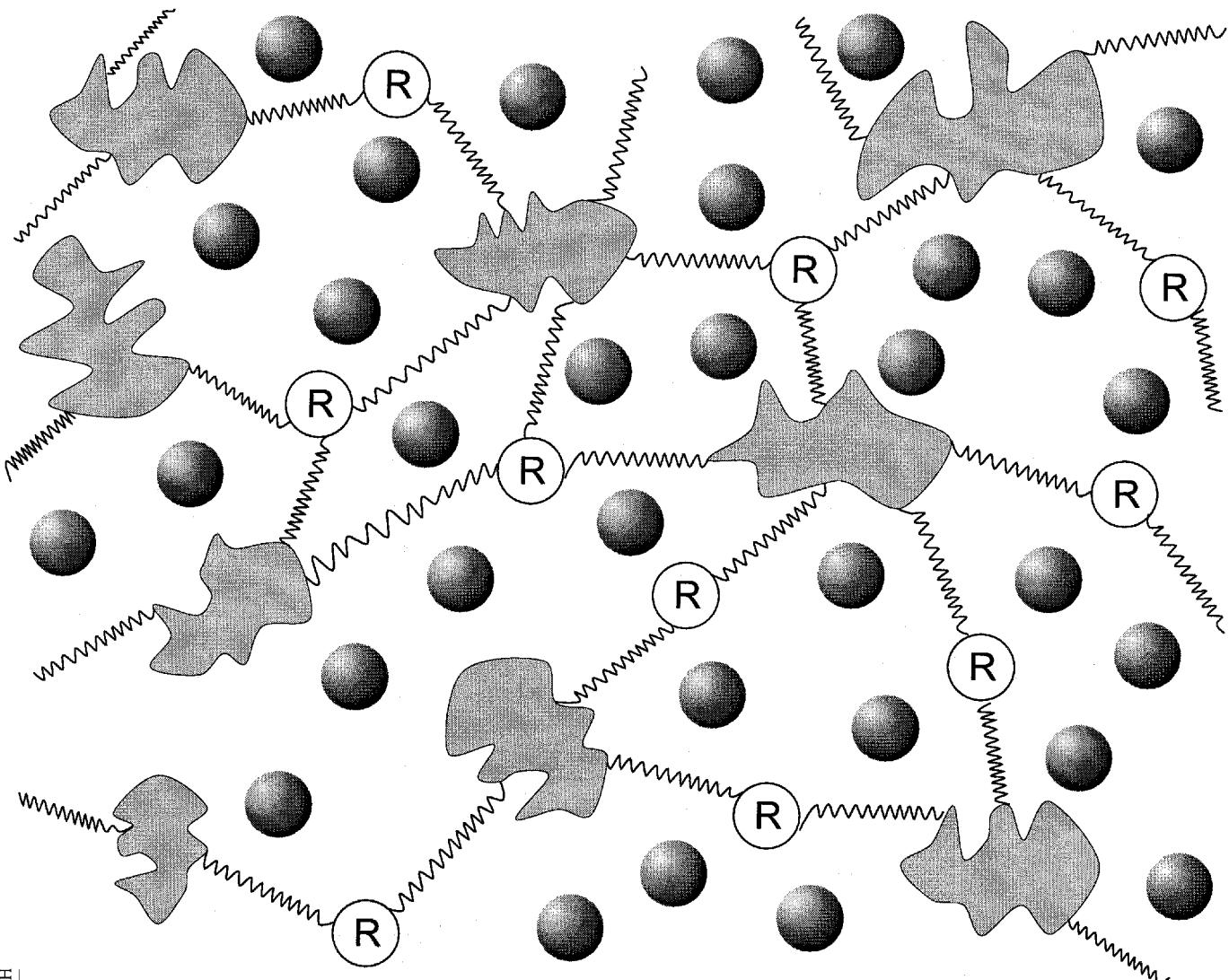


reaktives Zentrum
Träger/Matrix
Spacer
Substrat/Solvens



Chemie in Interphasen – ein neuer Weg für die metallorganische Synthese und Katalyse

Ekkehard Lindner,* Theodor Schneller, Friedrich Auer und Hermann A. Mayer*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Prozesse, bei denen sich eine stationäre und eine mobile Komponente auf molekularer Ebene durchdringen, treten in vielen Gebieten aktueller Forschung wie der Chromatographie oder den Festphasensynthesen auf. Solche Systeme werden als *Interphasen* bezeichnet und sind ein bedeutendes Gebiet interdisziplinärer Forschung. Sie verbinden anorganische, organische und physikochemische Teilbereiche mit vielen Bereichen der angewandten und experimentellen Physik. Moderne Entwicklungen der mikroskopischen und spektroskopischen Methoden (z.B. Festkörper-NMR-Spektroskopie) bieten eine einzigartige Möglichkeit, Strukturen, Eigenschaften und die Chemie neuer Polymermaterialien detailliert zu untersuchen. Zugleich stimulieren sie die

Entwicklung von Materialien für optimierte Interphasen. In den letzten drei Jahrzehnten sind an Polymerträger gebundene Übergangsmetallkomplexe auf großes Interesse gestoßen, weil man hoffte, die Vorteile der homogenen Katalyse mit der leichten Trennbarkeit heterogener Systeme zu verbinden. Wegen des hohen Metallverlusts während der Reaktion (Auslaugen = „Leaching“) erfüllten diese immobilisierten Katalysatoren bislang allerdings fast nie die in sie gesetzten Erwartungen. Außerdem wurden zur Optimierung der Systeme meist nur empirische Methoden genutzt, da keine Erkenntnisse über Struktur und Umgebung der reaktiven Zentren und des Polymers vorlagen. Die Chemie in Interphasen bietet neue Möglichkeiten für metallorganische Synthesen und

die Katalyse, da sich durch geeigneten Aufbau einer Hybridpolymermatrix der störende Einfluß des Trägers zurückdrängen läßt. Eine Interphase stellt im Extremfall einen lösungsgünstlichen Zustand dar. Somit erhält man Katalysatoren mit guten Aktivitäten in der Hydrierung und Hydroformylierung ungesättigter Substrate und in der Copolymerisation von Alkenen mit Kohlenmonoxid, ohne daß erkennbares Leaching der katalytisch aktiven Zentren auftritt.

Stichwörter: NMR-Spektroskopie • Heterogene Katalyse • Organisch-anorganische Komposite • Sol-Gel-Verfahren • Trägergebundene Übergangsmetallkomplexe

1. Einführung

Reaktionen von polymergebundenen Reagentien wurden vor über drei Jahrzehnten durch Merrifield in die Peptidsynthese eingeführt.^[1] Seitdem wurde die Technik ständig bis zur automatisierten Festphasensynthese von Polypeptiden,^[2] Oligo- und Polynukleotiden^[3] sowie Oligosacchariden^[4] verbessert. Heute ist die Organische Chemie an Trägern außerdem eine vielversprechende Möglichkeit zur schnellen und gleichzeitigen multiplen Synthese nichtpolymerer Moleküle.^[5] Hauptvorteil dieser Festphasenreaktionen ist, daß man mit

der Filtration eine sehr schnelle und einfache Methode zur Abtrennung des Reaktionsprodukts von der Reaktionslösung nutzen kann.^[6] Außerdem erlaubt die Festphasensynthese den Einsatz von Reagentien im Überschuß, um die Vollständigkeit von Reaktionen zu erzwingen, da die Reagentien anschließend mühelos von den Polymerkugeln abgewaschen werden können. Neben dem ökonomischen Interesse an immobilisierten Reagentien spielen auch ihre ökologischen Vorteile eine wachsende Rolle.

Um den erheblichen Nachteil von Homogenkatalysatoren – die Schwierigkeit, Katalysator und Reaktionsmischung zu trennen – zu beseitigen, wurden schon vor über zwanzig Jahren Versuche unternommen, die Prinzipien der Festphasensynthese auf Übergangsmetallkomplexe zu übertragen.^[7] Die Verknüpfung eines Homogenkatalysators mit einer Matrix ist grundsätzlich auf mehrere Arten möglich. Am häufigsten findet man die Fixierung über Donorliganden, die

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H. A. Mayer, Dr. T. Schneller, Dr. F. Auer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Fax: (+49) 7071-29-53-06
E-mail: ekkehard.lindner@uni-tuebingen.de

kovalent mit dem Träger – meist einem organischen Polymer wie Polystyrol^[8, 9] – verbunden sind. Allerdings haben anorganische Träger gegenüber organischen Polymeren zahlreiche Vorteile: So ist ihre mechanische Stabilität höher, und sie sind gegen Alterung, Lösungsmittel und erhöhte Temperaturen resistent.^[10] In Analogie zu Phasen für die Umkehrphasen-Chromatographie können Trägermaterialien wie Kieselgel durch Oberflächen-Hydroxygruppen funktionalisiert werden.^[11] In einigen Fällen wurde die Anbindung an einen Träger durch ionische Bindungen, Chemi- oder Physisorption erreicht.^[12] Auch durch Imprägnierung eines festen Trägers mit einem flüssigen Medium, das den gelösten Homogenkatalysator enthält, gelang die Fixierung.^[13]

Verwendet man anstelle der festen Phase eine zweite, mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit, so bildet sich ein Flüssig-flüssig-Zweiphasensystem. Meist werden dabei Wasser und ein organisches Solvens verwendet.^[14] Vor kurzem

wurden durch Horváth und Rábai fluorige Phasen als interessante Zweiphasensysteme eingeführt.^[15]

Eine weitere Methode zur Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren besteht in der Polykondensation von geeignet modifizierten monomeren Metallkomplexen.^[10] Die Hydrolyse und Polykondensation von Alkoxsilyl-funktionalisierten metallorganischen Vorstufen und die Cokondensation dieser Materialien mit Alkoxsilanen bieten vielseitige Alternativen zur Herstellung von polymergebundenen Übergangsmetallkomplexen. Hierdurch sind Hybridpolymere mit maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich.

Im folgenden wird das Konzept der Interphasen vorgestellt, das sich vor allem auf organisch-anorganische Hybridmaterialien konzentriert. Interphasen sind definiert als Bereiche in einem Material, in denen sich eine stationäre und eine mobile Komponente auf molekularer Ebene durchdringen, ohne daß eine homogene Mischung entsteht (Abbildung 1). In solchen



E. Lindner



T. Schneller



F. Auer



H. A. Mayer

Ekkehard Lindner, geboren 1934 in Rottweil/Neckar, studierte Chemie an der damaligen Technischen Hochschule München und promovierte 1962 bei Walter Hieber über perfluorierte Organocobaltcarbonyle. Nach seiner Promotion schloß er sich der Arbeitsgruppe von H. Behrens an der Universität Erlangen-Nürnberg an und habilitierte sich dort 1967 mit einer Arbeit über Reaktionen von Säurehalogeniden mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen. 1966 wurde er Oberassistent und 1970 Wissenschaftlicher Rat. Im gleichen Jahr erhielt er das Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie. 1971 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der Universität Tübingen. Wissenschaftlich beschäftigt er sich mit der metallorganischen Chemie (Übergangsmetall-vermittelte organische Synthesen, Makrocyclen mit reaktiven Übergangsmetallzentren und ihre Wirt/Gast-Chemie) und ihrer Anwendung in der homogenen und heterogenen Katalyse (Komplexe mit hemilabilen Liganden, Chemie in Interphasen). Er ist Autor von über 400 Veröffentlichungen.

Theodor Schneller wurde am 1967 in Reutlingen, Baden-Württemberg, geboren. Nach dem Studium der Chemie an der Universität Tübingen (Diplom 1993) promovierte er 1997 bei E. Lindner über die Chemie von (Phosphanylether)-rhodium(I)-Komplexen in Interphasen. Seit Januar 1998 beschäftigt er sich am Institut für Elektrotechnik der RWTH Aachen mit der naßchemischen Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten.

Friedrich Auer, geboren 1967 in Tübingen, studierte Chemie an der Universität Tübingen und schloß sein Studium 1994 ab. In der Arbeitsgruppe von E. Lindner befaßte er sich mit photochemischen und katalytischen Reaktionen von Polysiloxan gebundenen Übergangsmetallkomplexen. Im April 1998 promovierte er über „Katalyse in Interphasen“.

Hermann A. Mayer, geboren 1954 in Heidelberg, promovierte 1986 bei E. Lindner an der Universität Tübingen. Nach einem zweijährigen Forschungsaufenthalt bei Prof. W. C. Kaska an der University of California in Santa Barbara kehrte er an die Universität Tübingen zurück. Dort ist er seit seiner Habilitation 1994 als Privatdozent tätig. Seine Forschungsinteressen sind unter anderem das Design von Polyphosphanliganden, metallorganische Komplexchemie, Konzepte zur Immobilisierung von Katalysatoren sowie die Anwendung der Multikern-NMR-Spektroskopie in Lösung und im Festkörper.

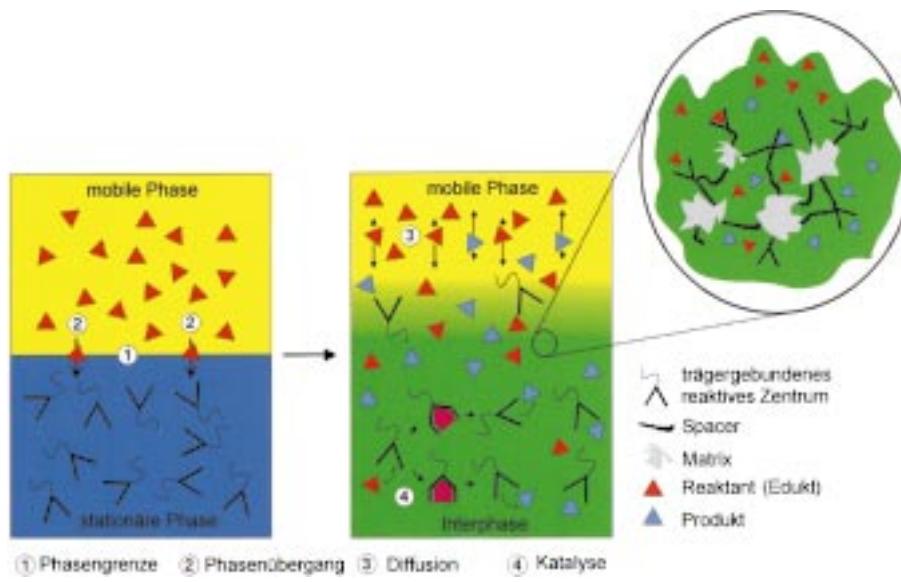


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Bildung und des Aufbaus einer Interphase.

Bereichen sind die reaktiven Zentren in hohem Maße beweglich, womit sich die Eigenschaften einer Lösung simulieren lassen. Die Begriffe Interphase und Interface müssen sauber auseinandergehalten werden, da letzterer die Kontaktfläche zweier Phasen (fest/fest, flüssig/flüssig, fest/flüssig, fest/gasförmig, flüssig/gasförmig) beschreibt, die sich nicht durchdringen. Solche Phasengrenzen sind dünne Schichten im Nanometerbereich und werden als zweidimensionale geometrische Grenzflächen betrachtet.^[16] Das Durchdringen des Netzwerks einer stationären Phase durch eine mobile Phase dagegen führt zur dreidimensionalen Interphase.

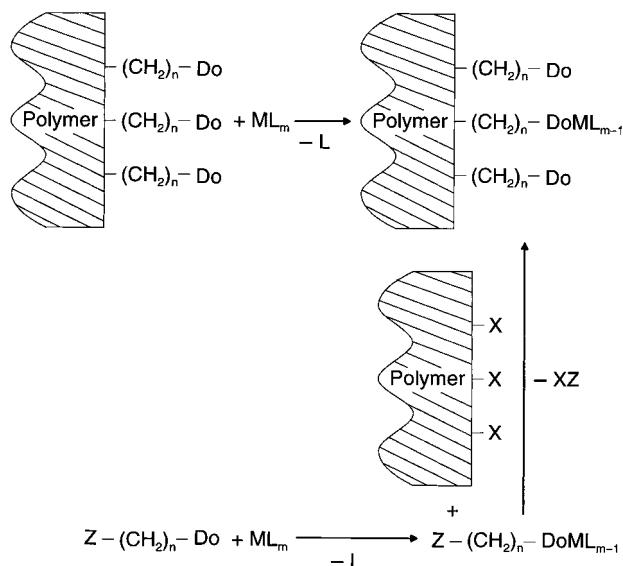
2. Ein Blick auf die historische Entwicklung

Bereits in den späten sechziger Jahren haben Acres et al.^[7a] und Rony^[7b] Rhodiumkomplexe in nichtflüchtigen Solventien gelöst und diese Lösungen auf porösem Kieselgel verteilt.^[17, 18] Mit solchen „Supported Liquid-Phase Catalysts“ (SLPCs) gelangen Gasphasenreaktionen.^[19, 20] Die Kontaktzeit der Reaktanten mit dem Katalysator ist bei SLPCs erheblich geringer als bei konventionellen Homogenkatalysatoren. Folglich muß ein als SLPC geeigneter Katalysator eine sehr hohe Aktivität aufweisen, um ausreichende Raum-Zeit-Ausbeuten zu garantieren. Für Flüssigphasenreaktionen sind diese Systeme außerdem weniger geeignet, da ein Auswaschen des Trägers zu Katalysatorverlust führt. 1989 beschrieben Davis et al.^[13] „Supported Aqueous-Phase Catalysts“ (SAPCs) als eine neue Familie von Heterogenkatalysatoren, bei denen zur Vermeidung der erwähnten Probleme Wasser als flüssige Phase diente. Bei diesem Verfahren wurde ein hydrophiler Träger mit großer Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung eines Rhodiumkomplexes imprägniert. Der so heterogenisierte Katalysator wurde in der Hydroformylierung hydrophober Alkene, die in organischen Solventien gelöst waren, eingesetzt.^[21] Die Reaktion selbst findet bei beiden Katalysatorsystemen an Phasengrenzflächen statt (flüssig/Gas bei SLPCs und Wasser/organische flüssige Phase bei SAPCs).

