

# Molekulare Anordnungen als Template: ein neuer Ansatz zur Synthese mesoporöser Materialien

Von Peter Behrens\* und Galen D. Stucky

Physiker haben in den letzten zehn Jahren in den mesoskopischen Systemen eine neue Welt entdeckt, in der klassische und quantenmechanische Modelle zusammentreffen. In dieser mesoskopischen Welt ist der Elektronentransport ein kohärenter Prozeß, und jede Veränderung in der Phase führt zu einer makroskopischen Veränderung der Leitfähigkeit. Entsprechend bewirken kleine Änderungen der atomaren Struktur oder äußerer elektromagnetischer Felder große Veränderungen bei den Absorptionskanten, in der Polarisation, der optischen Transparenz und den nichtlinearen Eigenschaften. Mit elektro-optischen Verbindungen mesoskopischer Dimension ließen sich beispielsweise die Verarbeitungszeiten in optischen Computern verkürzen und unsere Möglichkeiten zur Manipulation und Speicherung visueller Informationen verbessern.

Physiker und Ingenieure haben ihren Zugang zur mesoskopischen Welt<sup>[1]</sup> in der Molekularstrahlepitaxie gefunden, mit der auf zweidimensionalen Substraten epitaktisch aufwachsende, ultradünne (Mono-)Schichten aus Halbleitermaterialien erzeugt werden. Quantendrähte, in denen die Ladungsträger und die elektronischen Wellenfunktionen nur einen Freiheitsgrad besitzen, können durch Molekularstrahlepitaxie in Form gewellter Quantenschichten oder durch laterale Strukturierung erzeugt werden; bei Drahtdurchmessern unterhalb von 100 Å stellt dies aber noch eine Herausforderung dar.

Basierend auf der Erkenntnis, daß letztendlich alle Materialien und lebenden Organismen ihren Ursprung in einer Ansammlung von wenigen Atomen oder Molekülen haben, ist das Interesse der Chemiker an der mesoskopischen Welt ähnlich intensiv wie das der Physiker und Ingenieure. Sei es der Anfang des Lebens, ein Kristallisationsvorgang oder die natürliche Bildung eines komplizierten biologischen Nanocomposites, z.B. einer Muschelschale: die Eigenschaften der ausgedehnten Struktur wie Form, Farbe, mechanische Belastbarkeit oder Leitfähigkeit sind bereits frühzeitig festgelegt, nämlich dann, wenn der kritische Übergang von der Ansammlung einiger weniger Moleküle oder Atome zu einer mesoskopischen Anordnung erfolgt. Es ist dieser Übergang, bei dem die makroskopischen kollektiven Eigenschaften definiert und erzeugt werden.

Es gibt zwei Zugänge, die Chemiker bei der mikro- und mesoskopischen Manipulation von Atomen und Molekülen bisher am meisten genutzt haben. Der erste ist die Herstellung atomarer Anordnungen in Mikroclustern, bei der erhebliche Fortschritte erzielt wurden. Hierzu gehören sowohl die Synthese kleiner „Metallstückchen“<sup>[2a]</sup> in Ionen wie  $[\text{HNi}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{5-}$ <sup>[2b]</sup> und  $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{126}]^{6+}$ <sup>[2c]</sup>, die durch einen „Überzug“ aus Liganden geschützt und solubilisiert werden, als auch die Nutzung der Konkurrenz zwischen Clusterwachstum und Oberflächenabsättigung (die das Clu-

sterwachstum beendet) bei der Herstellung von Halbleiterclustern<sup>[3]</sup>. Ein Nachteil dieser Verfahren besteht in der Schwierigkeit, die so hergestellten Cluster in dreidimensionalen, supramolekularen Gittern anzugeordnen.

Im zweiten Ansatz werden zweidimensionale Oberflächen und dreidimensionale poröse Medien zur molekularen Erkennung und als Schablonen verwendet. Das Wachstum von Schichtstrukturen aus Lösungen, das eine periodische Anordnung von Atomen oder Molekülen in einer Ebene und damit in einer Dimension (senkrecht zu den epitaktisch gewachsenen Schichten) eine räumliche Eingrenzung ergibt, wurde von den Arbeitsgruppen von Mallouk, Marks und Katz für enantioselektive Anwendungen und Anwendungen im Bereich der nichtlinearen Optik entwickelt<sup>[4]</sup>. Die Abstände zwischen den Schichten betragen in diesen Verbindungen meist weniger als 20 Å.

