

Chromatographie

DOI: 10.1002/ange.200504568

Sphärische Partikel aus phenylenverbrücktem periodisch-mesoporösem Organosilica für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie**

Vivian Rebbin, Rainer Schmidt und Michael Fröba*

Seit der ersten Synthese geordneter mesoporöser Silica-Materialien im Jahre 1992^[1,2] wurden große Anstrengungen unternommen, um die Morphologie so zu verändern, dass man zu sphärischen Partikeln gelangte, die als stationäre Phasen in der Chromatographie eingesetzt werden können. Mesoporöse Materialien eröffnen mit ihren großen inneren Oberflächen, ihren schmalen Porendurchmesserverteilungen sowie ihrer Stabilität bei hohen und niedrigen pH-Werten neue Anwendungsmöglichkeiten in der Stofftrennung. Einige Arbeitsgruppen haben bereits Synthesestrategien für sphärische mesoporöse Silica-Materialien entwickelt,^[3–5] aber nur wenige Materialien hatten die für eine Anwendung in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) erforderliche Größe von 3–10 µm.^[6–13] In den meisten Fällen wurden reine Silica-Materialien durch nachträgliche Funktionalisierung in Umkehrphasen überführt. Nur zwei Gruppen setzten bisher reine sphärische Silica-Materialien in der Stofftrennung ein.^[8,12]

Die Einführung einer neuen Klasse organisch-anorganischer Hybridmaterialien, der periodisch-mesoporösen Organosilicas (PMOs), eröffnete 1999 eine neue Möglichkeit.^[14–16] Verschiedene organische funktionelle Gruppen konnten problemlos in reine mesoporöse Silica-Materialien integriert werden, ohne deren wichtige Eigenschaften wie hohe spezifische Oberflächen, schmale Porendurchmesserverteilungen oder die hohe Ordnung der Mesoporen zu beeinträchtigen.^[17] Vor kurzem sind auch Synthesewege für

sphärische periodisch-mesoporöse Organosilicas (sph-PMOs) beschrieben worden,^[18–21] allerdings hat sich bisher nur eine Arbeit mit der Anwendung in der Chromatographie beschäftigt. Hierfür wurde ein Material mit Ethylenbrücken eingesetzt, das vor Verwendung noch mit Octadecylketten belegt wurde, sodass eine leicht modifizierte Umkehrphase resultierte.^[19] Hier präsentieren wir nun die ersten Ergebnisse für phenylenverbrückte sphärische PMO-Materialien, die als stationäre Phasen in der HPLC zum Einsatz kamen. Dabei zeigt sich, dass diese Materialien die Eigenschaften einer Normal- und einer Umkehrphase in sich vereinigen.

Um die Eigenschaften der neuen sph-PMOs besser einordnen zu können, wurde eine Referenzsäule mit einem käuflichen Normalphasenmaterial gepackt und in den gleichen chromatographischen Trennungen untersucht. Das hierfür verwendete Nucleosil 50–10 weist laut Herstellerangaben mit einem Porendurchmesser von 5 nm und einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 µm ähnliche Eigenschaften auf wie das neuartige sph-PMO-Material. Die Materialien wurden mithilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie und Stickstoff-Physisorption vermessen, und die erhaltenen Ergebnisse wurden verglichen. Hierbei belegte ein Röntgenreflex die Ordnung der Poren im sph-PMO, wohingegen das Nucleosil 50–10 röntgenamorph war. Beide Materialien zeigen in Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Tabelle 1) die

Tabelle 1: Stickstoff-Physisorptionsdaten für das phenylenverbrückte sph-PMO-Material und Nucleosil 50–10.

	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porendurchmesser [nm]	Mikroporenvolumen [cm ³ g ⁻¹]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]
Nucleosil 50–10	356	8.1 ^[a]	0.00 ^[b]	0.80 ^[a]
sph-PMO	1180	5.4 ^[a]	0.03 ^[b]	1.12 ^[a]

[a] NLDFT. [b] t-Methode.

für mesoporöse Materialien charakteristischen Typ-IV-Isothermen.^[22] Hierbei stellte sich heraus, dass das Nucleosil 50–10 – abweichend von der Herstellerangabe – einen Porendurchmesser von 8.1 nm aufweist (siehe Hintergrundinformationen). Außerdem war die Porengrößenverteilung des PMO-Materials sehr schmal mit einem Maximum bei 5.4 nm, während für das Nucleosil eine breite, unsymmetrische Verteilung von 5–15 nm ermittelt wurde.