Folglich sind die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional zur Fläche der Phasengrenze. Außerdem hängen Umsätze und Selektivitäten in hohem Maße von der Flüssigkeitsmenge auf dem Träger ab. Da manche Metall-Ligand-Bindungen nicht hydrolysestabil sind, wurde auch Ethylenglycol anstelle von Wasser eingesetzt.^[22] Des weiteren wurden Polymere wie Polyethylen glycol (PEG) mit geringem Molekulargewicht, belegt mit wasserlöslichen Hydroformylierungs-Katalysatoren, als nichtflüchtige Flüssigphase bei Reaktionen mit SLPCs verwendet.^[23, 24] Diese Polymerfilme sind in aldehydreichen Lösungen wenig löslich und bieten sich daher zur Lösung der Probleme der klassischen SLP-Katalyse an. Vor kurzem wurde eine weitere Verbesserung des An-

satzes vorgestellt, indem die Polyetherphase kovalent an Kieselgel gebunden wurde.^[25] Dadurch wird der Verlust an Flüssigphase auf ein Minimum reduziert. Die beschriebenen Oxometall-Katalysatoren liegen hierbei eher komplexiert als in der Polyetherphase gelöst vor. Daher wurde kein Leaching beobachtet.^[25]

Neben diesen Entwicklungen stand im Zeitraum von fast drei Jahrzehnten die kovalente Verankerung von Übergangsmetallkomplexen im Zentrum vieler Veröffentlichungen.^[10] Bei den ersten Versuchen wurden Carbonylkomplexe direkt mit unmodifizierten organischen Polymeren wie Poly-2-vinylpyridin verbunden.^[26a,b] Diese Art der Fixierung eignet sich allerdings nicht für eine größere Bandbreite an Komplexen und ist somit nicht allgemein anwendbar. Daher wurden die Polymere meist mit Donorgruppen (Do, Schema 1 oben) funktionalisiert.^[26c,d, 27–31a, 32] Die immobilisierten Metallkom-

Schema 1. Mögliche Wege zur Fixierung eines Metallkomplexes an einem Polymer. Do = Donorgruppe wie PR₂, NR₂, SR.

plexen wurden dann vorwiegend durch Austausch von Liganden in geeigneten Vorläuferkomplexen gegen diese trägerfixierten Donorliganden erhalten. Alternativ können die Dofunktionalisierten Metallkomplexe auch vor der Reaktion mit dem Träger hergestellt werden (Schema 1 unten). Diese Methode erlaubt die Herstellung definierter trägergebundener Komplexe, da die Komplexe vor der Immobilisierung in Lösung charakterisiert werden können. Dennoch wurde sie seltener angewendet, da sich empfindliche Übergangsmetallkomplexe leicht während der Polymerisation zersetzen.^[33]

Zu Beginn der Forschung über polymergebundene Katalysatorkomplexe waren Polystyrol und Styrol/Divinylbenzol-Copolymere (Merrifield-Harze) die mit Abstand am häufigsten verwendeten organischen Träger.^[8] In den folgenden Jahren kamen andere organische Polymere wie Polyvinyle,^[26] Polyacrylate^[31] und Cellulose^[34] hinzu. Darüber hinaus wurden die klassischen Merrifield-Harze mit hydrophilen Polyethylenglycol-Ketten ausgestattet (TentaGel).^[35–37] Vor allem Diphenylphosphanyl-Substituenten wurden an polymere Träger fixiert,^[8] und zwar überwiegend direkt oder über eine Methylengruppe ($n=0, 1$ in Schema 1). Diese Art der Fixierung vermindert allerdings die Beweglichkeit der Komplexe und ihre Aktivität. Prinzipielle Nachteile organischer Träger sind ihre begrenzte thermische und mechanische Stabilität.^[10] In den frühen siebziger Jahren wurden daher Anstrengungen unternommen, die erwähnten Donorliganden mit leicht hydrolysierbaren Resten zu versehen und über diese an Oberflächen-Hydroxyfunktionen anorganischer Träger zu binden.^[18] Hierfür steht eine große Auswahl an difunktionellen Verbindungen des Typs $\text{Do}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiX}_3$ ($\text{X}=\text{hydrolysierbare Gruppe}$) zur Verfügung (siehe Abschnitt 5.2). Mit ihrer Arbeit über an Kieselgel gebundenes [2-(Diphenylphosphanyl)ethyl]triethoxsilan und ähnliche Verbindungen leisteten Allum et al. Pionierarbeit bei der Anwendung dieser Technik.^[28a, 38] Wenig später funktionalisierte Capka und Hetflejs andere anorganische Materialien mit Oberflächen-Hydroxygruppen wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Molekularsiebe (Zeolithe) und Glas mit verschiedenen Liganden.^[39] Bis heute ist Kieselgel unter den anorganischen Materialien die am häufigsten verwendete Matrix,^[28a, 40] da es neutral ist und seine Eigenschaften^[41] sowie die Möglichkeiten zur Modifikation seiner Oberfläche^[42, 43] gut untersucht sind. Wegen der starren Struktur der anorganischen Träger wurden die Donorgruppen überwiegend an flexible Kohlenwasserstoffketten gebunden ($n \geq 2$ in Schema 1), um den Liganden und folglich den Komplexen ausreichende Beweglichkeit zu verleihen. Obwohl maximale Flexibilität oft wünschenswert ist, bedeutet sie nicht immer die Ideallösung. So sollten lange Spacer vermieden oder die Konzentration der Komplexzentren vermindert werden, wenn der Katalysator durch Dimerisierung deaktiviert werden kann.^[9, 33, 44] Zu starkes Leaching hat bisher den kommerziellen Durchbruch aller beschriebenen Techniken der Immobilisierung von Katalysatoren verhindert.

Andere Fixierungstechniken wie ionische Bindung, Physisorption und Chemisorption sind in der Literatur bereits beschrieben^[45] und werden in dieser Übersicht nicht näher diskutiert.

3. Neuere Entwicklungen

Metallorganische Katalyse in Zweiphasensystemen stößt derzeit in der industriellen und in der akademischen Forschung auf wachsendes Interesse.^[14, 46, 47] Der größte Teil dieser Forschungstätigkeit befaßt sich mit Verfahren, in denen Wasser die Trägerphase ist. Hierfür werden Phosphanliganden mit hydrophilen Gruppen modifiziert, um ihnen Wasserlöslichkeit zu verleihen.^[47] Im Jahr 1984 wurde dieses Konzept erfolgreich im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc(RCH/RP)-Oxo-Verfahren^[48] verwirklicht, bei dem der wasserlösliche Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}(m\text{-NaO}_3\text{S-C}_6\text{H}_4)\}_3]$ zur Herstellung von Butyraldehyd verwendet wird.^[49] Beim RCH/RP-Prozeß konnte der Katalysatorverlust auf den ppb-Bereich reduziert werden. Die effiziente Hydroformylierung langkettiger Alkene ist allerdings wegen deren geringer Löslichkeit in Wasser immer noch ein ungelöstes Problem für wäßrig-zweiphasige Katalysatorsysteme. Ein weiteres Beispiel für eine industriell bedeutsame Zweiphasenkatalyse bietet der Shell-Higher-Olefin-Polymerization(SHOP)-Prozeß, bei dem sich die gebildeten Alkene von der polaren Reaktionsmischung trennen.^[50]

Ein anderer Ansatz zur Zweiphasenkatalyse geht von Fluorkohlenwasserstoffen aus.^[51] Das resultierende *Florous Biphasic System* (FBS) beruht auf der eingeschränkten Mischbarkeit von teilweise oder vollständig fluorierten Verbindungen mit den meisten gängigen organischen Solventien. Mischen sich beide Phasen bei erhöhter Temperatur, so gelingt eine Einphasenkatalyse mit anschließender Trennung von Produkten und Katalysator in zwei Phasen. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Katalysatoren in den fluorigen Phasen werden Perfluoralkylketten („ponytails“) an die Liganden geknüpft. Diese „Immobilisierungstechnik“ wurde zum Beispiel in der Hydroformylierung,^[15] Hydroborierung^[52] und Oxidation^[53] erfolgreich geprüft. Ein Nachteil dieser Methode liegt in der Gefährdung der Ozonschicht, die mit dem Einsatz von Fluorkohlenwasserstoffen im industriellen Maßstab verbunden ist.

Reaktionen in überkritischen Medien sind eine weitere Alternative, um Produkt und Katalysator vom Lösungsmittel zu trennen. Diese Medien haben in der Chromatographie^[54] und als Extraktionsmittel^[55] Bedeutung erlangt, und einige Polymerisationen werden seit Jahrzehnten mit ihnen praktiziert.^[56] Überkritische Fluide wie scCO_2 und scH_2O dienen in steigendem Maße als Ersatz für organische Solventien, da sie umweltfreundlich, preiswert und ungiftig sind sowie Abtrennung und Recycling des Lösungsmittels erleichtern. Außerdem ist ihre Mischbarkeit mit gasförmigen Reaktanten hoch, wodurch Einschränkungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsprozesse vermieden werden.^[57, 58] Typische Beispiele sind die Rhodium-katalysierte Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure,^[59] die Bildung von Tetraethylpyron aus 3-Hexin und CO_2 ,^[60] die Methylformiatsynthese,^[59c, 61] die Copolymerisation von CO_2 mit Propylenoxid^[56] und die Umsetzung von CO_2 , H_2 und Me_2NH zu *N,N*-Dimethylformamid.^[62] Bemerkenswerterweise kamen bei der letztgenannten Reaktion Sol-Gel-prozessierte Hybridmaterialien als Heterogenkatalysatoren zum Einsatz. Der Nachteil der geringen Löslichkeit ionischer Katalysatoren in überkriti-

schen Medien lässt sich durch Modifikation des Anions oder der Liganden des Komplexes mit fluorierten Gruppen umgehen.^[63]

Photochemische Aktivierungen von C-H-Bindungen,^[64] Hydroformylierungen,^[65] Hydrierungen^[59b,c, 66] sowie metallorganische Reaktionen, die üblicherweise mit Matrixisolationstechniken durchgeführt werden, lassen sich bei Raumtemperatur in überkritischen Fluiden realisieren. So wurden Distickstoff- und Diwasserstoffkomplexe von Übergangsmetallen der Gruppen 6, 7 und 8 hergestellt, die nur in kryogenen Solventien nachweisbar waren.^[67] Ferner wurde gezeigt, daß sich überkritisches Wasser als Solvens in der traditionellen präparativen metallorganischen Chemie eignet.^[68]

Eine weitere Möglichkeit, Katalysatoren in eine flüssige Phase zu bringen, ist die Verwendung ionischer Flüssigkeiten.^[69] Solche Systeme ermöglichen eine einfache Abtrennung der Produkte vom Katalysator, da die meisten organischen Substanzen in sehr polaren Medien unlöslich sind.

Der Grundgedanke, lösliche Polymere anstelle der gebräuchlicheren unlöslichen Polymere in der Katalyse einzusetzen, stammt aus den siebziger Jahren.^[70a,b] Bayer^[70] und Bergbreiter^[71] verwendeten lösliche Polymere als Komplexliganden mit hoher relativer Molekülmasse. Mit solchen Systemen verläuft die Umsetzung homogenkatalysiert. Die Rückgewinnung des Katalysators und die Abtrennung der Produkte geschieht durch Membranfiltration oder durch Fällung. Trotz dieser Vorteile blieben Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet jahrelang gering. Inzwischen wird aber von einer Renaissance der löslichen Polymere im Bereich immobilisierter Reagentien berichtet.^[72] In den frühen neunziger Jahren wurden neue Anstrengungen unternommen, lösliche Polymere mit Übergangsmetallkatalysatoren zu funktionalisieren.^[73] Wegen der ausgezeichneten Löslichkeit von PEG in Wasser wurde die Verwendung PEG-funktionalisierter Phosphanliganden in der wäßrig-zweiphasigen Katalyse vorgeschlagen.^[74, 75] Solche Systeme eignen sich grundsätzlich zur Lösung der erwähnten Probleme beim Transport längerketiger Alkene zwischen den Phasen, da das inverse Phasen-Temperatur-Verhalten der Löslichkeit von Polyalkylenoxid-Polymeren in Wasser^[76] zu einem Einphasensystem bei höheren Temperaturen führt. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator durch einfaches Abtrennen von der wäßrigen Phase zurückgewonnen. Kürzlich wurde die asymmetrische Dihydroxylierung von Alkenen mittels MeO-PEG-gebundener Cinchona-Alkaloid-Liganden beschrieben.^[77] Janda et al.^[77b] übertrugen das Prinzip der bekannten Multipolymerreaktion^[78] auf die asymmetrische Dihydroxylierung. Eine Komponente, in diesem Fall der Katalysator, ist an ein lösliches Polymer gebunden, während die andere Komponente, das Substrat (*trans*-Zimtsäure), an einen unlöslichen Träger gebunden ist. Diese Vorgehensweise ermöglicht die leichte Abtrennung sowohl der Edukte (Liganden, Katalysatoren) als auch der Produkte vom Solvens und von Nebenprodukten. Darüber hinaus ist das Produkt direkt in weiteren Reaktionen mit anderen Substraten einsetzbar.

Dendrimere^[79] lassen sich ebenfalls als lösliche Träger betrachten. Sie bieten den Vorteil einer definierten molekularen Struktur und können an ihrer Peripherie durch Donorgruppen wie Amino-^[80] oder Phosphanylsubstituenten^[81d]

quantitativ modifiziert werden. Mit dendritischen Aminliganden wurden gebundene Übergangsmetallkomplexe gewonnen. Van Koten et al.^[80] entwickelten dieses Konzept weiter und untersuchten einen Dendrimer-gebundenen (Diaminoaryl)nickel-Katalysator in der Kharasch-Addition von Polyhalogenalkanen an C-C-Doppelbindungen. Seither erfahren Dendrimere steigendes Interesse als Träger für Übergangsmetallkatalysatoren.^[81]

4. Konzept der Interphasen

Homogenkatalysatoren verfügen über einheitliche und wohldefinierte reaktive Zentren, die zu hohen Aktivitäten und reproduzierbaren Selektivitäten führen.^[82] Ein Nachteil trägergebundener Katalysatoren ist der Verlust der Homogenität als Folge struktureller Veränderungen der reaktiven Zentren. Daraus resultiert eine verminderte Reaktivität und Selektivität.^[33] In vielen Fällen ist der Einfluß der Matrix auf die Reaktivität und die Selektivität unbekannt. Die Ursache hierfür liegt im Fehlen von Kenntnissen über die Struktur der reaktiven Zentren und der Polymermatrix.

Die Anwendung Oberflächen-modifizierter anorganischer (Abbildung 2) und organischer Materialien war aus mehreren Gründen weniger erfolgreich: 1) wegen der geringen Lebenszeiten dieser Katalysatoren infolge des Leachings der

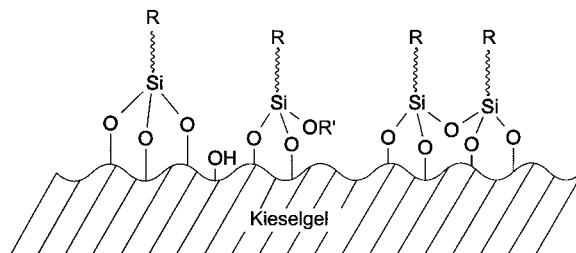


Abbildung 2. Oberflächenbelegung von modifiziertem Kieselgel; R = reaktives oder Wechselwirkungszentrum, OR' = Alkoxygruppe.

reaktiven Zentren (schwache Anbindung), 2) wegen der verminderten Zugänglichkeit der Katalysatoren, 3) wegen sterischer Matrixeffekte, 4) wegen der Uneinheitlichkeit der reaktiven Zentren und 5) wegen der Schwierigkeiten, die Dichte der reaktiven Zentren auf der Oberfläche gezielt einzustellen.^[33, 83]

Die Idee, ein System einzuführen, das zwischen homogener Phase (klassische homogene Katalyse und an lösliche Polymere gebundene Katalysatoren) und heterogener Phase liegt, gab den Anstoß zur Methodik „Chemie in Interphasen“. Der Begriff Interphase wurde zuerst in der Umkehrphasen-Chromatographie eingeführt.^[84, 85] 1995 erfolgte die Übertragung auf das Gebiet der Katalyse.^[86] Dem Einsatz von Interphasen in der Chromatographie, in der Katalyse und in der Festphasensynthese liegen dieselben Prinzipien zugrunde.^[87]

4.1. Definition

Optimale Ergebnisse beim Einsatz trägergebundener Homogenkatalysatoren sind dann zu erwarten, wenn sich die

reaktiven Zentren in einem Zustand befinden, der dem im homogenen System nahekommt. Dies ist in einer Interphase der Fall, die definiert ist als eine Region innerhalb eines Materials, in der sich eine stationäre und eine mobile Phase auf molekularer Ebene durchdringen (siehe Abschnitt 1, Abbildung 1). Die stationäre Phase besteht aus einer inerten Matrix, flexiblen Spacern und reaktiven Zentren, während die mobile Phase ein gasförmiger oder flüssiger Reaktant oder ein Lösungsmittel samt gelöstem Reaktanten ist. Organisch-anorganische Hybridpolymere^[43, 88] erfüllen die notwendigen Voraussetzungen für stationäre Phasen (siehe Abschnitt 7). Starre, poröse Materialien können ebenfalls die Rolle der Trägermatrix übernehmen, vorausgesetzt, genügend lange Spacer ermöglichen eine ausreichende Beweglichkeit der reaktiven Zentren.