Mikroporöse Phasen mit dreidimensionalen Gerüstnetzwerken und wohldefinierten Porenstrukturen und -durchmessern lassen sich heute durch die Verwendung von Molekülen oder von hydratisierten Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen als Template synthetisieren. Die erzielten Porenweiten von 3–13 Å entsprechen im allgemeinen den Abmessungen der Template. Chronologisch hat sich die Synthesechemie dieser mikroporösen Phasen von den Zeolithen, die kristalline, aluminosilikatische Gerüststrukturen aufweisen, zu rein silicatischen und kürzlich zu Verbindungen mit ähnlichen Gerüststrukturen, aber veränderten Zusammensetzungen hin entwickelt (Ersatz von Al und/oder Si durch Elemente wie Be, B, Ga, Ge, Zn und P). Die aluminosilikatischen und silicatischen mikroporösen Festkörper haben wichtige Anwendungen als Ionenaustauscher (man denke an den Einsatz von Zeolith A als Wasserenthärter in Waschmitteln), als Trocknungsmittel, in Sorptionsverfahren (z.B. zur Gastrennung und -reinigung) und in der Katalyse gefunden. Insbesondere bei den letzten beiden Anwendungen spielen die durch das poröse Gerüst hervorgerufenen geometrischen Beschränkungen eine bedeutende Rolle – für die Unterscheidung von Molekülen unterschiedlicher Größe (Ausschluß von der intraporösen Sorption aufgrund der Größe) bzw. für die Kontrolle über die Edukte, Übergangszustände und Produkte des katalytischen Prozesses („formselektive Katalyse“)<sup>[5]</sup>.

In den letzten fünf Jahren wurden neuartige Anwendungen der genau definierten Hohlraumstruktur von mikroporösen Feststoffen ins Auge gefaßt. In einem Ansatz zur „supramolekularen Architektur“<sup>[6]</sup> und zur „Einschlußchemie im Nanomaßstab“<sup>[7]</sup>, der nicht auf molekularen Anordnungen, sondern auf ausgedehnten Festkörperstrukturen beruht, dienen sie als vielseitiges Wirtmedium zur Gestaltung und Erhaltung von Quantenpunkt- und -drahtmikrostrukturen<sup>[8]</sup>, organischen Molekülen und Polymeren<sup>[9]</sup>, Carbonylmetallverbindungen und metallorganischen Molekülen<sup>[8d, 10]</sup>, Redoxsystemen und Elektronentransportketten<sup>[11]</sup> sowie als Reaktionskessel mit Nanometerdimensionen<sup>[12a]</sup>. Diese Art von Wirt-Gast-Chemie führt zu synthetischen Nanocomposit-Materialien, die als „expandierte“ Metalle und Halbleiter, stabilisierte Anordnungen von aus-

[\*] Dr. P. Behrens  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 55 60, W-7750 Konstanz  
Telefax: Int. +7531/88-3898

Prof. Dr. G. D. Stucky  
University of California, Santa Barbara, CA (USA)

gerichteten Molekülen oder räumlich organisierte Redoxsysteme beschrieben werden können und für die Anwendungen in opto-elektronischen Vorrichtungen<sup>[8a, 8b]</sup>, in der nicht-linearen Optik<sup>[9a, 9b]</sup>, der Speicherung optischer Daten und der Bildverarbeitung<sup>[8a]</sup> (zum Beispiel durch spektrales Lochbrennen<sup>[9c]</sup>) sowie in der Nachahmung von Enzymfunktionen<sup>[11, 12b]</sup> denkbar sind.

Das Interesse an der Ausweitung der Verfahren zur Synthese und der Anwendungsmöglichkeiten von mikroporösen Molekularsieben auf den mesoskopischen Bereich wurde in letzter Zeit immer größer. Typische Anwendungen von mesoskopischen, zeolithartigen Strukturen finden sich im Bereich der Trennverfahren (z.B. bei der Proteintrennung und der selektiven Absorption von großen organischen Molekülen aus Abwässern) und in der Katalyse (z.B. bei der Aufarbeitung von Ölsäuren und hochsiedenden Rückständen des Rohöls zu wertvollen, niedrigsiedenden Produkten). Weitere Ziele sind die räumliche Organisation von molekularen Anordnungen und Polymeren für Anwendungen in der Elektronik und der Optik.