Die Partikelgrößenverteilung, die im Fall des PMO-Materials etwas breiter ist, zeigt für beide Materialien ein Maximum bei 10 µm (siehe Hintergrundinformationen). Mithilfe von ²⁹Si-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass ein Hybridmaterial vorliegt. Das Auftreten aller drei T-Signale (T": CSi(OSi)_n(OH)_{3-n}; n = 1–3) und das Fehlen von Q-Signalen (Q": Si(OSi)_n(OH)_{4-n}; n = 2–4) bestätigen, dass die Si-C-Bindungen während der Synthese und den Extraktionen nicht gespalten werden (siehe Hintergrundinformationen). Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen für beide Materialien definierte sphärische Partikel (Abbildung 1a und b); die Poren sind aufgrund der Teilchengröße in den TEM-Bildern nur im Randbereich der Partikel erkennbar (siehe Hintergrundinformationen).

[*] V. Rebbin, Prof. Dr. M. Fröba

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-993-4109
E-Mail: Michael.Fröba@anorg.chemie.uni-giessen.de

R. Schmidt

Institut für Organische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)

[**] Der Dank der Autoren gilt M. Jakubowski und S. Pötz für die Unterstützung bei den Synthesearbeiten, G. Koch, C. Gath und K. Peppler für die Aufnahme der TEM- und REM-Bilder, Dr. M. Bertmer (RWTH Aachen) für die ²H-NMR-Spektren und Prof. Dr. M. Hunger für die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren. Ein besonderer Dank geht an U. Weißgüttel (Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg) für das Sieben der Partikel und die Bestimmung der Partikelgrößen. Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Justus-Liebig-Universität und dem Fonds der Chemischen Industrie.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

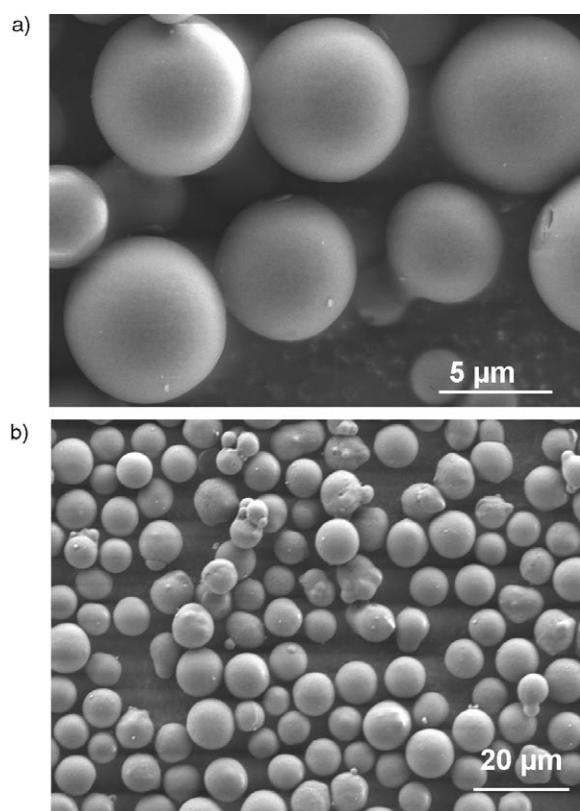


Abbildung 1. REM-Aufnahmen: a) sphärische Partikel aus phenylenverbrücktem PMO; b) sphärische Nucleosil-50-10-Partikel.

Die Oberflächenkonzentration an Silanolgruppen wurde mithilfe von ^2H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Während das phenylenverbrückte sph-PMO-Material nur 0.16 Silanolgruppen pro nm^2 (entspricht $0.26 \mu\text{mol m}^{-2}$) aufweist, ist der Wert für das Nucleosil 50-10 mit 4.82 Gruppen pro nm^2 (entspricht $8 \mu\text{mol m}^{-2}$; Angabe vom Hersteller) deutlich höher.