4.2. Die Matrix

Die Matrix ist der Teil der stationären Phase, der für die Quervernetzung und damit für die Unlöslichkeit des Trägers sorgt. Das Polymergerüst besteht vor allem aus Element-Sauerstoff-Element- (z.B. Si-O-Si, Si-O-Al) und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Der Typ der Matrix und damit auch die Eigenschaften der resultierenden Interphase lassen sich im Fall Sol-Gel-prozessierter Materialien maßschneidern. Bei der Cokondensation mit geeignet modifizierten hydrolysbaren Vorstufen (Cokondensationsmittel) gelingt eine Variation der stationären Phasen von starren bis zu äußerst flexiblen Materialien. Darüber hinaus sind Porosität und Quellfähigkeit einstellbar. Das Ziel ist ein optimaler Kompromiß zwischen zwei – grundsätzlich widersprüchlichen – Idealen: einem hohen Maß an Quervernetzung, um eine effiziente Anbindung der funktionellen Gruppen zu gewährleisten, und einer ausreichenden Quellfähigkeit, um die Beweglichkeit der reaktiven Zentren aufrechtzuerhalten. Die Vorteile von Interphasen sind: 1) Zugänglichkeiten, die mit denen in homogener Phase vergleichbar sind, 2) einstellbare Abstände und Dichten der reaktiven Zentren und somit regulierbare Reaktivitäten, 3) verminderter Leaching funktioneller Gruppen als Folge der starken Quervernetzung (die Stabilität der gebundenen Komplexe hängt wie im homogenen Fall in hohem Maße von der Stabilität der Metall-Ligand-Bindung ab), 4) leichte und vollständige Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Polymer durch einfaches Filtrieren oder Zentrifugieren.

4.3. Der Spacer

Die Bindeglieder zwischen der Matrix und den reaktiven Zentren werden als Spacer bezeichnet. Es handelt sich gewöhnlich um Kohlenwasserstoffketten, deren Länge so gewählt wird, daß eine ausreichende Beweglichkeit der reaktiven Zentren garantiert ist. Ketten mit eingebauten Heteroatomen (z.B. PEG) kommen ebenfalls in Frage.^[37] Hier muß vor allem TentaGel^[35, 36] erwähnt werden.^[89] Eine neuere Studie berichtet von der Verwendung von TentaGel als Träger bei einer enantioselektiven Katalyse in der Interphase.^[37]

4.4. Das reaktive Zentrum

Bei der metallorganischen Chemie in Interphasen dienen Übergangsmetallkomplexe als reaktive Zentren. Sie werden über eine funktionelle Gruppe, die für eine stabile kovalente Bindung sorgt, mit dem Spacer verbunden. Die Bandbreite der für katalytische Anwendungen geeigneten Metallkomplexe ist lediglich durch die Stabilität der Komplexe unter den Heterogenisierungsbedingungen (z.B. Sol-Gel-Prozeß) begrenzt. Daher lassen sich die meisten typischen Homogenkatalysatoren mittels entsprechend funktionalisierter Liganden in eine stationäre Phase einbinden (Abbildung 3; siehe auch Abschnitt 5).

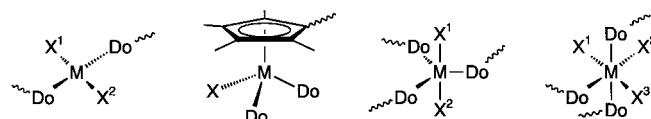


Abbildung 3. Mehrere Möglichkeiten der Anbindung eines reaktiven Zentrums an einen Träger.

4.5. Die mobile Phase

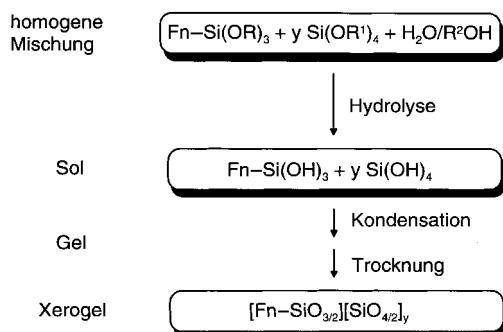
Lösungsmittel, gasförmige, flüssige oder gelöste Reaktanten, die die stationäre Phase durchdringen können, sind die mobile Phase. Die passende Kombination beider Phasen ist entscheidend für die ausreichende Zugänglichkeit der reaktiven Zentren im Innern des Polymers.

5. Synthese von stationären Phasen

5.1. Der Sol-Gel-Prozeß in der metallorganischen Chemie

Sol-Gel-Prozesse sind wegen ihrer Vielseitigkeit in den Materialwissenschaften etabliert und eingehend erforscht.^[90, 91] Außer zur Herstellung von Keramiken und Gläsern hoher Reinheit und Homogenität unter direkter Formgebung eignet sich das Sol-Gel-Verfahren ausgezeichnet zur Herstellung stationärer Phasen für Interphasensysteme. Die leichte Modifizierbarkeit von Sol-Gel-Vorläufern erlaubt es, die Eigenschaften der Matrix (starr/flexibel, hydrophil/hydrophob) durch Cokondensation zweier oder mehrerer Monomere in weiten Grenzen maßzuschneidern. Selbst Biokatalysatoren lassen sich in Sol-Gel-Materialien einbinden.^[92] Im folgenden werden nur die für die Synthese stationärer Phasen bedeutendsten Aspekte des Sol-Gel-Prozesses behandelt.

In Schema 2 sind die wichtigsten Schritte eines idealisierten Sol-Gel-Prozesses zusammengefaßt. Die Hydrolyse erfolgt, indem Alkoxy silane mit Wasser gemischt werden und die Mischung mit einer minimalen Menge Lösungsmittler homogenisiert wird. Da die Hydrolyse unter Normalbedingungen langsam ist, benötigt man Katalysatoren, um sie schnell und vollständig ablaufen zu lassen.^[91] Die entstehenden Silanole kondensieren unter Bildung von Siloxanbindungen. Dabei entstehen gelöste Polysiloxan-Netzwerke. Ver-



Schema 2. Der Sol-Gel-Prozess für die Cokondensation eines funktionalisierten Trialkoxysilans mit einem Tetraalkoxysilan (ideale Polykondensation). Fn = Funktionalität (siehe Abschnitt 5.1).

zweigung und Quervernetzung setzen sich fort, bis das Polymer so groß ist, daß der Gel-Übergang eintritt. Das Gel besteht zunächst aus einem festen Polymeren Netzwerk, das mit Lösungsmittel durchsetzt ist. Bei der anschließenden Trocknung schrumpft das Netzwerk unter Verlust des Lösungsmittels, wobei ein Xerogel^[93] aus Polysiloxan entsteht. Die monomeren Alkoxy silane unterscheidet man formal in Lieferanten funktioneller Gruppen (meist Metallkomplexe) und Cokondensationsmittel (Netzwerk-Modifikatoren). Jedes der Alkoxy silane erfüllt eine spezifische Rolle (Abbildung 4):

- 1) Monoalkoxysilane ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiOR}$, in Abbildung 4 nicht gezeigt) dienen als „Endcapping“-Reagentien, um nach der Sol-Gel-Reaktion überzählige Hydroxygruppen abzusättigen oder um Kieselgel- und Glasoberflächen zu hydrophobieren.^[90b]
- 2) Dialkoxy silane ($\text{R}^1\text{R}^2\text{Si(OR)}_2$) können nicht als Netzwerkbildner fungieren. Ihre Tendenz zur Kettenbildung wird aber derzeit genutzt, um die Flexibilität des Oxidnetzwerks zu erhöhen.^[91] Die am häufigsten verwendeten Substituenten R^1 (oder R^2) sind Methyl- und Phenylgruppen.
- 3) Trialkoxysilane ($\text{R}^1\text{Si(OR)}_3$) sind gängige Vorläufer, um organische Gruppen in ein anorganisches Netzwerk einz-

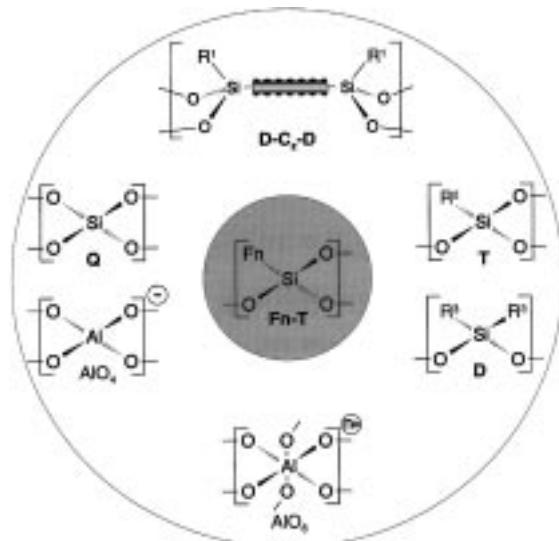


Abbildung 4. Ausgewählte Struktureinheiten Übergangsmetall-funktionalisierter Polysiloxane und Polyalumosiloxane. Zur Erklärung der Nomenklatur siehe Abschnitt 5.3 und Abbildung 5.

zubinden.^[91] Wenn sie ohne jedes Cokondensationsmittel ideal polykondensieren, wird eine zweidimensionale „Faltblatt“-Struktur gebildet.^[90b] Solche Silane sind in einer großen Vielfalt käuflich erhältlich. Sorgfältige Kontrolle der Polymerisationsreaktionen führt zu einer homogenen Verteilung der organischen R^1 -Gruppen im organisch-anorganischen Netzwerk. Enthält R^1 Donorgruppen wie PR_2 oder NR_2 , wählt man die Bezeichnung Fn (Funktionalität, siehe Abschnitt 5.3).

- 4) Metallalkoxide sind typische anorganische Netzwerkbildner.^[90, 91, 94] Sie wirken als Quervernetzer zwischen Organosilicium-Einheiten, um die Härte des Materials zu erhöhen. Am weitesten verbreitet sind die Tetraalkoxysilane Si(OEt)_4 (TEOS) und Si(OMe)_4 (TMOS), es kamen aber auch schon Aluminiumalkoxide (Al(OR)_3 ; R = iPr usw.) zum Einsatz (siehe Abschnitt 5.2). Zusätzlich kommen auch Übergangsmetallalkoxide M(OR)_4 (M = Ti, Zr usw.) in Betracht.^[91]

In Tabelle 1 sind ausgewählte und teils gut untersuchte Cokondensationsmittel aufgeführt. Einige von ihnen sind käuflich zu erwerben. Neben den klassischen Sol-Gel-Vorstufen (Nr. 1–3) existieren disilylierte oder auch polysilylierte organische Moleküle mit verschiedenen Formen und Strukturen, die eine allgemeine und einfache Herstellung von organisch-anorganischen Hybridsiloxanen ermöglichen. Diese neue Stoffklasse bezeichnet man als verbrückte Polysilsesquioxane, die dreidimensionale Netzwerke mit einem organischen Fragment als Baustein bilden.^[95] Der Zusammenbau der organischen und der anorganischen Phase, die „molekulare Mischung“, ermöglicht zusammen mit der Vielseitigkeit der organischen Komponente die Steuerung sowohl der chemischen als auch der physikalischen Eigenschaften des Materials.^[96] Diese Eigenschaften in Kombination mit dem hohen Vermögen zur Quervernetzung sind bei der Herstellung stationärer Phasen von wachsender Bedeutung. Zwei Typen von Kohlenwasserstoff-verbrückten Alkoxy silanen (Nr. 4–6, Tabelle 1) sind deshalb schon als Cokondensationsmittel im Sol-Gel-Prozess mit Trimethoxysilyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen zum Einsatz gekommen (siehe Schema 8 und Abschnitt 7.1). Andere disilylierte Vorläufer aus Tabelle 1 dienten noch nicht als Cokondensationsmittel, weisen aber ein großes Potential auf.

Trialkoxysilyl-funktionalisierte Donoren (Do) eignen sich zur Synthese von Sol-Gel-prozessierbaren Metallkomplexen, da sie leicht und in großer Vielfalt erhalten werden können (Tabelle 2). Außerdem verfügen sie mit dem Maximum von drei Si-O-Si-Bindungen über einen stabilen Kontakt zum Siloxangerüst.

5.2. Synthese von Polysiloxan-gebundenen Übergangsmetallkomplexen

Die Herstellung stationärer Phasen erfolgt in drei Schritten: Synthese der Silyl-funktionalisierten Donorliganden (1), Synthese der Silyl-funktionalisierten Metallkomplexe (2), Sol-Gel-Kondensation der monomeren Vorläufer (3).

Silyl-funktionalisierte Donorliganden sind am einfachsten ausgehend von einem α,ω -Dien oder einem α,ω -Halogen-

Tabelle 1. Ausgewählte Cokondensationsmittel für den Sol-Gel-Prozeß mit Trialkoxysilyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen.

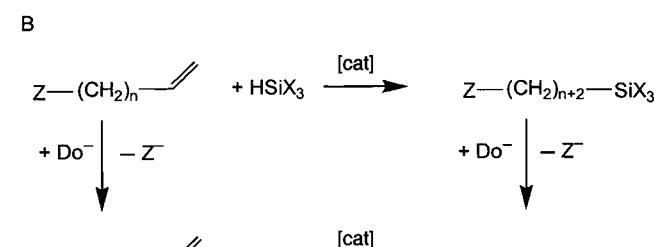
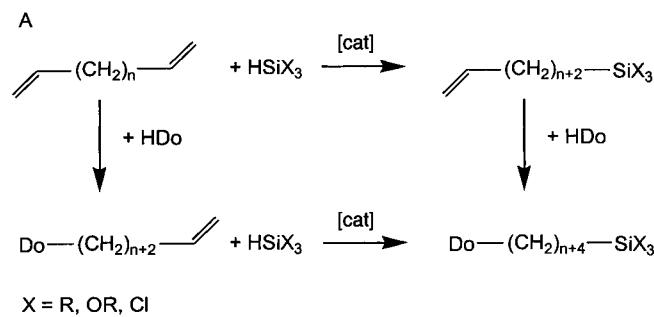
Nummer	Strukturformel	z	Eigenschaften, Bemerkungen	Lit.
1	$(R^1)_2Si(OR)_2$		erhöht die Flexibilität, Metallkomplexdichte nicht steuerbar	[97]
2	$R^1Si(OR)_3$		erzeugt beweglichere Matrices als TEOS (Nr. 3), Metallkomplexdichte steuerbar	[97]
3	$Si(OR)_4$		führt zu starren, Kieselgel-ähnlichen Matrices, Metallkomplexdichte steuerbar	[98]
4	$(RO)_2Si-(\wedge)_z-Si(OR)_2$	6	stark quervernetzte Matrices, Metallkomplexdichte steuerbar, Flexibilität zwischen den Flexibilitäten von Nr. 1 und 2	[44, 99]
5		8	wurden noch nicht im Sol-Gel-Prozeß mit Metallkomplexen eingesetzt	[100]
6		14	Bisher wurde nur die Hexamethylen-verbrückte Verbindung Nr. 10 im Sol-Gel-Prozeß mit Metallkomplexen eingesetzt; bessere Quervernetzung als mit Nr. 4–6 erwartet	[101]
7	$(RO)_2Si-\text{C}_6H_4-Si(OR)_2$	2	wurden noch nicht im Sol-Gel-Prozeß mit Metallkomplexen eingesetzt	[102, 103]
8		4		
9		6		
10		8		
11	$(RO)_3Si-(\wedge)_z-Si(OR)_3$	9		
12		10		
13		14		
14				
15	$(RO)_3Si-\left[\text{C}_6H_4\right]_z-Si(OR)_3$	1		
16		2		
17		3		
18	$\text{Si}(OR)_3-(CH_2)_2-\text{C}_6H_4-(CH_2)_2-\text{Si}(OR)_3$		führen zu höherer Flexibilität als Nr. 15–17	[104]
19	$\text{Si}(OR)_3-\text{C}_10H_7-\text{C}_6H_4-\text{C}_10H_7-\text{Si}(OR)_3$		wurden noch nicht im Sol-Gel-Prozeß mit Metallkomplexen eingesetzt, führen zu geringerer Flexibilität	[102]
20	$Al(OR^2)_3$		leicht abtrennbar aufgrund ionischer Ladungen, stark quervernetzte Matrices, starres Material	[105]

alken zugänglich (Schema 3). In Gegenwart eines Katalysators wie $H_2[PtCl_6]$ oder $RhCl_3$ wird ein tertiäres Silan stereoselektiv nach Anti-Markovnikov an eine der beiden terminalen Doppelbindungen addiert.^[118] Chlorsilane reagieren hierbei besser als Alkoxy silane, die Chlorsubstituenten müssen aber vor dem nächsten Reaktionsschritt durch Alkoxygruppen ersetzt werden. Die ω -Silylalkene werden dann durch photochemische Addition eines sekundären Phosphans (HDo) an die verbliebene terminale Doppelbindung in die gewünschten Donorliganden überführt (Schema 3A). Die α -Halogen- ω -silylalkan-Zwischenstufen reagieren in einer nucleophilen Substitution mit dem Anion der Donorgruppe (Do^- , Schema 3B). Die beschriebene Reaktionsfolge ist dem Syntheseweg über ein ω -Alkenylphosphoran ($Do-(CH_2)_n-CH=CH_2$, in Schema 3A und B ebenfalls ge-

Tabelle 2. Ausgewählte organofunktionalisierte Silane.^[106]

Nummer	Strukturformel ^[a]	Eigenschaften, Bemerkungen	Lit.
1	$S[-(CH_2)_5-Si(OR)_3]_2$		[107]
2	$H_2N-(CH_2)_5-Si(OR)_3$		[108]
3			[109]
4	$(H_5C_6)_2P-(CH_2)_n-Si(OR)_3$	$n=2$ $n=3, 6$ $n=8, 14$	[28a, 110] [111] [112]
5		chiral	[113]
6		$n=3, 6, 8$ für $R'=Ph$, $n=3$ für $R'=Cy$, Do = $CH_2CH_2OCH_3$,	[98a, 105a]
7		$n=3, 6, 8, 14$ für $R'=CH_2CH_2OCH_3$, $n=3$ für $R'=Ph$	[114] [115]
8		$R'=(OCH_2CH_2)_xO-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $x=15-60$	[116]
9			[117]

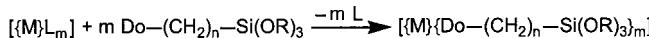
[a] $R=CH_3, C_2H_5$.