Trotz zahlreicher Versuche, die Kristallinität und die wohldefinierte Porenstruktur der Zeolithe auch im mesoporösen Bereich zu verwirklichen, war die direkte Synthese dreidimensionaler mesoporöser Materialien<sup>[13]</sup> mit Käfigen und Kanälen, deren Zugangsöffnungen größer als 13 Å sind, bisher erfolglos. Andere Wege zu mesoporösen Festkörpern wie das „pillaring“ von Schichtverbindungen wurden intensiv untersucht<sup>[14–16]</sup>. Zwar konnte in einigen Systemen Mesoporosität beobachtet werden, die Porenweitenverteilung war aber breiter als die herkömmlicher Zeolithe.

Üblicherweise werden Zeolithe durch Hydrothermalbehandlung von Alumosilicatgelen oder -lösungen hergestellt, die Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen, organische Ionen (z.B. Tetraalkylammonium-Ionen) oder Moleküle (z.B. Amine) enthalten. Erste Fortschritte im Hinblick auf größere Porenweiten wurden durch Veränderungen in der Gelzusammensetzung erreicht. Dies führte zur Entdeckung des Alumophosphats VPI-5<sup>[17]</sup> mit einer eindimensionalen Kanalstruktur bei Kanaldurchmessern von ca. 13 Å und des Gallophosphats Cloverit<sup>[18]</sup>, dessen Struktur Käfige mit einem Durchmesser von etwa 30 Å aufweist. Obwohl die Zugangsöffnungen in ihrer größten Ausdehnung eine Weite von ca. 13 Å haben, ist ihr effektiver kinetischer Durchmesser aufgrund der „Kleeblatt“-Gestalt des Fensters aber wesentlich kleiner.

Die Ionen und Moleküle, die im Gel vorhanden sind, wirken bei der Kristallisation des Gels als Template, d.h. sie induzieren die Bildung einer bestimmten Zeolithstruktur und werden dabei meist in den Hohlräumen des kristallisierenden Festkörpers eingeschlossen. Auch heute versteht man diesen Templateffekt noch nicht vollständig. Man nimmt einerseits an, daß die Ionen die Chemie des kristallisierenden Gels verändern. Andererseits wurde einigen organischen Templayern auch nur eine Rolle als „Lückenfüller“ zugesprochen, d.h. daß sie allein durch ihre Gegenwart die Kristallisation thermodynamisch stabilerer, dichterer Phasen verhindern. Ein Weg zu Zeolithen mit größeren Porenweiten ist natürlich der Einsatz großer organischer Templaymoleküle, der zu großen Hohlräumen führen sollte, und selbstverständlich wurde dieser Ansatz in vielen Zeolith-Syntheselabotorien verfolgt. Trotzdem konnte lange Zeit kein mesoporöser Festkörper definitiv nachgewiesen werden.

Kürzlich haben Forscher der Mobil Oil Company<sup>[19, 20]</sup> ein neues Konzept in die Synthese poröser Materialien eingeführt, das endlich zur ersten direkten Synthese mesoporöser Strukturen geführt hat. Das Templat ist hier nicht mehr ein einzelnes, solvatisiertes organisches Molekül oder Metall-Ion, sondern eine durch Selbstorganisation entstandene, regelmäßige Anordnung von Molekülen. Solche Template ergeben mesoporöse Zeolithe mit einstellbaren Porenweiten zwischen 16 und > 100 Å, die den interessantesten Bereich der Mesoporosität überdecken. Diese MCM-41 genannten Verbindungen (MCM ist die Abkürzung für Mobil's Composition of Matter) weisen hexagonal angeordnete, parallele Kanäle auf, die im Transmissionselektronenmikroskop einer direkten Beobachtung zugänglich sind (siehe Abbildungen in Lit.<sup>[20]</sup>). Die Anordnung der Poren ist sehr regelmäßig, und die durch Absorptionsmessungen bestimmte Porenweitenverteilung ist ähnlich schmal wie die herkömmlicher Zeolithe<sup>[19, 20b]</sup>. Ein Strukturmodell einer MCM-41-Phase zeigt Abbildung 1.

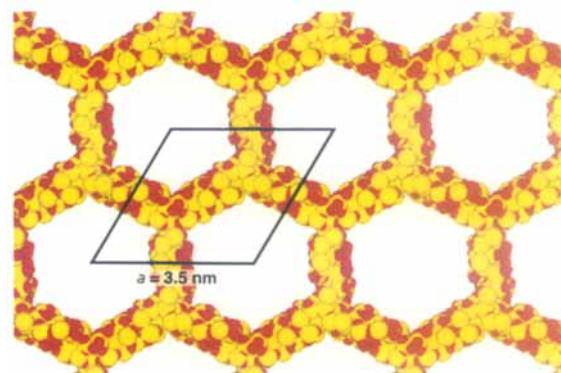


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur einer MCM-41-Phase (Porenabstand ca. 35 Å) mit amorphen Wänden und sechseckigen Poren.