Alle chromatographischen Untersuchungen wurden zunächst mit dem Nucleosil 50-10 durchgeführt, das aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit (Vorhandensein von Oberflächensilanolgruppen) als Referenzmaterial verwendet wurde. Drei Testmischungen wurden ausgewählt: Mischung 1 enthielt die Arene Benzol, Naphthalin, Biphenyl und Phenanthren, die auch in den wenigen Arbeiten verwendet wurden, in denen man reine sphärische, mesoporöse Silicapräparat in der Chromatographie eingesetzt hatte. Die Strukturen und $\log K_{\text{OW}}$ -Konstanten zeigt Tabelle 2. Die Mischung 2 bestand aus dem Antioxidans 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT), dem Konservierungsstoff Sorbinsäure

und dem Süßstoff Aspartam (*L*-Aspartyl-*L*-phenylalaninmethylester). Diese Mischung wurde gewählt, da sich die $\log K_{\text{OW}}$ -Werte der Komponenten über einen großen Bereich erstrecken (Tabelle 3). Mischung 3 enthielt Cumarin, Vanillin

Tabelle 3: Strukturen und $\log K_{\text{OW}}$ -Daten der Verbindungen in Mischung 2.

	BHT	Sorbinsäure	Aspartam
Struktur			
$\log K_{\text{OW}}$	5.03	1.62	0.07

und Koffein. Die $\log K_{\text{OW}}$ -Werte ihrer Komponenten lagen dicht beieinander, sie waren aber deutlich niedriger als die Konstanten der Mischung 1 (Tabelle 4). Alle Peaks in den jeweiligen Chromatogrammen der Mischungen wurden anhand von Messungen für die Einzelsubstanzen zugeordnet.

Tabelle 4: Strukturen und $\log K_{\text{OW}}$ -Daten der Verbindungen in Mischung 3.

	Cumarin	Vanillin	Koffein
Struktur			
$\log K_{\text{OW}}$	1.51	1.05	0.16

Die Trennung der Arene aus Mischung 1 gestaltete sich mit dem Nucleosil 50-10 unproblematisch (Abbildung 2). Als Eluens diente *n*-Hexan mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL min^{-1} . Polarere Eluenten sowie höhere Fließgeschwindigkeiten führten zur Coelution der Substanzen. Für die Trennung der Arene auf dem PMO-Material musste die Fließgeschwindigkeit auf 2 mL min^{-1} *n*-Hexan erhöht werden. Die Retentionsreihenfolge blieb wie erwartet gleich (Abbildung 2). Die trotz der höheren Fließgeschwindigkeit langen Retentionszeiten sind auf die hohe spezifische Oberfläche sowie den geringeren Porendurchmesser des Materials zurückzuführen. Ähnliche Effekte wurden bereits von Bossière et al. für reine mesoporöse Silica-Materialien beschrieben.^[12] Die im Fall der sph-PMOs deutlich breiteren Peaks sind zum einen wahrscheinlich durch π - π -Wechselwirkungen der Analyten mit den Phenylengruppen in den Porenwänden bedingt, die zu einer stärkeren Retention führen, zum anderen aber auch durch die veränderte Elutionskraft des *n*-Hexans relativ zur Oberflächenpolarität. Zusätzlich wird ein

Tabelle 2: Strukturen und $\log K_{\text{OW}}$ -Daten der Arene in Mischung 1.

	Benzol	Naphthalin	Biphenyl	Phenanthren
Struktur				
$\log K_{\text{OW}}$	1.99	3.17	3.76	4.35

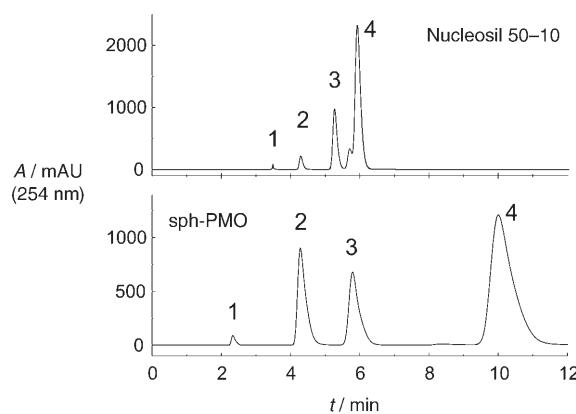


Abbildung 2. Chromatogramme der Mischung 1: Benzol (1), Naphthalin (2), Biphenyl (3) und Phenanthren (4). Die Trennung erfolgte in *n*-Hexan bei einem Fluss von 1 mL min^{-1} (Nucleosil 50–10) bzw. 2 mL min^{-1} (sph-PMO).

Auslaufen der Peaks beobachtet, wie es bei der Trennung auf der Nucleosil-50–10-Säule in diesem Ausmaß nicht auftritt. Die Gründe hierfür sind die höheren Retentionszeiten, Unterschiede in der Partikeldurchmesserverteilung (geringer Anteil von Partikeln der Größe $10\text{--}20 \mu\text{m}$ im PMO-Material) und der gemischte Retentionsmechanismus (Adsorption sowohl an den Silanol- als auch an den Phenylengruppen) in Kombination mit einem etwas zu unpolaren Eluens.