Schema 3. Synthese von Silyl-funktionalisierten Donorliganden aus α,ω -Dienen (A) und α,ω -Halogenalkenen (B). [cat] = Katalysator, Do = Donorgruppe, z.B. PR_2 .

zeigt) vorzuziehen, da stark koordinierende Donorgruppen wie Phosphane den Katalysator vergiften und damit die Hydrosilylierung verhindern.

Ein genereller Weg zu Metallkomplexen mit SiOR-Gruppen ist die Umsetzung von Silyl-funktionalisierten Donorliganden mit Übergangsmetallkomplex-Vorstufen, in denen das Metall bereits die gewünschte Oxidationsstufe und die erforderlichen Liganden hat (Schema 4). Leicht substituierbare Liganden wie Alkene oder Triphenylphosphan werden



Schema 4. Synthese von **T**-Silyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen als monomeren Vorläufern stationärer Phasen. $\{M\}$ = Übergangsmetallkomplex-Fragment, L = leicht austauschbarer Donorligand, $\text{Do}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ = Silyl-funktionalisierter Donorligand.

durch die basischeren (Alkoxy-silylalkyl)phosphane quantitativ verdrängt. Während bei Synthesen, die von einem Metallhalogenid ausgehen, ein Überschuß an Phosphan eingesetzt werden muß, da dieses als Ligand und als Reduktionsmittel fungiert, kann beim Vorgehen gemäß Schema 4 der Ligand stöchiometrisch zugegeben und in aprotischen, neutralen Medien unter milden Bedingungen gearbeitet werden. Probleme mit dem Abtrennen von überschüssigem Liganden vom Produkt, die Verschwendungen der wertvollen difunktionellen Liganden und die vorzeitige Hydrolyse der Silylgruppen werden dadurch vermieden.

Nach Zugabe von Wasser, Cokondensationsmittel und Kondensationskatalysator werden die Silyl-funktionalisierten Komplexe dem Sol-Gel-Prozeß unterworfen.^[10, 90c] Im Fall von wasserunempfindlichen Komplexen führt diese Methode direkt zu den gewünschten stationären Phasen (Weg A in Schema 5).^[98a] Quadratisch-planare Phosphanylether-Komplexe von Palladium(II) oder Rhodium(I) bilden in Gegenwart

cher an das Metall binden als die Silyl-funktionalisierten Liganden, einerseits damit diese nicht substituiert werden und andererseits um die Reversibilität der Koordination zu gewährleisten. Ferner muß es ausreichend flüchtig sein, damit es nach der Polykondensation quantitativ entfernt werden kann. Pyridin für Rhodium^[44] und Acetonitril für Palladiumkomplexe^[119] haben sich bislang als die besten Solventien für diesen Zweck erwiesen.

5.3. Nomenklatur

Wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, verläuft die Polykondensation der Silanolgruppen meist nicht quantitativ, und die verschiedenen monomeren Silane werden nicht immer im stöchiometrisch vorgegebenen Verhältnis in das Polysiloxan-Netzwerk eingebaut.^[40a, 90] Diese Abweichung von der idealen Zusammensetzung kommt in einer Nomenklatur zum Ausdruck, die auf grundlegenden Arbeiten von Engelhardt et al.^[120] beruht und hier anhand zweier Beispiele illustriert wird. Die Bezeichnung des Silans bezieht sich auf die Zahl reaktiver, hydrolysierbarer Gruppen (z.B. Zahl der Si-OR-Funktionen), nicht auf die Wertigkeit des Siliciumatoms. Ein monofunktionelles Silan wird als **M** bezeichnet, ein difunktionelles als **D**, ein trifunktionelles als **T** und ein quadrifunktionelles als **Q**. Der Kondensationsgrad des Siloxans wird mit hochgestellten Ziffern angegeben, die die Zahl der Si-O-Si-Bindungen wiedergeben (Schema 6). Abbildung 5 zeigt eine Übersicht über mögliche Siloxaneinheiten und ihrer Bezeichnung. Tiefgestellte Ziffern geben wie üblich die Stöchiometrie an.

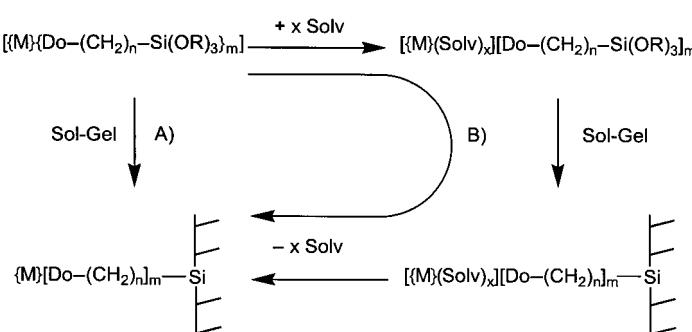
In den Beispielen in Schema 6 wird das monomere Silan mit **T**⁰ und das Cokondensationsmittel mit **Q**⁰ bzw. **D**⁰-C_z-**D**⁰ bezeichnet. Die Kürzel **(T**³)**(Q**⁴)_y und **(T**³)**(D**²-C_z-**D**²)_y stehen für eine vollständige Polykondensation und besagen, daß in den Polysiloxan-Netzwerken drei und vier bzw. drei und zweimal zwei Si-O-Si-Bindungen vorliegen. Der tatsächliche Kondensationsgrad liegt üblicherweise zwischen 75 und 95 %.^[40a, 95b, 98a] Die realen Zusammensetzungen bezeichnet man mit **(T**ⁿ)**(Q**^k)_y bzw. **(T**ⁿ)**(D**^k-C_z-**D**^k)_y, wobei n und k die Werte 1–3 und 1–4 bzw. 1–3 und 0–2 annehmen können. Die verschiedenen Silanolderivate, **Q**⁰, **Q**¹, **Q**², **Q**³, **Q**⁴, **T**⁰, **T**¹, **T**², **T**³ und **D**⁰, **D**¹, **D**², unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung und sind durch ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektroskopie quantifizierbar.

6. Charakterisierung

Eine Vielzahl an Methoden steht zur Untersuchung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren (stationären Phasen) und Interphasen zur Verfügung.^[121] Jede dieser Techniken liefert Einblicke in andere Regionen und Aspekte der Sol-Gel-prozessierten Materialien.

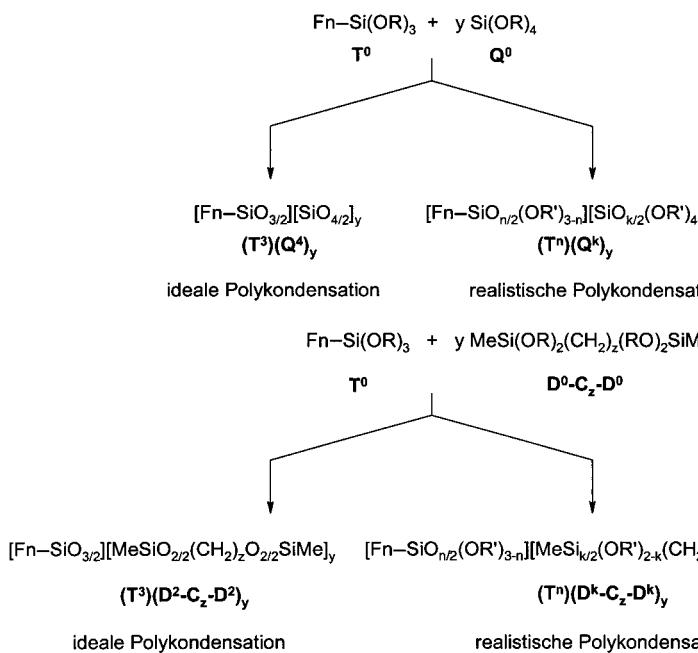
6.1. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine einfache und schnelle Methode zur Charakterisierung der reaktiven Zentren in



Schema 5. Direkte (A) und indirekte Synthese (B) von stationären Phasen mit Polysiloxan-gebundenen Übergangsmetallkomplexen. Solv = koordinierendes Solvens; Do = Donorgruppe, z.B. PR₂; R = Me, Et.

von Wasser jedoch Hydroxokomplexe, die sich schnell zersetzen.^[44, 119] Dieser unerwünschte Vorgang wird umgangen, indem man die Sol-Gel-Reaktion in einem koordinierenden Solvens durchführt, das anschließend im Vakuum entfernt wird (Weg B in Schema 5). Das koordinierende Solvens soll dabei mehrere Voraussetzungen erfüllen: Es muß erheblich stärker an das Metall binden als Wasser, um die Bildung von Hydroxokomplexen zu verhindern. Zugleich sollte es schwä-



Schema 6. Ideale und realistische Zusammensetzung stationärer Phasen. Fn = Ligand, Übergangsmetallkomplex-Fragment; R = Alkyl; R' = H, Alkyl; **Q**, **T**, **D** = quadri-, tri- bzw. difunktionelles Silan; k, n = Zahl der Si-O-Si-Bindungen.^[124]

einer stationären Phase. Funktionelle Elemente wie Carbonyl-, Cyan-, Isocyan-, Thiocarbonyl-, Sulfonyl-, Hydrid- oder Halogenliganden sind damit leicht zu identifizieren.^[122] Neben strukturellen Einheiten kann auch die Konfiguration eines Komplexzentrums bestimmt werden.

6.2. EXAFS- und EDX-Spektroskopie

Da Sol-Gel-prozessierte Materialien amorph sind, lassen sich durch Röntgenbeugungsmethoden keine Strukturinformationen erhalten. Die Anwendung der EXAFS-Spektroskopie (extended X-ray absorption fine structure) ist aber eine Möglichkeit, Atomabstände in der Koordinationssphäre der reaktiven Zentren zu ermitteln.^[123] Ein Vergleich der Strukturdaten einander ähnlicher Homogen- und Hybridkatalysatoren, die mit Röntgenbeugung bzw. EXAFS-Spektroskopie untersucht wurden, ergab eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Bindungslängen.^[124]

Zur quantitativen Analyse der Sol-Gel-Materialien wählt man eine Kombination mehrerer Methoden: EDX (Energy-dispersive-X-ray)-Analyse,^[125] Elementaranalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie. Da die stationären Phasen im allgemeinen keine ideale Stöchiometrie haben, muß ihre reale Zusammensetzung ermittelt werden. Dies geschieht, indem der Kondensationsgrad durch ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt wird. Ein Vergleich dieser Resultate mit denen der Elementaranalyse ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung.^[105] Elemente, deren Bestimmung durch Elementaranalyse schwierig ist, können mit der EDX-Analyse semiquantitativ bestimmt werden.

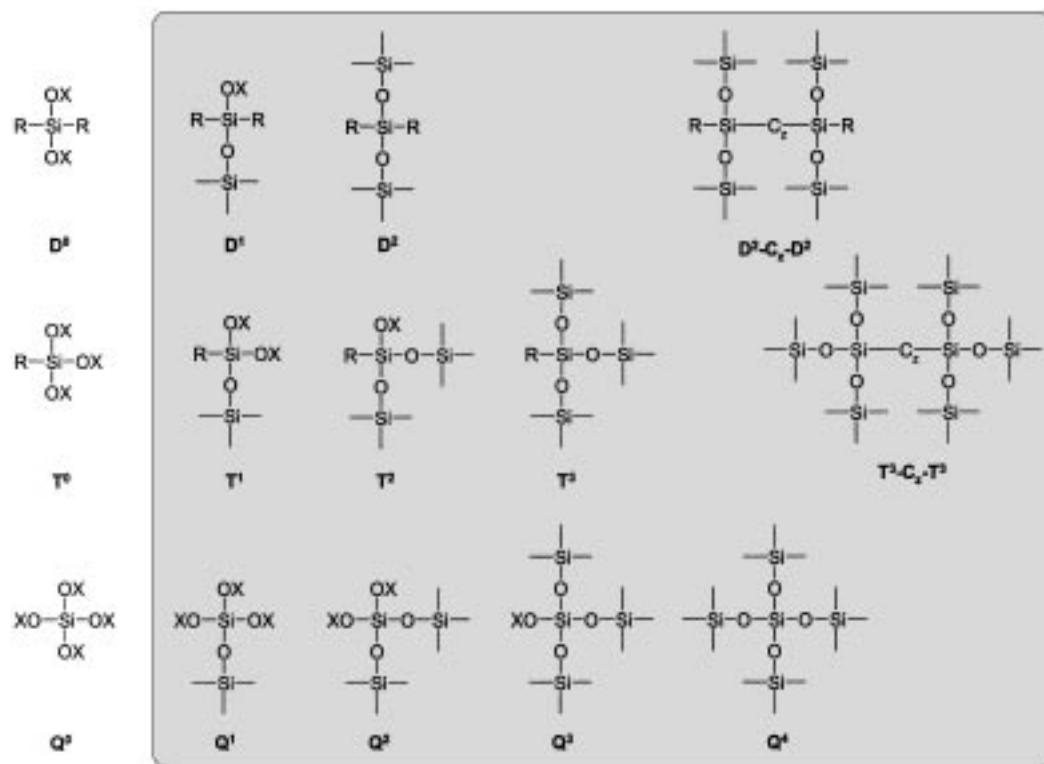


Abbildung 5. Anwendung der Nomenklatur für **Q**-, **T**- und **D**-Polysiloxane. Von links nach rechts nimmt die Quervernetzung zu und von unten nach oben die Flexibilität.

6.3. Raster-Elektronenmikroskopie

Die Raster-Elektronenmikroskopie (REM) liefert mikroskopische Informationen über die durchschnittliche Korngröße und die Morphologie der Partikel.^[126] Mit der Rückstreutechnik lassen sich Metallpartikel auf der Polymeroberfläche detektieren, die durch die Zersetzung von Komplexen entstehen können. Die REM-Methode ermöglicht außerdem Aussagen über die Oberfläche, während durch BET-Messungen^[127] die spezifische Oberfläche genau bestimmt werden kann.

6.4. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Bei der NMR-Spektroskopie handelt es sich um eine selektive Methode, die jeweils ein Signal pro chemisch nicht äquivalentem Kern liefert. Daher können die Struktur und das dynamische Verhalten jedes Bereiches eines heterogenen Materials wie organisch-anorganischer Hybridkatalysatoren unabhängig untersucht werden.^[128, 129] Die verschiedenen NMR-aktiven Kerne an unterschiedlichen Stellen des Materials sind somit ideal für einen Mehrkern-Multiparameter-Ansatz, d.h. für die Entwicklung von Pulsexperimenten, um Informationen über die lokalen Umgebungen, wie die Struktur der anorganischen Matrix, den Spacer und das katalytisch aktive Zentrum, und über die Dynamik von Matrix, Spacer und Metallkomplex zu erhalten. Die Methode ist außerdem nützlich, um Konnektivitäten sowie das Ausmaß von Hydrolyse und Kondensation des Netzwerkes zu ermitteln.^[41a, 97, 98a, 119] Die Frage nach der Verteilung der reaktiven Zentren im Material kann ebenfalls beantwortet werden. Domänenstrukturen lassen sich von homogen im Material verteilten reaktiven Zentren unterscheiden. Dies sind wertvolle Informationen über das Verhalten eines trägegebundenen Katalysatorsystems.