Kresge et al.<sup>[20a]</sup> und Beck et al.<sup>[20b]</sup> schlagen vor, daß ihre Synthese von mesoporösen Materialien auf der Templatierung durch flüssigkristalline Anordnungen beruht. Die von ihnen verwendeten Template sind quartäre Ammonium-Ionen  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ , die auch als Benetzungsmittel in Waschmitteln eingesetzt werden. Wie man weiß, bilden solche Ionen in wässrigen Lösungen Micellen (Abb. 2). Ähnlich wie im kürzlich für die Kristallisation mikroporöser Zeolithe vorgeschlagenen „can-and-cement“-Modell<sup>[21]</sup> wird eine geordnete Anordnung der Templatmoleküle im Synthesegel angenommen; während der Kristallisation wandelt sich dann die zwischen den Templatansammlungen befindliche Silicat- oder Alumosilicatlösung in die „Wandungen“ des porösen Festkörpers um. In aus Benetzungsmitteln und Wasser zusammengesetzten Flüssigkristallen wurden mehrere Ordnungstypen gefunden, unter anderem lamellare, hexagonale und kubische Phasen<sup>[22]</sup>. Die MCM-41-Materialien mit ihrer hexagonalen Anordnung von Mesoporen entstehen demgemäß bei der Templatierung durch eine hexagonale flüssigkristalline Phase. Daß auch Kristallisationsprodukte mit kubischer Symmetrie und solche mit Schichtstruktur gefunden wurden<sup>[20, 23]</sup>, die wahrscheinlich in Gegenwart lamellarer bzw. kubischer flüssigkristalliner Phasen gebildet werden, stärkt das Modell der „Flüssigkristall-Templatisierung“. Ebenfalls in Einklang mit dem vorgeschlagenen Tem-

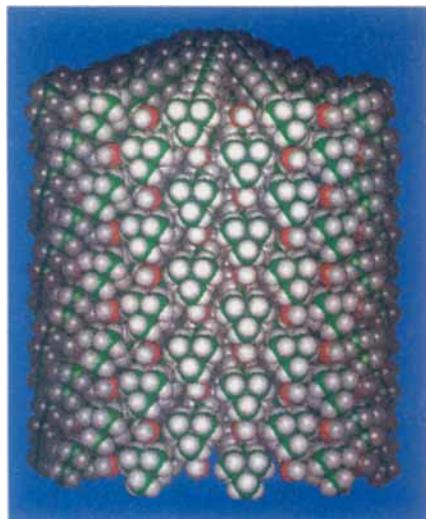


Abb. 2. Schematische Darstellung der äußeren Oberfläche einer zylindrischen Micelle. Die Enden des Micellenzylinders sind wahrscheinlich halbkugelig.

platisierungsmechanismus beeinflußt die Länge  $n$  der Alkylketten die Porenweite des gebildeten MCM-41-Materials. Für  $n = 12, 14$  und  $16$  ergeben sich beispielsweise Poredurchmesser von  $30, 34$  bzw.  $38 \text{ \AA}$ <sup>[19, 20]</sup>. Eine weitere Möglichkeit, die Porenweite zu beeinflussen, besteht in der Zugabe von „Hilfs“-templaten („Expandern“) wie Mesitylen<sup>[19, 20]</sup>. Solche Substanzen können sich in der hydrophoben Zone der Micellen lösen. Die dadurch ausgelöste Vergrößerung der Micellen lässt auch die Porenweite ansteigen. Diese Templatchemie ermöglicht somit ein regelrechtes „Maßschneidern“ von mesoporösen Feststoffen.

Untersuchungen zur Kristallisation mikroporöser, zeolithartiger Verbindungen haben gezeigt, daß die „besten“ – also die am stärksten strukturdirigierenden – Template steife organische Moleküle mit einem oder mehreren Ringsystemen sind. Zieht man demgegenüber die potentielle Flexibilität von micellaren Anordnungen in Betracht, so ist zu erwarten, daß die strukturelle Ordnung in den Wandungen der neuen porösen Festkörper geringer ist als bei den herkömmlichen Zeolithen. Die atomare Struktur der Wände der Mesoporen ist nun aber von besonderem Interesse, und zwar sowohl im Hinblick auf das Verständnis des Synthesemechanismus als auch für die Nutzung der mesoporösen Materialien als strukturdirigierende Schablonen für die geordnete Ansammlung von atomaren und molekularen Nanophasen<sup>[23]</sup>.