Trotz der breiteren Partikelgrößenverteilung ist die Bodenhöhe der sph-PMO-Säule um den Faktor 1.2 niedriger als diejenige der mit Nucleosil 50–10 gepackten Säule, was für eine höhere Trennleistung des Materials an sich spricht. Eine leichte Verschiebung der Retentionszeiten auf der PMO-Säule konnte während der ersten Experimente beobachtet werden, nach einigen wenigen Injektionen blieben die Retentionszeiten jedoch konstant. Die Trennung der einzelnen Peaks wurde dadurch nicht beeinflusst. In ähnlichen Experimenten mit sphärischem mesoporösem MSU-1-Silica konnten Bossière et al. hingegen keine Grundlinientrennung von Biphenyl und Phenanthren erzielen.^[12] Auch die Trennung von Naphthalin, Biphenyl und Phenanthren, die von Ma et al. auf nichtmodifiziertem Silica durchgeführt wurde, war nicht erfolgreich, da ein ungeeignetes Eluens gewählt wurde.^[8] Standardmäßig wird zur Trennung polykondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe eine RP18-Phase verwendet, die eine ausgezeichnete Trennung einer deutlich höheren Anzahl von Verbindungen zulässt. Da die Oberfläche von RP18 unpolär ist, kommen dabei meist stark polare Eluenten wie Methanol-Wasser-Gemische zum Einsatz. Da das neue PMO-Material hydrophober ist als Nucleosil 50–10, bietet es deutlich bessere Trenneigenschaften für polycyclische Kohlenwasserstoffe.

Schwieriger war die Trennung der Testmischung 2 (BHT, Sorbinsäure und Aspartam) in *tert*-Butylmethylether (TBME)/Methanol (1:1; v:v), da die Substanzen sich stark in ihrer Polarität unterscheiden (Abbildung 3). Die besten Ergebnisse wurden bei einem Fluss von 2 mL min^{-1} erzielt, wobei eine Grundlinientrennung von BHT und Sorbinsäure auf der Nucleosil-Säule nicht gelang. Unter denselben Bedingungen war es hingegen auf der PMO-Säule möglich, alle

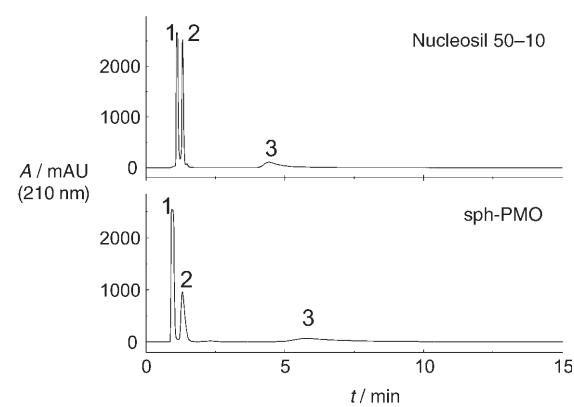


Abbildung 3. Chromatogramme der Mischung 2: BHT (1), Sorbinsäure (2) und Aspartam (3). Die Trennung erfolgte für beide Säulenmaterialien mit Methanol/TBME (50:50; v:v) bei einem Fluss von 2 mL min^{-1} .

drei Substanzen voneinander zu trennen. Die Auflösung bezüglich BHT und Sorbinsäure ist deutlich höher, allerdings ist das Auslaufen des Peaks für Aspartam stärker ausgeprägt, was seine Ursache wahrscheinlich in der höheren spezifischen Oberfläche des Materials hat. Mit einer Gradientenelution könnte dieses Problem umgangen werden. Ausgehend von den $\log K_{\text{OW}}$ -Daten entsprechen diese Ergebnisse unseren Erwartungen.