6.4.1. Charakterisierung der stationären Phase

Informationen über die Struktur des anorganischen Teils der Matrix werden von den ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungen abgeleitet. Für Silicat-ähnliche Systeme wurden bereits viele empirische Beziehungen zwischen isotropen ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungen und Struktureigenschaften aufgestellt.^[41a, 130] Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß die Bildung einer Si-O-Si-Bindung bei einer gegebenen $\text{SiO}_{4-n}(\text{OSi})_n$ -Umgebung (Q^k) zu einer Hochfeld-verschiebung von ungefähr 10 ppm führt.^[41a] Amorphe Proben mit stark ungeordneten Strukturen liefern breite und überlappende Signale, die zwar noch die Unterscheidung zwischen den Umgebungen von M^l - (siehe Abschnitt 5.3), D^i -, T^n - und Q^k -Gruppen erlauben (Abbildung 6),^[120] aber die genaue quantitative Bestimmung von chemisch und/oder kristallographisch nichtäquivalenten Siliciumzentren verhindern. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Spektren durch Dekonvolution und Linienanpassungsverfahren unter genauer Beachtung der Kreuzpolarisationsdynamik in CP/MAS-Experimenten zu analysieren.^[131, 132] Alternativ dazu ermöglichen zeitaufwendige MAS-NMR-spektroskopische

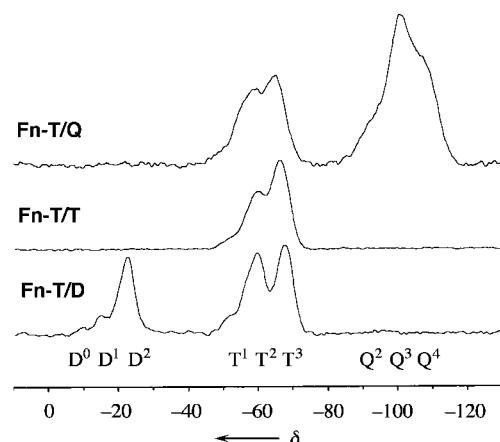


Abbildung 6. Typische ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren von Fn-T/Q-, Fn-T- und Fn-T/D-Copolymeren (Fn = Übergangsmetallkomplex).

Untersuchungen die Bestimmung der relativen Populationen (Quantifizierung) der verschiedenen Siliciumzentren.^[41b,c] Mit diesen Methoden wurden zahlreiche stationäre Phasen charakterisiert. Der Kondensationsgrad steigt in der Reihe $\text{D} < \text{T} \approx \text{Fn-T} < \text{Q}$ und hängt vom stöchiometrischen Verhältnis zwischen (Fn-T)-Molekülen und Cokondensationsmittel sowie von der angewendeten Sol-Gel-Technik ab.^[97b, 98a, 119] Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Fn-T und Co-kondensationsmittel ergab, daß D-Gruppen als Bausteine für Metall-funktionalisierte stationäre Phasen ungeeignet sind.^[97a] Anders als bei den Fn-T/T- und Fn-T/Q-Polymeren ist es bei Fn-T/D-Polymeren unmöglich, die Stöchiometrie über einen weiten Bereich zu variiieren und damit die Komplexdichte des Polymers zu steuern.

³¹P- und ¹³C-CP/MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern Einblicke in die Struktur des Spacers und die Koordinationssphäre des Metalls. Dies wird an einer Serie trägegebundener Rhodiumkomplexe in Abbildung 7 illustriert.^[44] Zwei Signale für die beiden chemisch verschiedenen Phosphoratome sind charakteristisch für den ursprünglichen Chelatkomplex (A, links), und eine dimere Form ist für das breite Signal bei hohem Feld verantwortlich. Nach Einwirkung von Kohlenmonoxid auf das Material wird im ³¹P-NMR-Spektrum nur noch ein Signal für die beiden äquivalenten Phosphanliganden beobachtet (B, links). Die Reaktion des Materials mit dem sterisch anspruchsvolleren Tolan läuft nicht vollständig ab, wie sich an den kleinen verbliebenen Signalen des Ausgangskomplexes zeigt (C, links). Offenkundig gibt es im Polymer Regionen mit weniger gut zugänglichen reaktiven Zentren.

Der Spacer und die Kohlenstoffatome des Ligandengerüsts führen in den ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren zu breiten Signalen im Alkanbereich (rechte Spuren in Abbildung 7). Das SiCH_3 -Singulett bei hohem Feld zeugt von intaktem Cokondensationsmittel, während das charakteristische SiOCH_3 -Signal eine Abschätzung des Hydrolyse- und Kondensationsgrades zuläßt. Wichtige Merkmale der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren sind Signale von Liganden wie CO oder Tolan, die die Struktur und damit die Unversehrtheit der Komplexe in der Matrix bestätigen. Die chemische Information beschränkt sich auf die chemische Verschiebung der nichtäquivalenten

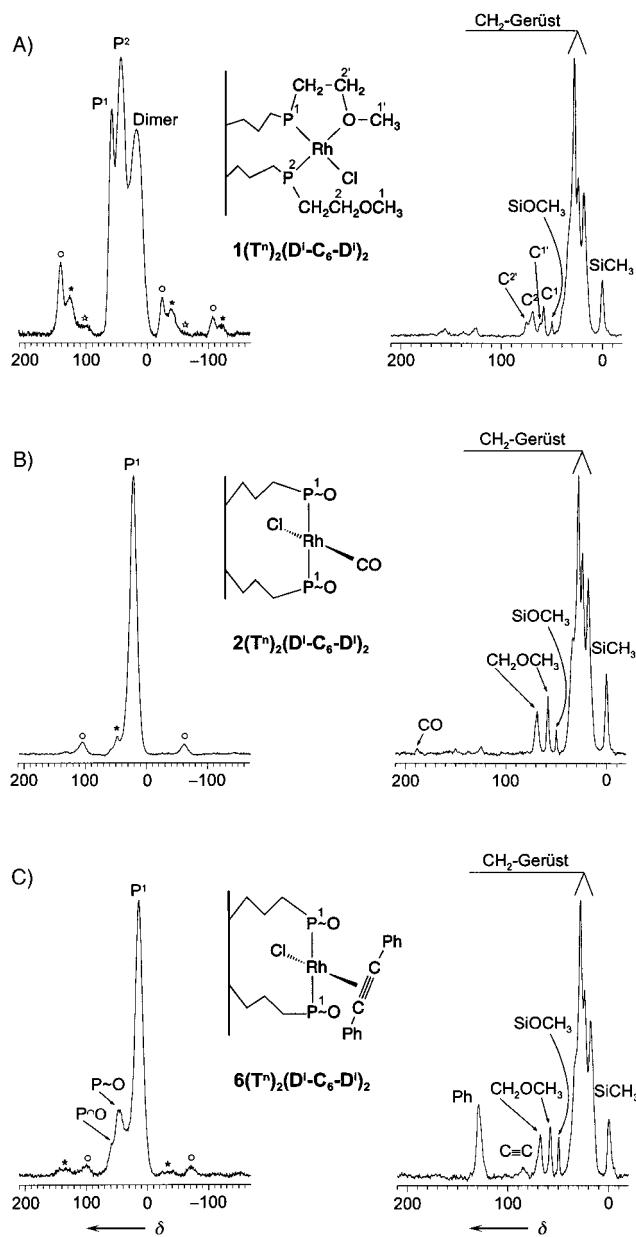


Abbildung 7. Ausgewählte ^{31}P - (links) und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren stationärer Phasen (rechts). Hier und in den folgenden Schemata und Abbildungen: P~O: η^1 -P-koordinierter Phosphoryletherligand; P \cap O: η^2 (P,O)-koordinierter Phosphoryletherligand.

Kerne, da die große Linienbreite eine Auswertung von homo- und heteronuclearen Kopplungskonstanten (J_{RhP} , J_{PP} , J_{PC}) unmöglich macht.

Die Protonenrelaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1,\text{pH}}$, siehe Abschnitt 6.4.2) liefern als Volumeneigenschaft Informationen über die Verteilung der reaktiven Zentren im Material. Stationäre Phasen, in denen die reaktiven Zentren mit dem Cokondensat völlig durchmischt sind, haben Vorteile gegenüber solchen mit lokalen Domänen aus Cokondensat und aus (**Fn-T**)-Gruppen. Wenn die $T_{1,\text{pH}}$ -Werte aus ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Messungen übereinstimmen und beide einfaches exponentielles Verhalten zeigen, hat sich eine homogene Matrix gebildet. Untersuchungen ergaben eine homogene Verteilung der reaktiven Zentren, wenn y in **Fn-T/T_y**-

Matrices nicht größer als 48 und in **Fn-T/Q_y**-Materialien kleiner als 30 ist. Wenn y über 48 bzw. 30 liegt, bilden sich Domänenstrukturen.^[86, 98a]

6.4.2. Beweglichkeitsstudien an stationären Phasen

Detaillierte Kenntnisse über das dynamische Verhalten der stationären Phasen sind eine Voraussetzung, um die Reaktivität der katalytisch aktiven Zentren zu optimieren. Unterhalb der Glastemperatur werden die Linienbreiten in Festkörper-NMR-Spektren von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen von der chemischen Verschiebungsdispersion dominiert. Die Linienbreiten werden bestimmt durch geringe konformative Unterschiede, die Anisotropie der chemischen Verschiebung (Chemical Shift Anisotropy, CSA), dipolare Wechselwirkungen und Relaxationsprozesse.^[128c, 133] Die NMR-Parameter T_{XH} , T_{IX} , T_2 , $T_{1,\text{pH}}$, die Linienbreiten in den CP/MAS-NMR-Spektren und die der Protonen in Wideline-Separation(WISE)-NMR-Spektren reagieren empfindlich auf Bewegungen in unterschiedlichen Zeitskalen.^[129b, 134, 135] Es ist schwierig, die Relaxationszeiten anhand von Korrelationszeiten zu interpretieren, wie es für Polymere in Lösung üblich ist.^[136] Informationen über die Beweglichkeit von Molekülen oder Molekülfragmenten sind nur dann eindeutig, wenn die entsprechenden Korrelationszeiten τ_R bekannt sind.^[129b, 134, 136] Unter bestimmten Annahmen lässt sich durch Vergleich mehrerer NMR-Parameter ein qualitatives Bild der Dynamik der stationären Phase entwerfen, das gut mit der Chemie der Materialien übereinstimmt (siehe Abschnitt 7).

Die Diskussion der Dynamik der stationären Phase beschränkt sich auf die Beispiele, für die detaillierte Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren vorliegen.^[97, 98a] Hierbei wurde der Phosphorkern als Sonde gewählt, da die lokale Umgebung der Phosphoratome in den Liganden und Komplexen der verschiedenen Copolymeren ähnlich ist. Die Änderungen der Linienbreiten der ^{31}P -Signale in den CP/MAS-NMR-Spektren spiegeln somit die verschiedenen Flexibilitäten der Materialien wider.

Die Kreuzpolarisationskonstanten T_{PH} hängen ebenfalls ausschließlich von der Beweglichkeit der stationären Phase ab. Schnelle Bewegungen im kHz-Bereich führen zu ineffizienter Kreuzpolarisation und daher zu höheren T_{PH} -Werten.^[137] Bei der Relaxationszeit der Protonen im rotierenden Koordinatensystem, $T_{1,\text{pH}}$, handelt es sich um eine innerhalb von Domänen mit 1–2 nm Durchmesser gemittelte Größe, vorausgesetzt, eine ausreichende dipolare Kopplung unter den Protonen sorgt für Spindiffusion.^[138] Bei erhöhter Beweglichkeit im kHz-Bereich wird die dipolare Kopplung unter den Protonen ineffizient, und man erhält unterschiedliche $T_{1,\text{pH}}$ -Werte für verschiedene Bereiche des Materials. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten $T_{1\text{P}}$ sind charakteristische Werte für jede einzelne Spezies und empfindlich für Bewegungen im MHz-Bereich.^[128c, 134]

Die Beweglichkeit der polymergebundenen Liganden hängt vom Typ des Cokondensats ab und steigt in der Reihenfolge **Fn-T/Q < Fn-T/T < Fn-T/D-C_z-D < Fn-T/D** an (siehe Abbildung 5). Die Verlängerung des Spacers von *n*-Propyl über *n*-Hexyl zu *n*-Octyl führt zu erheblich beweglicheren Phosphoratomen. Die gleiche Reihenfolge findet man

auch bei P-koordinierten Phosphanmetallkomplexen, allerdings weniger deutlich. Dies wurde als eine Folge der stärkeren Quervernetzung erklärt, wenn zwei oder drei Liganden an ein Metallkomplex-Fragment koordinieren. Es muß betont werden, daß sich die Kohlenwasserstoff-verbrückten Dimethoxymethylsilane als die bisher besten Kondensationsmittel erwiesen haben, da sie gute Quervernetzungseigenschaften mit hoher Flexibilität vereinen.

Zweidimensionale WISE-NMR-Spektroskopie wurde eingesetzt, um detailliertere Informationen über die Beweglichkeiten verschiedener Gruppen im Polymer zu erhalten.^[139] Die Pulssequenz des WISE-Experiments korreliert das hochaufgelöste ¹³C- oder ³¹P-NMR-Spektrum mit dem schlecht aufgelösten ¹H-NMR-Spektrum. Die Linienbreiten in der F1(Protonen)-Dimension sind von ¹H-¹H-Dipol-Wechselwirkungen bestimmt, die sich durch molekulare Bewegungen oder durch „Magic Angle Spinning“ verringern. Somit erlaubt das Experiment die Unterscheidung zwischen Kohlenstoff- oder Phosphoratomen in der Nähe von Protonen in mobiler und in starrer Umgebung. Die WISE-Experimente untermauern die Folgerungen, die aus Relaxationsdaten und Kreuzpolarisationskonstanten über das dynamische Verhalten der stationären Phasen gezogen wurden.

In Abbildung 8 ist die Anwendung dieses Experiments auf Polysiloxan-gebundene Liganden und Komplexe dargestellt.^[97b] Die geringen Linienbreiten von ungefähr 5 kHz in

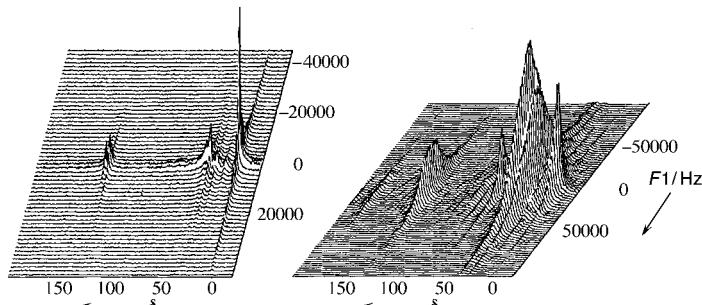


Abbildung 8. 2D-(¹³C,¹H)-WISE-NMR-Spektren der stationären Phasen **Fn-T''/D'** (links) und **Fn-T''/T''** (rechts). **Fn** = Phosphanligand.

der F1-Dimension weisen auf hohe Beweglichkeiten im Bereich von einigen 10 kHz für den (**Fn-T/D**)-Polysiloxan-gebundenen Liganden hin (Abbildung 8 links). Dieser verhält sich wie ein Polymer oberhalb der Glastemperatur T_g .^[139] Das analoge **Fn-T/T**-Polymer zeigt größere Protonen-Linienbreiten der ¹³C-Signale bei $\delta = 30$ und 0. Dies läßt sich mit einem bedeutend starreren Polysiloxangerüst erklären. Differentielle kalorimetrische Messungen (DSC) bestätigten diese Interpretation. Die Glastemperatur T_g steigt in der Reihenfolge **Fn-T/D** < **Fn-T/T** << **Fn-T/Q**. Die Signale des aromatischen Molekülteils und der Ethergruppe im **Fn-T/T**-Polymer sind breiter als diejenigen der Methylengruppen in der Alkylkette, was für zunehmende Beweglichkeit entlang des Spacers spricht (Abbildung 8 rechts). Diese Beobachtung konnte für entsprechende Polysiloxan-gebundene Komplexe nicht bestätigt werden. Ihre Linienbreiten sind etwa doppelt so groß, was in Einklang damit ist, daß die Polysiloxan-gebundenen Komplexe starrer sind als die entsprechenden Polysiloxan-gebundenen Liganden.

Abbildung 9 zeigt oben die 2D-(³¹P,¹H)-WISE-NMR-Spektren einer stationären Phase, die durch Cokondensation eines Phosphanrhodium-Komplexes mit dem nichtkoordinierten Liganden synthetisiert wurde.^[101b] Der Vergleich dieses Spektrums mit dem des Polymers in Ethanol (Abbildung 9 unten) enthüllt eine erhöhte Beweglichkeit im gequollenen Zustand (Interphase). Der beträchtliche Rückgang der Linienbreiten in der ¹H-Dimension beim gequollenen Polymer ist für die nichtkoordinierten Liganden erneut deutlicher als für den Komplex.