Elektronenbeugungsaufnahmen mit gegenüber dem Elektronenstrahl gekippten Kanälen und Röntgenbeugungsmessungen bei Mobil und an der University of California in Santa Barbara (UCSB) zeigen, daß entlang der Kanalwände keine Fernordnung vorliegt: es treten nur ( $hk0$ )-Reflexe des hexagonalen MCM-41-Materials auf, und MCM-41-Materialien mit Porenweiten größer als  $30 \text{ \AA}$  liefern keine Reflexe bei Beugungswinkeln oberhalb von ca.  $6^\circ 2\theta$  ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung). Die beste Anpassung an die gemessenen MCM-41-Röntgenbeugungsdaten gelingt mit einem Modell, in dem die Wände kontinuierlich mit streuender Masse ausgefüllt sind, also keine Fernordnung aufweisen. Im Falle der hexagonalen mesoporösen Phase deuten die Ergebnisse darauf hin, daß die Kanäle sechseckig (und nicht zylindrisch) sind und daß die Wanddicke  $8 \pm 1.0 \text{ \AA}$  beträgt. Die Wanddicke

scheint bis zu Porengrößen von etwa  $100 \text{ \AA}$  nahezu konstant zu sein. Das in Abbildung 1 gezeigte Modell der Struktur einer MCM-41-Phase mit einem Porenabstand von  $35 \text{ \AA}$  beruht auf diesen Ergebnissen. Festkörper-NMR-Untersuchungen bestätigen die Unordnung in den Porenwänden. Die Konzentration an Hydroxygruppen und die chemische Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals hängen stark von der Vorgehensweise ab, die zur Entfernung des Templaats gewählt wird. Calciniert man bei  $550^\circ\text{C}$ , so findet man nur eine Sorte von Hydroxygruppen mit einer Konzentration von etwa  $1 \text{ OH}$  auf  $10 \text{ Si-Atome}$ . Diese Hydroxygruppen können leicht mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (Mobil und UCSB) und anderen metallorganischen Verbindungen, z.B.  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  (UCSB), funktionalisiert werden.

Bemerkenswert ist die Temperaturstabilität der Poren. Reflexe ( $hk0$ ) mit höheren Indizierungen als (100), die, wie Berechnungen zur Röntgenbeugung zeigen, von der Porenform abhängen, verschwinden beim Aufheizen auf  $800–900^\circ\text{C}$ ; der (100)-Reflex aber, der das regelmäßige Auftreten von Poren anzeigen, wird sogar von Proben erhalten, die auf  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt wurden. Neutronenbeugungsuntersuchungen bei kleinem Beugungswinkel und mit großen Wellenlängen am National Institute of Science and Technology haben die Fernordnung bezüglich der Anordnung der Poren, wie sie aus Elektronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen folgte, bestätigt. Sie sollten, zusammen mit der Lösungs-NMR-Spektroskopie, bei der weiteren Aufklärung des Templatplatisierungsmechanismus besonders hilfreich sein.

Bein und Wu von der Purdue University haben mittlerweile über die erfolgreiche Polymerisation von Anilin- und Thiophenderivaten im Inneren der von MCM-41-Proben mit einem hexagonalen Porenabstand von  $35 \text{ \AA}$  berichtet<sup>[24]</sup>. Solche gekapselten Polymere stellen einen bedeutenden Schritt in Richtung auf die Synthese ausgerichteter molekularer Drähte dar (Lit.<sup>[19d]</sup>).

Es gibt kaum Zweifel, daß diese neuen mesoporösen Stoffe hervorragende Trägermaterialien mit großer Oberfläche sind. Noch wichtiger ist vielleicht, daß sie neue Wege für die Synthese von Nanocomposites auf der Basis von hexagonalen und kubischen mesoporösen Phasen aufzeigen und daß sie, betrachtet man die große Zahl unterschiedlicher geordneter Molekülansammlungen, zur Synthese weiterer mesoporöser Stoffe mit anderen Zusammensetzungen und Strukturen anregen. Insbesondere zeigen sie auch faszinierende Zugänge zum Verständnis der Biomineralisation und der Biogenese auf, wo die Natur geordnete Molekülansammlungen sehr effektiv zur Templatplatisierung anorganischer Phasen nutzt. Dies hat natürlich auch Konsequenzen für die Nutzung biomimetischer Syntheseverfahren. In jedem Fall haben die Forscher der Mobil Oil Company der Wissenschaftlergemeinschaft ein neues Gebiet der Festkörperchemie und der Materialwissenschaften erschlossen.