Die interessantesten Ergebnisse zeigte die Trennung von Cumarin, Vanillin und Koffein (Abbildung 4). Mit Dichlormethan/Methanol (98:2; v:v) und einem Eluensfluss von

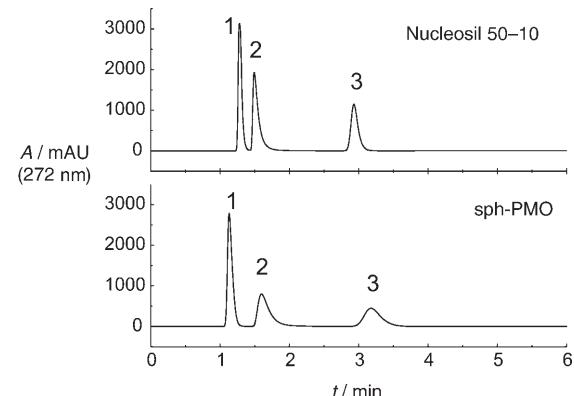


Abbildung 4. Chromatogramme der Mischung 3: Cumarin (1), Vanillin (2) und Koffein (3). Die Trennung erfolgte bei einem Fluss von 2 mL min^{-1} mit Dichlormethan/Methanol (98:2; v:v; für Nucleosil 50–10 bzw. 90:10; v:v; für sph-PMO).

2 mL min^{-1} konnten alle drei Substanzen auf der Nucleosil-50–10-Säule sauber getrennt werden. Die gleichen Bedingungen lieferten dagegen auf der PMO-Säule ein inakzeptables Ergebnis. Die Retentionszeiten waren zu lang (über 30 Minuten), die Peaks waren breit und liefen stark aus. Eine Erhöhung des Methanolanteils im Eluensgemisch auf 10% lieferte dagegen ein optimales Ergebnis. Dieser Effekt kann leicht mit der hohen Konzentration organischer Gruppen erklärt werden: Die Polarität ist durch die Phenylengruppen

in den Porenwänden herabgesetzt, was ein Eluens höherer Polarität erfordert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die sphärischen, periodisch-mesoporösen Organosilica-Materialien für den Einsatz in der HPLC gut geeignet sind. Das phenylenverbrückte Material zeigt interessante neue Trenneigenschaften. Im Unterschied zur Normalphase Nucleosil 50–10 trennt das PMO-Material alle drei Mischungen trotz stark unterschiedlicher Polaritäten der einzelnen Analyten sauber voneinander. Durch die Kombination von Silanolgruppen und organischen Brücken in der Netzwerkstruktur des sph-PMO-Materials werden die Eigenschaften einer Normal- und einer Umkehrphase in einem Material vereinigt. Ein nachträgliches Funktionalisieren mit unpolaren Gruppen auf der Oberfläche („grafting“; um aus einer Normal- eine Umkehrphase zu erzeugen), das die spezifische Oberfläche und den Porendurchmesser verringert, ist nun nicht mehr notwendig, und das Funktionalisieren der Silanolfunktionen („endcapping“) ermöglicht sogar die Herstellung ganz neuer Umkehrphasen. Da sph-PMOs mit unterschiedlichen verbrückenden organischen Gruppen synthetisiert werden können, gelingt es nun, die Oberflächeneigenschaften von stationären Phasen gezielt einzustellen. Zusätzlich eröffnen die hohe spezifische Oberfläche und die Stabilität der PMO-Materialien gegenüber extremen pH-Werten (unterhalb von 2 und über 8) neue interessante Perspektiven im Bereich der Stofftrennung.

Experimentelles

Methanol, *tert*-Butylmethylether, *n*-Hexan, Dichlormethan, Dioxan, Tetrachlormethan und Benzol (alle HPLC-Qualität) sowie Deuteriumoxid (> 99.9 %) wurden von Merck bezogen. Methanol wurde vor dem Gebrauch destilliert und über Aktivkohle filtriert. TBME wurde über Kaliumhydroxid destilliert und über Kieselgel filtriert. Das *n*-Hexan wurde destilliert und über Aluminiumoxid filtriert. Alle Lösungsmittel wurden anschließend über eine Sinterplatte mit dem Porendurchmesser von 1 µm filtriert, um Staubpartikel zu entfernen. Dioxan und Tetrachlormethan wurden direkt eingesetzt. Sorbinsäure (> 99 %), 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (> 99 %), Aspartam (> 99 %), Cumarin (> 99 %), Vanillin (> 99 %) und Koffein (> 99 %) sowie Naphthalin (> 90 %), Biphenyl (> 90 %) und Phenanthren (> 90 %) wurden bei Sigma-Aldrich, Nucleosil 50–10 (Porendurchmesser 5 nm; Partikeldurchmesser 10 µm) bei Macherey-Nagel gekauft.