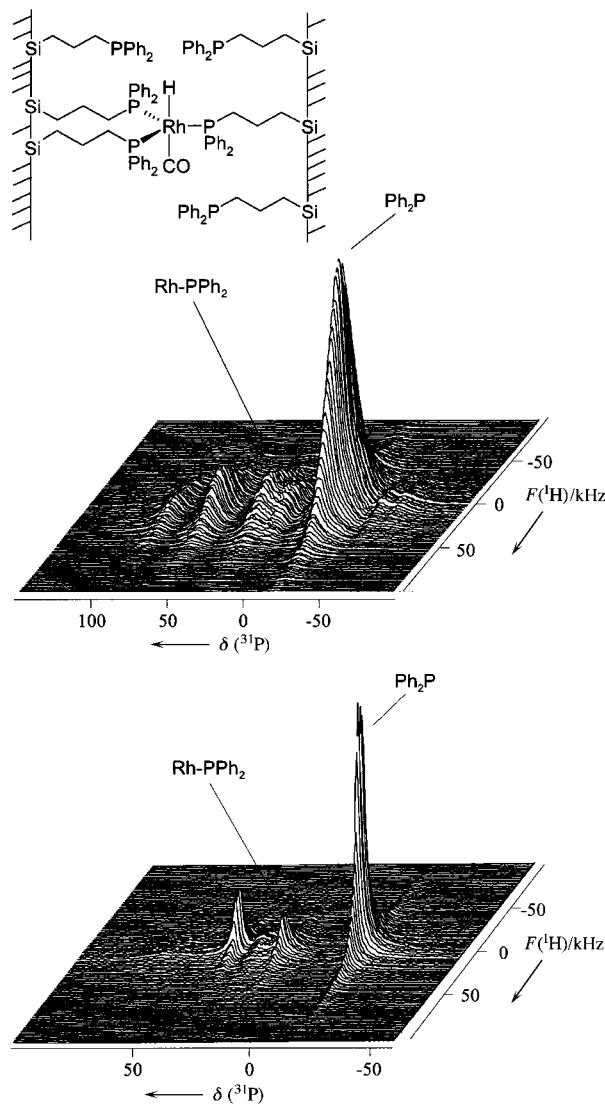
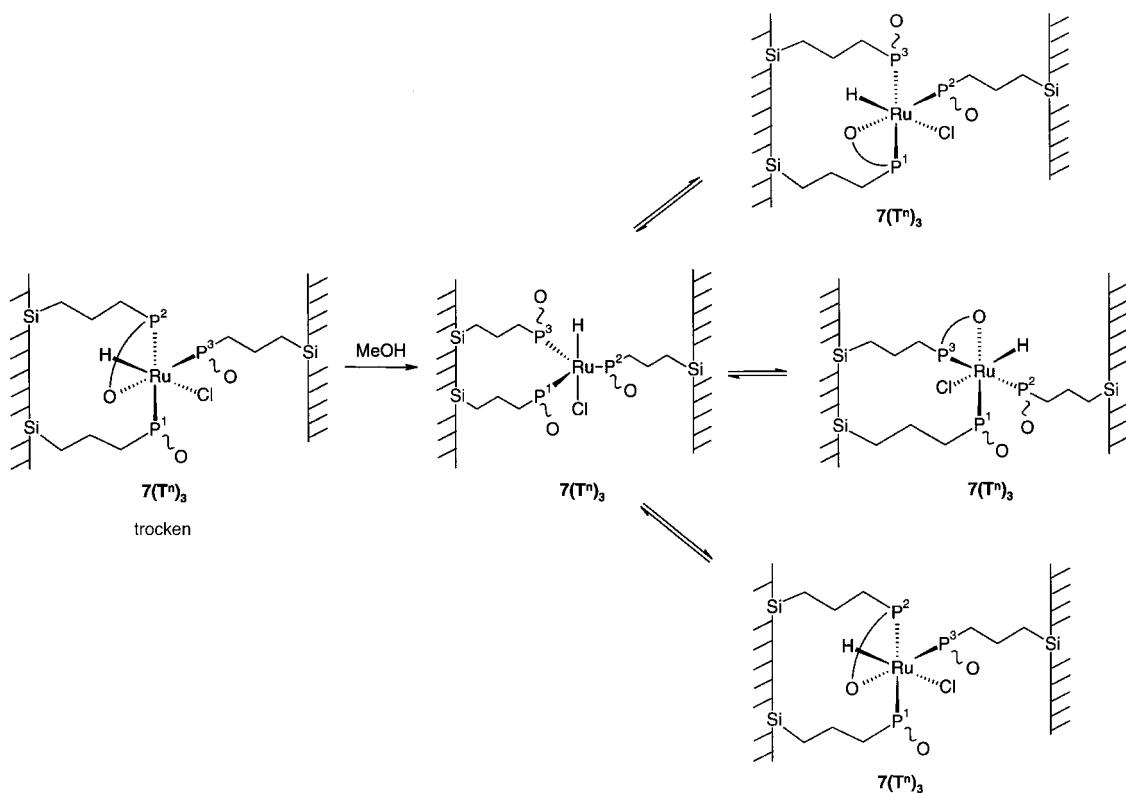


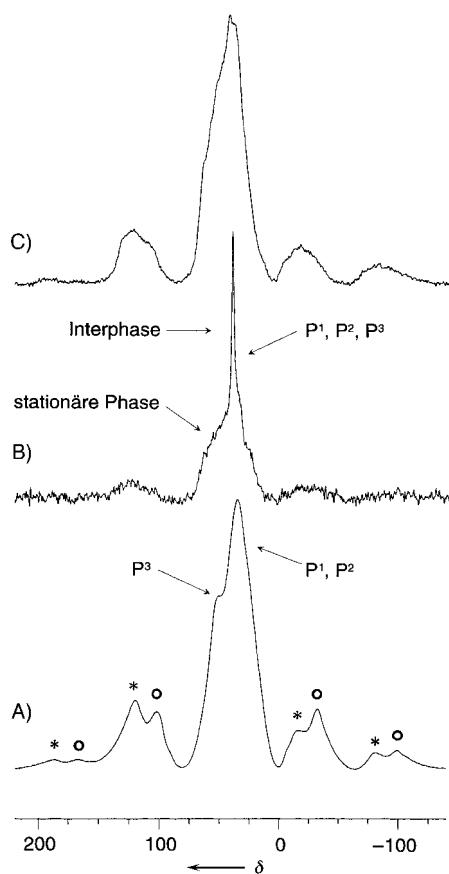
Abbildung 9. 2D-(³¹P,¹H)-WISE-NMR-Spektren eines Systems aus einem Polysiloxan, dessen Phosphanylgruppen teilweise an einen Rhodium(i)-Komplex gebunden sind, im trockenen Zustand (oben, stationäre Phase) und in Ethanol gequollen (unten, Interphase). $\text{Rh}-\text{PPh}_2$ = koordinierte Phosphanylgruppe, PPh_2 = nichtkoordinierte Phosphanylgruppe.

6.4.3. Chemischer Austausch in Interphasen

Als weiteres Beispiel für die zunehmende Beweglichkeit in der Interphase wird der chemische Austausch von drei Phosphanletherliganden in der Koordinationssphäre eines Rutheniumkomplexes^[86] diskutiert (Schema 7 und Abbildung 10). Die Stereochemie des Polysiloxan-gebundenen



Schema 7. Mechanismus eines chemischen Austausches in der Interphase.

Abbildung 10. ^{31}P -CP/MAS-NMR-Spektren von $7(\text{T}^n)_3$. A) Stationäre Phase (\circ und *: Rotationsseitenbanden zu den Signalen von P^1 , P^2 bzw. P^3), B) Interphase (gequollen in MeOH), C) Interphase bei -70°C . Zur Definition von P^1 , P^2 und P^3 siehe Schema 7.

Rutheniumkomplexes $7(\text{T}^n)_3$ führt zu drei chemisch verschiedenen Phosphanylgruppen, die im ^{31}P -CP/MAS-NMR-Spektrum zwei Signale liefern (Abbildung 10A). Bei der Einwirkung von Methanol als mobiler Phase auf diese stationäre Phase entsteht ein stark gequollenes Polymer mit Bereichen hoher Beweglichkeit, dessen ^{31}P -CP/MAS-NMR-Spektrum ein Signal sehr geringer Linienbreite aufweist (Abbildung 10B). Seine Lage entspricht dem gewichteten Mittelwert aus den Signallagen aller drei Phosphorkerne im trockenen Polymer. Demnach ist ein chemischer Austausch für die Äquivalenz der drei Phosphorkerne verantwortlich. Eine weitere Folge der hohen Beweglichkeit ist eine starke Verminderung der Rotationsseitenbanden. Der Austausch der Phosphanyletherliganden in der Interphase lässt sich durch Herabsetzen der Temperatur (Abbildung 10C) und durch Entfernen der mobilen Phase (Methanol) unterdrücken.

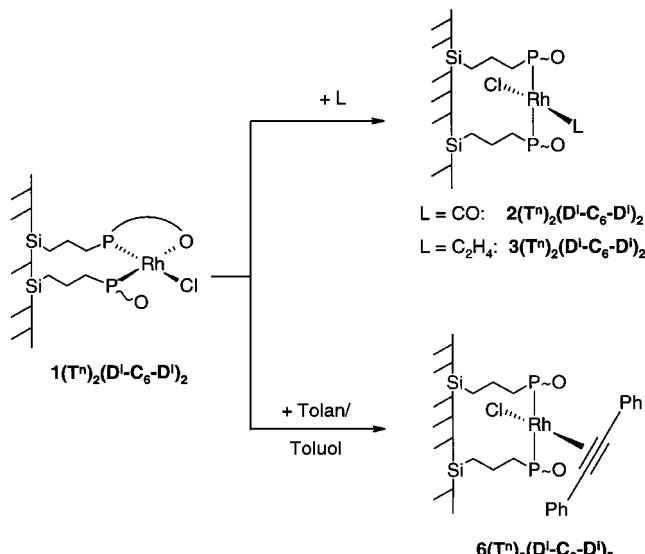
7. Beispiele für Reaktionen in Interphasen

7.1. Metallorganische Modellreaktionen in Interphasen

Um zu beweisen, daß Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen in der Interphase möglich sind, wurden einige Modellreaktionen mit stationären Phasen durchgeführt, die Komplexe der Platingruppe gebunden hatten. Beispiele wie die oxidative Addition, die Kohlenmonoxid-Insertion oder die Aktivierung von kleinen Molekülen zeigen, daß wegen der Bildung eines lösungsgleichähnlichen Zustands in geeigneten Interphasen Diffusionsprobleme keine dominante Rolle spielen.

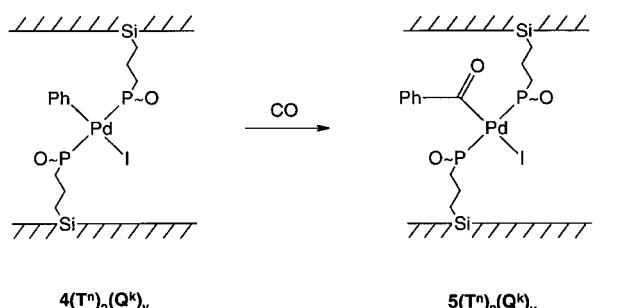
7.1.1. Reaktionen in gasförmig/festen Interphasen

Wird die stationäre Phase $\mathbf{1}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^i)_2$, die einen Rhodium(i)-Komplex als aktives Zentrum enthält, bei Raumtemperatur Kohlenmonoxid oder Ethen (mobile Phase) ausgesetzt, so findet eine spontane Spaltung der schwachen Rh-O-Bindung statt, und die Addukte $\mathbf{2}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^i)_2$ bzw. $\mathbf{3}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^i)_2$ bilden sich quantitativ (Schema 8). Letzteres ist nur in Ethenatmosphäre stabil.^[44]



Schema 8. Beispiele für Reaktionen eines Rhodium(i)-Komplexes in der Interphase.

Arylpalladiumkomplexe gehen bekanntlich unter sehr milden Bedingungen CO-Insertionsreaktionen ein. Diese Insertion ist auch in der Interphase möglich: IR-Spektren beweisen die quantitative Bildung der Benzoylkomplexe $\mathbf{5}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{Q}^k)_y$, wenn Kohlenmonoxid (20 bar, 40 °C) auf die Polysiloxan-gebundenen Arylpalladiumkomplexe $\mathbf{4}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{Q}^k)_y$ einwirkt (Schema 9).^[119]



Schema 9. Beispiel einer CO-Insertion in eine Palladium-Aryl-Bindung in der Interphase. P ~ O = PhP(CH₂(Do))(CH₂CH₂CH₂SiO_{3/2}); Do = CH₂OCH₃, CH₂C₄H₇O (Tetrahydrofuryl).

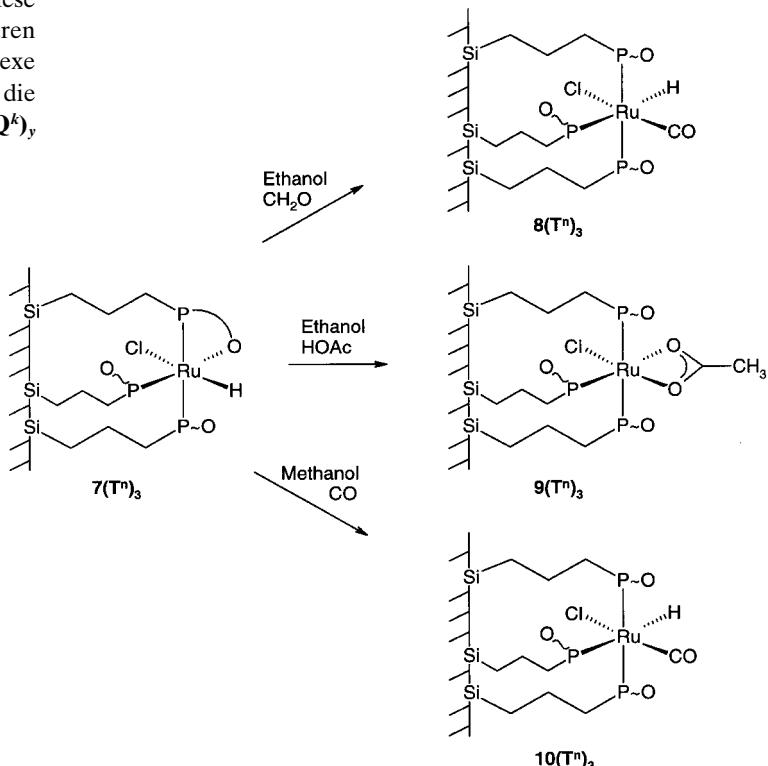
7.1.2. Reaktionen in flüssig/festen Interphasen

Interphasen, die auf der Kombination flüssig/fest beruhen, profitieren von der Quellfähigkeit der Polymere oder Copolymeren, die die reaktiven Zentren auch

für größere Moleküle zugänglich machen. Dies wurde bei der Reaktion des Rhodium(i)-Komplexes $\mathbf{1}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^i)_2$ mit Tolan in Toluol demonstriert, bei der der η^2 -Diphenylacetylen-Komplex $\mathbf{6}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^i)_2$ gebildet wird (Schema 8).^[99] Die stationäre Phase enthält das Cokondensationsmittel **D-C₆-D**, das für die guten Quelleigenschaften des resultierenden Polymers verantwortlich ist. Die Zugänglichkeit der Rhodiumatome in der Matrix wird durch eine höhere Reaktionstemperatur oder durch einen höheren Anteil an Cokondensationsmittel **D-C₆-D** begünstigt, da beides eine Zunahme der Beweglichkeit des Materials bewirkt. In ähnlicher Weise reagiert eine Suspension von $\mathbf{1}(\mathbf{T}^n)_2(\mathbf{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^i)_2$ in *n*-Hexan oder Ethanol/Pyridin mit Kohlenstoffdisulfid bzw. Wasserstoff vollständig unter Bildung eines CS₂- bzw. eines Dihydridokomplexes.^[44]

Von den drei Phosphoryl-etherliganden des Polysiloxan-gebundenen Ruthenium(ii)-Komplexes $\mathbf{7}(\mathbf{T}^n)_3$ ist einer η^2 -(O,P)-gebunden. Wird das Gel von $\mathbf{7}(\mathbf{T}^n)_3$ mit Ethanol gequollen und bei 60 °C mit Formaldehyd versetzt, so findet in der Interphase eine glatte Reaktion unter Bildung des Carbonyl(hydrido)ruthenium(ii)-Komplexes $\mathbf{8}(\mathbf{T}^n)_3$ statt (Schema 10).^[140]

Um einen weiteren Beweis für den chemischen Austausch in $\mathbf{7}(\mathbf{T}^n)_3$ (siehe Schema 7) zu erhalten, wurde das mit Ethanol oder Methanol gequollene Polymer mit Essigsäure bzw. Kohlenmonoxid behandelt (Schema 10). Bei der Reaktion mit Essigsäure wurde Wasserstoff unter Bildung des Acetatkomplexes $\mathbf{9}(\mathbf{T}^n)_3$ freigesetzt, der IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.^[86] Durch Kohlenmonoxid wurde die Ru-O-Bindung in $\mathbf{7}(\mathbf{T}^n)_3$ gespalten, wobei der Carbonylkomplex $\mathbf{10}(\mathbf{T}^n)_3$ entstand.^[140] Diese Reaktion wurde ³¹P-CP/MAS-



Schema 10. Beispiele für Reaktionen eines Ruthenium(ii)-Komplexes in der Interphase. P ~ O = PhP(CH₂CH₂OCH₃)(CH₂CH₂CH₂SiO_{3/2}).

NMR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 11 gibt Spektrum A das Austauschsignal des gequollenen Polymers **7(Tⁿ)₃**, wieder. Spektrum B wurde wenige Minuten später nach einer teilweisen Reaktion von gequollenem **7(Tⁿ)₃** mit CO direkt im

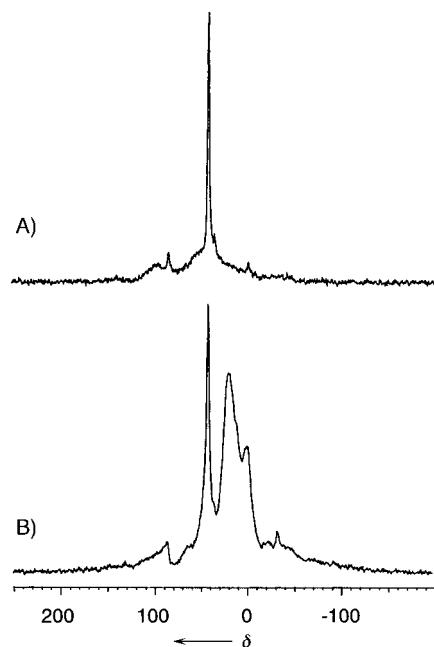
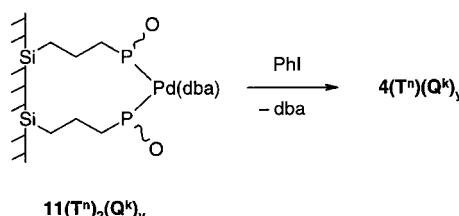


Abbildung 11. ^{31}P -CP/MAS-NMR-Spektren der Interphasen $\mathbf{7}(\text{T}^n)_3/\text{MeOH}$ (A) und $\mathbf{7}(\text{T}^n)_3 + \mathbf{10}(\text{T}^n)_3/\text{MeOH}$ (B).

NMR-Rotor erhalten. Neben der nicht umgesetzten dynamischen Spezies $\mathbf{7}(\text{T}^n)_3$ beobachtet man den Carbonylkomplex $\mathbf{10}(\text{T}^n)_3$, der zwei breite ^{31}P -Signale als Folge zweier verschiedener chemischer Umgebungen der Phosphoratome erzeugt. In den Acetato- und Carbonylkomplexen $\mathbf{9}(\text{T}^n)_3$ bzw. $\mathbf{10}(\text{T}^n)_3$ ist das schwach koordinierte Ether-Sauerstoffatom von $\mathbf{7}(\text{T}^n)_3$ durch die stärkeren Liganden MeCO_2^- bzw. CO ersetzt. Da die Besetzung der leicht zugänglichen Koordinationsstelle die Bildung von (O,P)-koordinierten Chelatkomplexen verhindert, ist in $\mathbf{9}(\text{T}^n)_3$ und $\mathbf{10}(\text{T}^n)_3$ der Austauschprozeß unterdrückt (siehe Schemata 7 und 10).

Auch die oxidative Addition von Iodbenzol an einen Palladium(0)-Komplex ist in der Interphase möglich: Wird eine Suspension des Palladium(0)-Komplexes $\mathbf{11}(\text{T}^n)_2(\text{Q}^k)_y$, in Toluol mit PhI versetzt, so entsteht quantitativ der Arylpalladium(II)-Komplex $\mathbf{4}(\text{T}^n)_2(\text{Q}^k)_y$ (Schema 11),^[119] wie aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren hervorgeht.



Schema 11. Beispiel einer oxidativen Addition an einen Palladium(0)-Komplex in der Interphase. dba = Dibenzylidenaceton.

7.2. Katalyse in Interphasen

Nachdem gezeigt ist, daß metallorganische Modellreaktionen in Interphasen erfolgreich durchgeführt werden können, wird im folgenden das Konzept der Interphasen auf die Katalyse übertragen.

7.2.1. Hydrierung

In mehreren Studien über die Hydrierung von *n*-Butanal^[98a] und 2-Butenal^[105, 141] haben sich Ruthenium(II)-Hybridkatalysatoren als effizient erwiesen. Eine detailliertere Untersuchung galt der Hydrierung von Tolan mit dem Rhodium(I)-Komplex $[\text{ClRh}(\text{P} \sim \text{O})(\text{P} \wedge \text{O})] \mathbf{1}(\text{T}^n)_2(\text{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^j)_y$ ($y = 2, 8$, siehe Abschnitt 7.1), der an ein hochquellbares Polysiloxan-Copolymer gebunden ist. Unter milden Bedingungen ergaben sich hohe Selektivitäten für die Bildung von *cis*-Stilben.^[14] Das katalytische Verhalten hängt in hohem Maße von der Polarität des Lösungsmittels ab: Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Polarität stark zu, während die Selektivität bei mittleren Polaritäten ein Optimum erreicht. Der Einfluß des Wasserstoffdrucks und der Temperatur auf den Umsatz ist erheblich weniger deutlich als der des Solvens. Daher wird die Diffusion der ziemlich starren und sperrigen Tolanmoleküle durch die Interphase zu den reaktiven Zentren als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt betrachtet. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Turnover-Frequenz bei einer höheren Substratkonzentration und einem flexibleren Polysiloxangerüst höher ist. Trotz des hemmenden Diffusionseffekts ist der Polysiloxan-gebundene Rhodiumkomplex $\mathbf{1}(\text{T}^n)_2(\text{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^j)_y$ katalytisch aktiver als sein monomerer Vorläufer $\mathbf{1}(\text{T}^0)_2$ unter Homogenbedingungen. Diese überraschende Beobachtung wird mit der Bildung katalytisch weniger aktiver dimerer Rhodiumkomplexe in Lösung unter Wasserstoffdruck erklärt.^[142] In einer Interphase ist die Dimerisierung dagegen unmöglich oder zumindest erschwert, da die monomeren Rhodium(I)-Komplexzentren in der stationären Phase $\mathbf{1}(\text{T}^n)_2(\text{D}^i\text{-C}_6\text{-D}^j)_y$ räumlich getrennt vorliegen.

7.2.2. Hydroformylierung

Der Rhodium(I)-Komplex $\mathbf{12}(\text{T}^n)_3(\text{T}^n\text{-C}_6\text{-T}^n)_y$ (Abbildung 12 A), der mit dem difunktionellen Cokondensationsmittel $\text{T}^0\text{-C}_6\text{-T}^0$ (Nr. 10 in Tabelle 1) polykondensiert wurde, katalysiert die Hydroformylierung von 1-Hexen in Gegenwart

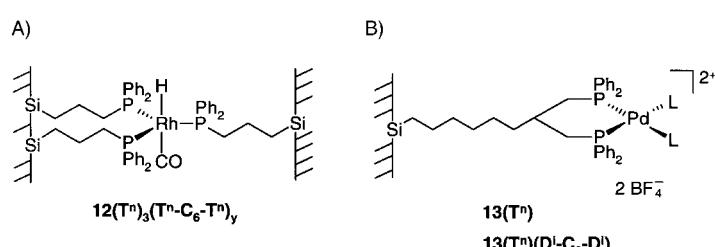


Abbildung 12. Beispiele für Übergangsmetallkomplexe, die in der Interphase Hydroformylierungen (A) oder Copolymerisationen (B) katalysieren.

einer großen Bandbreite an Lösungsmitteln von Toluol bis Wasser.^[101b] Wie bei der Hydrierung von Tolan (Abschnitt 7.2.1) ist die Selektivität des Katalysators am besten in Solventien mittlerer Polarität (Aceton und Ethanol), während der Umsatz sein Maximum mit dem polareren Methanol erreicht. Zugabe von **T**-Silyl-funktionalisiertem Phosphan ($\text{MeO}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_z\text{PPH}_2\text{T}^0$ ($z=3, 6$) im Überschuß zum monomeren Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_z\text{Si}(\text{OMe})_3\}_3]$ **12(T⁰)₃** vor dem Sol-Gel-Prozeß ergibt einen Katalysator mit beträchtlich höherer Selektivität: Der Aldehydanteil steigt für $z=3$ von 85 auf 93 %, und das *n*:*iso*-Verhältnis verbessert sich von 6:1 auf 14:1. Eine stationäre Phase mit einem Hexamethylen- anstelle eines Trimethylen-Spacers zwischen Polymer und Phosphoratom ist weniger selektiv in der Hydroformylierung von 1-Hexen. Dieses Material erzielt höhere Turnover-Frequenzen und Selektivitäten in der Oxo-Reaktion der längerkettigen Alkene 1-Decen und 1-Tetradecen.

Die Beobachtung, daß die Selektivitäten bei Lösungsmitteln mittlerer Polarität am höchsten sind, läßt sich damit erklären, daß diese Solventien ein optimales Quellen der stationären Phase bewirken. In solchen Interphasen ähnelt der Zustand des reaktiven Zentrums dem in Lösung. Die lokalen Umgebungen der katalytisch aktiven Zentren sind einheitlicher, da sie mehr von der Ligandensphäre als von der Polymermatrix beeinflußt werden.

Vorausgesetzt, das Substrat ist unter den Reaktionsbedingungen kein Feststoff, kann auf ein Lösungsmittel verzichtet werden. In solchen Fällen besteht die mobile Phase nur aus dem gasförmigen oder flüssigen Substrat und seinen Reaktionsprodukten. Wird 1-Hexen als mobile Phase einer Hydroformylierung an der stationären Phase **12(T⁰)₃(T⁰-C₆-T⁰)**, unterworfen, so ergeben sich höhere Turnover-Frequenzen als bei der Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels.^[101b] Dieses Ergebnis läßt sich mit der höheren Substratkonzentration um die reaktiven Zentren erklären, während der Rückgang der Selektivitäten der geringen Quellfähigkeit der Polysiloxanmatrix in Alkenen zuzuschreiben ist.

Die Möglichkeit, daß die katalytisch aktive Spezies in diesen Hydrierungen und Hydroformylierungen ein durch Leaching entstandener gelöster Rhodiumkomplex ist, wurde experimentell ausgeschlossen: Nach dem Abtrennen von der stationären Phase zeigte die mobile Phase unter identischen Reaktionsbedingungen keine weitere Reaktion mehr.

7.2.3. Copolymerisation

Zu den neueren Errungenschaften in der Katalyse mit Übergangsmetallen zählt die alternierende Copolymerisation von Ethen mit Kohlenmonoxid.^[143] Dieses Verfahren wurde bei SHELL im industriellen Maßstab entwickelt. Eine solche Ethen/CO-Copolymerisation ist auch in der Interphase möglich, wenn man Palladium(II)-Komplexe an eine Polysiloxanmatrix bindet. Hierfür wurde der monomere Komplex **13(T⁰)** mit und ohne Cokondensationsmittel **D⁰-C₆-D⁰** polykondensiert, um die stationären Phasen **13(T⁰)(D¹-C₆-D¹)_y** bzw. **13(T⁰)** zu erhalten (Abbildung 12B). Der resultierende Palladium-Hybridkatalysator weist eine Polyketon-Produktivität auf, die mit der analoger Homogenkatalysatoren vergleichbar ist. Die

relativen Molekülmassen der Polyketone bewegen sich im Bereich von $6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivität gelingt durch Erhöhung der Temperatur von 25 auf 50 °C.^[112]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben hier gezeigt, daß die Chemie in Interphasen ein neuer wertvoller Ansatz ist, die Vorteile homogener und heterogener Katalyse zu verbinden. Umfassende spektroskopische Studien über die Strukturen stationärer Phasen und Untersuchungen ihres reaktiven Verhaltens münden in eine Optimierung ihrer katalytischen Eigenschaften. Damit lassen sich die Hauptnachteile konventioneller trägegebundener Katalysatoren wie Leaching, geringe Selektivität und erschwerete Zugänglichkeit der reaktiven Zentren umgehen. Detaillierte Einblicke in die Dynamik von Interphasen geben auch Anregungen für Forschungen in der Organischen Chemie, z.B. bei Festphasensynthesen und in der Chromatographie. Diese und andere Beispiele belegen, daß die Chemie in Interphasen nicht auf metallorganische Reaktionen beschränkt ist, sondern ein sich ausbreitendes Feld interdisziplinärer Forschung darstellt, das Gebiete wie Anorganische, Organische, Physikalische, Technische und Festkörperchemie sowie Spektroskopie und Physik verbindet.

Um die Zugänglichkeit der reaktiven Zentren zur Steigerung der katalytischen Aktivität weiter zu optimieren, muß die Quellfähigkeit stationärer Phasen durch Variation der Polysiloxanmatrix verbessert werden. Ein wichtiger Parameter sind hierbei die verwendeten Cokondensationsmittel. Eine große Vielfalt dieser organofunktionalisierten Materialien ist bereits von anderen Sol-Gel-Anwendungen her bekannt.^[91, 95] Die Einführung von geometrisch definierten Bausteinen, z.B. Adamantaneinheiten, Phenylengruppen oder kondensierten Arenen, ist eine alternative Möglichkeit, Selektivitäten abzustimmen. Es ist zu erwarten, daß sich auf diese Art die Größe der Hohlräume im Polymer einstellen läßt, was die Selektion von Molekülen verschiedener Größe und Form auf ihrem Weg zu den reaktiven Zentren ermöglichen sollte. Im Gegensatz zu kristallinen Materialien wie Zeolithen sollten solche nichtkristallinen Träger über eine vorteilhafte Beweglichkeit verfügen.

Eine Alternative, um Diffusionsproblemen von Edukten und Produkten zu begegnen, ist die Anpassung der Polarität der Matrix an die Bedürfnisse der katalytischen Reaktion. Um unter Beibehaltung einer ausreichenden Beweglichkeit eine höhere Polarität des Polymers zu erzielen, müssen Cokondensationsmittel aus Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen polaren Gruppen, z.B. Ether oder Amine, in das Polymer integriert werden. Polarität und Quellverhalten des Trägers sind außerdem durch den Einbau von anderen oxophilen Elementen als Silicium wie Bor, Aluminium, Yttrium oder Titan modulierbar. Die Auswahl dieser Heteroatome ist auf Elemente beschränkt, die über redoxstabile Oxidationsstufen verfügen. Die Herstellung stationärer Phasen mit einem exzellenten Quellverhalten sollte auch die Durchführung anspruchsvoller katalytischer Prozesse ermöglichen, bei denen eine große Einheitlichkeit der reaktiven

Zentren notwendig ist. Beispiele hierfür sind die enantioselektive Hydrierung und die selektive Hydrierung mehrfach ungesättigter Substrate. Die Kohlenmonoxid/Alken-Copolymerisation in Interphasen wird außerdem auf einen industriell wichtigen Prozeß, die Terpolymerisation, ausgedehnt werden.

Ein wichtiges Ziel künftiger Arbeiten ist die Aufklärung aller Wechselwirkungen in der Interphase, um mit diesem Wissen neue stationäre Phasen mit verschiedensten katalytischen Eigenschaften zu entwickeln. Bis heute war die Festkörper-NMR-Spektroskopie die Methode der Wahl zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung der Dynamik der Materialien. Es steht eine große Auswahl an vielversprechenden Pulsexperimenten zur Verfügung, die noch nicht erprobt worden sind, aber z.B. Informationen über interatomare Abstände (Rotational Echo Double Resonance, REDOR)^[144] und Beweglichkeiten von Segmenten (dipolarer Filter)^[139, 145] liefern können. Eine wichtige Methode zur Erforschung amorpher Systeme ist die EXAFS-Spektroskopie. Mit ihr gelang bereits bei mehreren Komplexen die Strukturaufklärung. Da diese Spektroskopie vom Aggregatzustand unabhängig ist, kann sie auch zur Untersuchung von Interphasen genutzt werden. Daher ist sie besonders vielversprechend für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen katalytischer Prozesse in Interphasen. XANES^[123] stellt eine Weiterentwicklung in dieser Richtung dar. Darüber hinaus existiert noch eine Vielzahl anderer spektroskopischer Methoden, die z.B. auf Photoemission oder auf Licht- und Elektronenstreuung beruhen,^[146] deren Potential in der Strukturbestimmung von stationären und Interphasen noch zu prüfen ist.

Unser Dank gilt den früheren und jetzigen Mitarbeitern Dr. E. Glaser, Dr. A. Bader, Dr. M. Kemmler, Dr. R. Schreiber, Dr. A. Jäger, Dipl.-Chem. W. Wielandt, Dipl.-Chem. A. Baumann und Dipl.-Chem. A. Enderle für ihre engagierte Mitarbeit auf diesem Forschungsgebiet. Wir danken den Herren Dipl.-Chem. F. Höhn und Dipl.-Chem. A. Baumann für ihre Mithilfe beim Erstellen der Abbildungen und Schemata. Ferner danken wir Herrn Prof. Dr. K. Albert, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, für die gute Zusammenarbeit und fruchtbare Diskussionen. Schließlich danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschergruppe Li 154/41-3 und /41-4) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 16. Juni,

veränderte Fassung am 18. September 1998 [A286]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154–2174

- [1] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149–2154.
- [2] R. M. Merrifield, J. Singer, B. Chait, *Anal. Biochem.* **1988**, *174*, 399–414.
- [3] M. H. Caruthers, *Science* **1985**, *230*, 281–285.
- [4] P. H. Seeberger, X. Beebe, G. D. Sukenick, S. Pochapsky, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 507–509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 491–493.
- [5] F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337.
- [6] K. S. Lam, M. Lebl, V. Krchnak, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 411–448.
- [7] a) G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* **1966**, *6*, 139–141; b) P. R. Rony, *J. Catal.* **1969**, *14*, 142–147.