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden mit einer Quantachrome-Autosorb-6-Apparatur bei 77 K gemessen. Alle Proben wurden vor der Messung 24 Stunden bei 100 °C im Vakuum erhitzt. Die spezifische Oberfläche wurde mithilfe der BET-Theorie berechnet. Die Bestimmung des Porendurchmessers erfolgte durch Auswertung des Adsorptionsastes der Stickstoffisothermen mithilfe der nichtlokalisierten Dichtefunktionaltheorie (NLDFT). Das Mikroporenvolumen und das Gesamtporenvolumen wurden mit der t-Methode bestimmt. Transmissionselektronenmikroskopie-Bilder wurden mit einem Philips-CM30ST-Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 300 keV aufgenommen. Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen wurden mit einem HREM EDX Leo Gemini 982 durchgeführt. Die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-MSL-400-Spektrometer aufgenommen (Probenrotation mit 3.5 kHz, $\pi/2$ -Pulsweite: 6 ms, 1500 Scans in 300-s-Abständen). Um die prozentualen Anteile der einzelnen T-Signale zu erhalten, wurde ohne Kreuzpolarisation gemessen. Die ²H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-DBX-200-Spektrometer bei 30.7 MHz nach dem Austausch der Silanolprotonen gegen Deuteronen mit

Deuteriumoxid aufgenommen. Als Standard wurde Natrium-3-trimethylsilyl-[D₄]propionat verwendet. Die Partikelgröße wurde mit einem Beckmann Coulter Counter LS13320 bestimmt.

Beide Materialien wurden in Dioxan/Tetrachlormethan (1:1; v:v) suspendiert und anschließend unter einem Maximaldruck von 400 bar in eine Edelstahlsäule gefüllt (Innendurchmesser: 4 mm, Länge: 250 mm). Gemessen wurde an einer HPLC-Anlage bestehend aus der P680-Dionex-Niederdruckpumpe und einem Dionex-UVD-170U-Detektor mit variabler Wellenlänge. Die Injektion erfolgte über ein Rheodyne-7125-Injektionsventil mit einer 20-µL-Probenschleife. Die optimale Wellenlänge wurde vor jedem Experiment UV/Vis-spektrometrisch ermittelt.

Die phenylenverbrückten PMOs wurden wie folgt synthetisiert: Pluronic P123 (0.017 mol) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) (0.044 mol) wurden in einer Mischung aus Salzsäure (1.95 mol), Ethanol (14.14 mol) und Wasser (163 mol) vollständig gelöst. Dann wurde 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) zugegeben, die Mischung wurde 30 Minuten gerührt und anschließend hydrothermal behandelt (5 h/80 °C; 12 h/130 °C). Der entstandene Feststoff wurde mit Ethanol gewaschen, und die strukturdirigierenden Agentien wurden durch eine Extraktion entfernt (Ethanol/HCl 97:3; v:v).^[20]

Eingegangen am 22. Dezember 2005,
veränderte Fassung am 29. März 2006
Online veröffentlicht am 6. Juli 2006

Stichwörter: Flüssigkeitschromatographie · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Partikel · Periodisch-mesoporöse Organosilicas

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higginsand, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1083.
- [3] K. Schumacher, M. Grün, K. K. Unger, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 201.
- [4] K. Kosuge, T. Murakami, N. Kikukawa, M. Takemori, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3184.
- [5] C. Bossière, A. Labot, E. Prouzet, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1937.
- [6] F. Großmann, V. Ehwald, C. du Fresne von Hohenesche, K. K. Unger, *J. Chromatogr. A* **2001**, 910, 223.
- [7] J. Zhao, F. Gao, Y. Fu, W. Jin, P. Yang, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 752.
- [8] Y. Ma, Q. Li, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloids Surf. A* **2003**, 229, 1.
- [9] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez, J.-L. Guth, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1303.
- [10] T. Martin, A. Galarneau, F. DiRenzo, D. Brunel, F. Fajula, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1725.
- [11] K. W. Gallis, J. T. Araujo, K. J. Duff, J. G. Moore, C. C. Landry, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1452.
- [12] C. Bossière, M. Kümmel, M. Persin, A. Larbot, E. Prouzet, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 129.
- [13] C. Thoelen, J. Paul, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 4819.
- [14] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.
- [15] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3302.
- [16] C. Y. Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539.

- [17] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [18] V. Rebbin, M. Jakubowski, S. Pötz, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 99.
- [19] D.-J. Kim, J.-S. Chung, W.-S. Ahn, G.-W. Kang, W.-J. Cheong, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 422.
- [20] V. Rebbin, M. Jakubowski, S. Pötz, M. Fröba, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 88.
- [22] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578.