- [8] A. D. Pomogailo, D. Wöhrle in *Macromolecule–Metal Complexes* (Hrsg.: F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle), Springer, Berlin, **1996**, S. 11–129.
- [9] a) F. R. Hartley, P. N. Vezey, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 189–234; b) W. Keim, B. Driessens-Hölscher in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**, S. 231–240.
- [10] P. Panster, S. Wieland in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 605–623.
- [11] B. Pfleiderer, K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr.* **1990**, *506*, 343–355.
- [12] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 303–310.
- [13] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* **1989**, *339*, 454–455.
- [14] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544.
- [15] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72–75.
- [16] Der Begriff Interphase und seine Unterscheidung vom Begriff Interface werden erörtert in: K. E. Geckeler, F. Rupp, J. Geis-Gerstorfer, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 513–518.
- [17] Der erste industrielle Prozeß, bei dem fixierte Übergangsmetallkomplexe eine Rolle spielten, war das „Diaden“-Oxo-Verfahren der Firma Ruhrchemie aus dem Jahr 1942, bei dem die verwendeten Cobaltkomplexe durch Fällung auf einen Träger von der Reaktionsmischung abgetrennt wurden. Siehe: B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 58.
- [18] F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1985**, zit. Lit.
- [19] a) P. R. Rony, J. F. Roth, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 13–25; b) W. Strohmeier, M. Michel, *J. Catal.* **1981**, *69*, 209–211; c) W. Strohmeier, R. Marcec, B. Graser, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 361–366; d) W. Strohmeier, G. Herrlein, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C1–C4; e) L. A. Gerritsen, A. Van Meerkerk, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, *9*, 139–155; f) L. A. Gerritsen, J. M. Herman, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, *9*, 241–256; g) L. A. Gerritsen, W. Klut, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, *9*, 257–264; h) L. A. Gerritsen, W. Klut, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, *9*, 265–274; i) C. Meyer, A. Hoffmann, D. Hesse, *Chem. Ing. Tech.* **1992**, *64*, 563–564.
- [20] J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, *17*, 203–272.
- [21] a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1990**, *121*, 327–339; b) J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 94–99; c) J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 100–105. d) M. E. Davis, *CHEMTECH* **1992**, *22*, 498–502.
- [22] K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, *370*, 449–450.
- [23] a) J. Naughton, R. S. Drago, *J. Catal.* **1995**, *155*, 383–389; b) die Autoren bezeichnen ihr System als Supported Homogeneous Film Catalyst (SHFC).
- [24] L. Hong, E. Ruckenstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1486–1487.
- [25] R. Neumann, M. Cohen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1810–1812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1738–1740.
- [26] a) A. J. Moffat, *J. Catal.* **1970**, *18*, 193–199; b) A. J. Moffat, *J. Catal.* **1970**, *19*, 322–329; c) L. D. Rollmann, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 137–140; d) K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 189–201.
- [27] M. Kraus, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1974**, *39*, 1318–1323.
- [28] a) K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 203–216; b) M. Capka, M. Czaková, W. Urbaniak, U. Schubert, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 335–344.
- [29] a) R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2373–2375; b) F. R. W. P. Wild, G. Gubitosa, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 73–80; c) J. Cermák, M. Kvíčalová, V. Blechta, M. Capka, Z. Bastl, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 77–84.
- [30] a) M. Eisen, T. Bernstein, J. Blum, H. Schumann, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 199–212; b) M. Eisen, P. Weitz, S. Shtelzer, J. Blum, H. Schumann, B. Gorella, F. H. Görlitz, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *188*, 167–176.

- [31] a) M. Capka, P. Svoboda, M. Kraus, J. Hetflejs, *Chem. Ind.* **1972**, 650–651; b) N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertelo, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5400–5402; c) N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertelo, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 264–268.
- [32] a) I. Dietzmann, D. Tomanová, J. Hetflejs, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1974**, 39, 123–134; b) Z. Broucková, M. Czaková, M. Capka, *J. Mol. Catal.* **1985**, 30, 241–249.
- [33] C. U. Pittman, Jr. in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 553–611.
- [34] a) H. Pracejus, M. Bursian, Ostdeutsches Patent 92031, **1972** [Chem. Abstr.] **1973**, 78, 72591b]; b) K. Kaneda, T. Imanaka, *Trends Org. Chem.* **1991**, 2, 109–126.
- [35] E. Bayer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 117–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 113–129.
- [36] TentaGel ist erhältlich bei der Firma Rapp Polymere, Dr. Wolfgang Rapp, Ernst-Simon-Straße 5, D-72072 Tübingen.
- [37] U. Nagel, J. Leipold, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 815–821.
- [38] K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie, R. C. Pitkethly in *Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: J. W. Hightower), North-Holland, Amsterdam, **1973**, S. 477.
- [39] M. Capka, J. Hetflejs, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1974**, 39, 154–166.
- [40] a) R. A. Komoroski, A. J. Magistro, P. P. Nicholas, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3917–3925; b) M. G. L. Petrucci, A. K. Kakkar, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 251–253; c) O. Gürtler, W. Miethe, H. Seidel, A. Saus, *J. Prakt. Chem.* **1993**, 335, 47–54; d) K. D. Behringer, J. Blümel, *Chem. Commun.* **1996**, 653–654; e) J. Blümel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5050–5056; f) J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2112–2113.
- [41] a) G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, **1987**; b) G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7606–7607; c) G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1487–1493.
- [42] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 41, 1–8.
- [43] a) I. S. Khatib, R. V. Parish, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 9–16; b) R. V. Parish, D. Habibi, V. Mohammadi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 17–28.
- [44] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, P. Wegner, H. A. Mayer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1833–1845.
- [45] J. H. Clark, A. P. Kybett, D. J. Macquarrie, *Supported Reagents: Preparation, Analysis and Application*, VCH, New York, **1992**.
- [46] a) J. Haggins, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(41), 28–36; b) B. Cornils, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 1136–1138; c) B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1575–1577.
- [47] a) B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 177–186; b) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* **1995**, 104, 17–85; c) G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, *New J. Chem.* **1996**, 20, 175–185; d) F. Joó, Á. Kathó, *J. Mol. Catal.* **1997**, 116, 3–26; e) B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal.* **1997**, 116, 27–33.
- [48] a) E. Wiebus, B. Cornils, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 916–923; b) B. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH* **1995**, 25, 33–38.
- [49] E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570–575.
- [50] W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 850–853.
- [51] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2147–2149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2057–2059.
- [52] J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1610–1612.
- [53] a) I. Klement, H. Lütjens, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1605–1607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1454–1456; b) M.-A. Guillevic, A. M. Arif, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1685–1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1612–1615; c) J.-M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2438–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2346–2349.
- [54] a) T. A. Berger, *J. Chromatogr. A* **1997**, 785, 3–33; b) K. Albert, *J. Chromatogr. A* **1997**, 785, 65–83.
- [55] a) J. A. Field, *J. Chromatogr. A* **1997**, 785, 239–249; b) C. M. Wai, S. Wang, *J. Chromatogr. A* **1997**, 785, 369–389.
- [56] D. J. Darenbourg, N. W. Stafford, T. Katsurao, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 104, L1–L4, zit. Lit.
- [57] a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1519–1522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1452–1455; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* **1995**, 269, 1065–1069.
- [58] C. Y. Tsang, W. B. Street, *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 993–1000.
- [59] a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231–233; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259–272; c) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 344–355.
- [60] M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, 47, 493.
- [61] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 707–708.
- [62] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1996**, 1497–1498.
- [63] a) M. J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8277–8278; b) S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1628–1630.
- [64] M. Jobling, S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1287–1290.
- [65] a) J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, 10, 1350–1355; b) Y. Guo, A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4581–4585.
- [66] M. G. Hitzler, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* **1997**, 1667–1668.
- [67] a) S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4804–4813; b) J. A. Banister, P. D. Lee, M. Poliakoff, *Organometallics* **1995**, 14, 3876–3885.
- [68] a) R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **1991**, 69(51), 26–39; b) K. S. Jerome, E. J. Parsons, *Organometallics* **1993**, 12, 2991–2993.
- [69] a) Y. Chauvin, L. Müssmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941–2943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2698–2700; b) Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza, *J. Catal.* **1997**, 165, 275–278; c) C. J. Bowles, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1996**, 1625–1626; d) K. R. Seddon, *Kinet. Catal.* **1996**, 37, 693–697; e) K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 351–356.
- [70] a) E. Bayer, V. Schurig, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 484–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 493–494; b) E. Bayer, V. Schurig, *CHEMTECH* **1976**, 16, 212–214; c) E. Bayer, W. Schumann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 949–952.
- [71] D. E. Bergbreiter, *CHEMTECH* **1987**, 17, 686–690.
- [72] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 1002–1006.
- [73] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 1196–1201, zit. Lit.
- [74] a) Z. Jin, Y. Yan, H. Zuo, B. Fell, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 124–128; b) Z. Jin, X. Zheng, B. Fell, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 55–58; c) H. A. Mayer, P. Stöbel, *GIT Fachz. Lab.* **1997**, 820–821; d) P. Stöbel, H. A. Mayer, F. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 37–41.
- [75] a) T. Okano, M. Yamamoto, T. Noguchi, H. Konishi, J. Kiji, *Chem. Lett.* **1982**, 977–980; b) Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 231–233; c) T. C. Mitchell, K. Heesche-Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 43–53.
- [76] H. L. Greenwald, G. L. Brown, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 825–828.
- [77] a) C. Bolm, A. Gerlach, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 773–775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 741–743; b) H. Han, K. D. Janda, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1835–1837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1734–1736; c) H. Han, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7632–7633.
- [78] Die Idee der Multipolymerreaktion wurde bereits umgesetzt, kam aber seltener zum Einsatz. Beispiele aus der Peptidsynthese: a) G. Heusel, G. Bovermann, W. Göhring, G. Jung, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 681–682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 642–643; b) H. Frank, H. Hagenmaier, *Experientia* **1975**, 31, 131–133; andere Beispiele: c) B. J. Cohen, M. A. Kraus, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4165–4167; d) C. V. Pittman, L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1749–1754; e) J. P. Collman, K. M. Kosydar, M. Bressan, W. Lamanna, T. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2569–2579; f) D. E. Bergbreiter, R. Chandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 174–179; g) D. E. Bergbreiter, R. Chandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4792–4793; h) J. J. Parlow, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1395–1396; i) F. Svec, J. M. J. Frechet, *Science* **1996**, 273, 205–211.

- [79] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts—Syntheses—Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; b) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; c) H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576; d) N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 875–909.
- [80] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659–663.
- [81] a) A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482–5490; b) D. Seebach, R. E. Marti, T. Hintermann, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1710–1740; c) M. Bardají, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, *16*, 3489–3497; d) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526–1529.
- [82] L. H. Pignolet, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum, New York, **1983**.
- [83] A. D. Pomogailo, *Russ. Chem. Rev.* **1992**, *61*, 133–153.
- [84] a) J. A. Marqusee, K. A. Dill, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 434–444; b) J. G. Dorsey, K. A. Dill, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 331–346.
- [85] L. C. Sander, S. A. Wise in *Retention and Selectivity Studies in HPLC* (Hrsg.: R. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 337–369.
- [86] E. Lindner, M. Kemmler, T. Schneller, H. A. Mayer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5489–5495.
- [87] K. Albert, T. Lacker, M. Raitza, M. Pursch, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 809–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 778–780.
- [88] a) U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 237–253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 236–252; b) Z. C. Brzezinska, W. R. Cullen, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 744–749; c) Z. C. Brzezinska, W. R. Cullen, G. Strukul, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 750–754; d) U. Schubert, K. Rose, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *105*, 165–170; e) U. Schubert, K. Rose, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 291–294; f) U. Schubert, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1049–1058, zit. Lit.; g) P. Panster, *CLB Chem. Labor Biotech.* **1992**, *43*, 16–21.
- [89] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17–42.
- [90] a) *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes* (Hrsg.: L. C. Klein), Noyes Publications, New Jersey, **1988**; b) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, London, **1990**; c) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [91] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau in *Chemistry of Advanced Materials: An Overview* (Hrsg.: L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith), VCH, New York, **1998**, S. 389–448.
- [92] M. T. Reetz, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 943–954.
- [93] Bei Trocknung des Gels unter überkritischen Bedingungen bezeichnet man das entstehende Produkt als *Aerogel*; siehe: a) N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 22–45; b) M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 515–556.
- [94] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511–525.
- [95] a) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431–1442; b) R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524–1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420–1436.
- [96] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422–432.
- [97] a) E. Lindner, R. Schreiber, M. Kemmler, T. Schneller, H. A. Mayer, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 951–960; b) E. Lindner, A. Jäger, T. Schneller, H. A. Mayer, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 81–90.
- [98] Beispiele: a) E. Lindner, M. Kemmler, H. A. Mayer, P. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 348–361; b) M. Pursch, A. Jäger, T. Schneller, R. Brindle, K. Albert, E. Lindner, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1245–1249.
- [99] a) D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 656–663; b) E. Lindner, T. Schneller, H. A. Mayer, H. Bertagnolli, T. S. Ertel, W. Hörner, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1524–1537.
- [100] D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 656–663.
- [101] a) H. W. Oviatt, Jr., K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 943–950; b) E. Lindner, F. Auer, A. Baumann, P. Wegner, H. A. Mayer, H. Bertagnolli, U. Reinöhl, T. S. Ertel, A. Weber, *J. Mol. Catal. A*, eingereicht.
- [102] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700–6710.
- [103] K. M. Choi, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9052–9060.
- [104] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepaytre, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 793–795.
- [105] a) E. Lindner, A. Jäger, M. Kemmler, F. Auer, P. Wegner, H. A. Mayer, A. Benz, E. Plies, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 862–866; b) E. Lindner, A. Jäger, F. Auer, P. Wegner, H. A. Mayer, A. Benz, D. Adam, E. Plies, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 217–225.
- [106] Eine umfassende Übersicht über (Trialkoxysilyl)propyl-funktionalisierte Donorliganden findet man in Lit. [88a].
- [107] a) P. Panster, R. Michel, P. Kleinschmitt, U. Deschler (Degussa AG), DE-B 3311340, **1983** [*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 113729n]; b) W. Budar, Z. *Naturforsch. B* **1979**, *34*, 790–793; c) M. G. Voronkov, F. P. Kletsko, N. N. Vlasova, L. N. Gont, V. I. Kaigorodova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1977**, 1849–1851.
- [108] J. Y. Yang, I. M. El-Nahhal, G. E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *204*, 105–117.
- [109] U. Deschler, P. Panster, P. Kleinschmitt, S. Wolf, E. H. Tan (Degussa AG), DE-B 3427922, **1984** [*Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 187955w].
- [110] U. Schubert, C. Egger, K. Rose, C. Alt, *J. Mol. Catal.* **1989**, *55*, 330–339.
- [111] a) F. G. Young (Union Carbide), US-A 3987009, **1974** [*Chem. Abstr.* **1976**, *85*, 198882k]; b) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2675–2676; c) M. Capka, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1977**, *7*, 347–354.
- [112] E. Lindner, A. Baumann, P. Wegner, H. A. Mayer, U. Reinöhl, A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.
- [113] A. Adima, J. J. E. Moreau, M. W. C. Man, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2331–2333.
- [114] E. Lindner, W. Wielandt, A. Baumann, H. A. Mayer, U. Reinöhl, A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, im Druck.
- [115] S. Wieland, P. Panster in *Catalysis of Organic Reactions* (Hrsg.: M. G. Scaros, M. L. Prunier), Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 383–392.
- [116] J. Büchele, H. A. Mayer in *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, P. Schreier), Vieweg, Braunschweig, **1998**, S. 291–294.
- [117] E. Lindner, A. Enderle, A. Baumann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 235–237.
- [118] J. S. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407–447.
- [119] E. Lindner, R. Schreiber, T. Schneller, P. Wegner, H. A. Mayer, W. Göpel, C. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 514–525.
- [120] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4889–4893.
- [121] A. H. Fawcett, *Polymer Spectroscopy*, Wiley, Chichester, **1996**.
- [122] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehncke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1982**; b) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3. Aufl., Academic Press, San Diego, **1990**.
- [123] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 15–37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 45–66.
- [124] P. Stössel, W. Heins, H. A. Mayer, W. Hörner, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 229–236.
- [125] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, *Particle Beam Microanalysis*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 227.
- [126] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, Berlin, **1985**.
- [127] S. J. Gregg, K. S. W. King, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, **1991**.
- [128] a) H. Eckert, *Prog. NMR Spectrosc.* **1992**, *24*, 159–293; b) M. Mehring, *Principles of High-Resolution NMR in Solids*, Springer, Berlin, **1983**; c) C. A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, CRC Press, Guelph, ON, **1984**.
- [129] a) A.-R. Grimmer, B. Blümich in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 30 (Hrsg.: P. Diehl, E. Flück, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer, Berlin, **1994**, S. 1–62; b) F. Lauprêtre in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 30 (Hrsg.: P. Diehl, E. Flück, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer, Berlin, **1994**, S. 63–109.

- [130] G. Engelhardt, H. Koller in *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 31* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer, Berlin, **1994**, S. 1–29.
- [131] a) J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1031–1032; b) E. O. Stejskal, J. D. Memory, *High-Resolution NMR in the Solid State: Fundamentals of CP/MAS*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [132] B. Pfeiderer, K. Albert, E. Bayer, L. J. M. van de Veen, J. W. de Haan, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4189–4194.
- [133] D. L. Vanderhart, W. L. Earl, A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 361–401.
- [134] R. Voelkel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1525–1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1468–1483.
- [135] H. W. Spiess, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1321–1338.
- [136] F. A. Bovey, P. A. Mireau, *NMR of Polymers*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [137] a) J. Schmid-Betschinger, Dissertation, Universität Tübingen, **1989**; b) W. S. Veemann, E. M. Menger, W. Ritchey, E. de Boer, *Macromolecules* **1979**, *12*, 924–927; c) W. L. Earl, D. L. Vanderhart, *Macromolecules* **1979**, *12*, 762–767; d) M. J. Sullivan, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1606–1615.
- [138] a) J. Schaefer, E. O. Stejskal, *Macromolecules* **1977**, *10*, 384–405; b) J. L. Koenig, M. Andreis in *Solid State NMR of Polymers* (Hrsg.: L. J. Mathias), Plenum, New York, **1991**, S. 201.
- [139] a) K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*, Academic Press, London, **1994**; b) K. Schmidt-Rohr, J. Clauss, H. W. Spiess, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3273–3277.
- [140] E. Lindner, M. Kemmler, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2385–2390.
- [141] E. Lindner, A. Jäger, F. Auer, W. Wielandt, P. Wegner, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *129*, 91–95.
- [142] C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Lindner, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2762–2774.
- [143] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663–681.
- [144] T. Gullion, J. Schaefer, *Adv. Magn. Reson.* **1989**, *13*, 56–83.
- [145] J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 1–17.
- [146] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1998**.

Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 190–196.
- [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.