- [1] K. Ploog, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 611–639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 593–621; B. A. Joyce, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1124–1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 1098–1103; *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 270–275; M. Sundaram, S. A. Chalmers, P. F. Hopkins, A. C. Gossard, *Science* **1991**, *254*, 1326–1335.
- [2] a) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727; b) A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697; c) G. Schmid, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2321–2329.
- [3] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 897; L. T. Cheng, N. Herron,

- Y. Wang, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 3417; H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41–53.
- [4] a) G. Cao, M. E. Garcia, M. Alcalá, L. F. Burgess, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7574–7575; b) D. S. Allan, F. Kubota, T. J. Marks, T. J. Zhang, W. P. Lin, G. K. Wong, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, *1560*, 362–369; c) H. E. Katz, M. L. Schilling, S. Ungashe, T. M. Putvinski, C. E. Chidsey in [6], S. 24–32.
- [5] Diese klassischen Aspekte der Eigenschaften und Anwendungen von mikroporösen Festkörpern wurden kürzlich zusammengefaßt: *Introduction to Zeolites Science and Practice* (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58).
- [6] *Supramolecular Architecture* (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 499).
- [7] G. D. Stucky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 99–178.
- [8] a) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 359–376; *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 69–86; b) G. D. Stucky, J. E. MacDougall, *Science* **1990**, *247*, 669; c) G. D. Stucky, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *206*, 507; d) T. Bein in [6], S. 274–293.
- [9] a) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 609; b) L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, *Zeolites* **1992**, *12*, 658; c) R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrl, M. Ehrl, C. Bräuchle in *Zeolite Chemistry and Catalysis* (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 73), S. 199–206; C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 431–435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 426–429; d) T. Bein, P. Enzel, F. Beuneu, L. Zuppiroli, *ACS Adv. Chem. Ser.* **1990**, *226*, 433.
- [10] G. A. Ozin, S. Özkar, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 11–22.
- [11] Y. I. Kim, R. L. Riley, E. H. Yonemoto, D. Rong, T. E. Mallouk in [6], S. 333.
- [12] a) N. Herron in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 90; b) *CHEMTECH* **1989**, 542.
- [13] Gemäß der IUPAC-Definition haben Mesoporen Durchmesser zwischen 20 und 500 Å: D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578.
- [14] Der Stand der Entwicklung mesoporöser Feststoffe vor der Einführung der hier beschriebenen mesoporösen Zeolithe wurde kürzlich auf einem NATO Advanced Study Institute Symposium diskutiert (Sintra, Portugal, April 1992); die Fortschrittsberichte dieser Konferenz werden demnächst erscheinen: *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids* (Hrsg.: M. Hudson, C. A. C. Sequeira), Kluver, Dordrecht.
- [15] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127–132.
- [16] a) T. J. Pinnavaia, *Science* **1983**, *220*, 365; b) D. E. W. Vaughan, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *368*, 309; c) A. Clearfield, A. Kuchenmeister in [6], S. 128.
- [17] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- [18] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [19] J. S. Beck (Mobil Oil Company), US-A 5057296, **1991**; C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli (Mobil Oil Company), US-A 5098684, **1992**; US-A 5102643, **1992**; J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli (Mobil Oil Company), US-A 5108725, **1992**.
- [20] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullum, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [21] G. O. Brunner, *Zeolites* **1992**, *12*, 428.
- [22] G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.* **1980**, *57*, 1.
- [23] A. Monnier, E. Ramlí, D. Margolese, Q. Huo, S. Tomikaya, C. Glinka, J. J. Rush, J. Nicol, P. Petroff, G. D. Stucky, vorgestellt auf dem Int. Zeolite Symp., Montreal, Canada, Juli 1992. – Die Arbeiten von G. D. S. werden vom Office of Naval Research, dem National Science and Technology Center for Quantized Electronic Structures (QUEST) und dem Materials Research Laboratory an der University of California, Santa Barbara gefördert. Die Autoren danken den Gruppen von Dave Olson und Charlie Kresge an den Mobil Research Laboratories in Princeton und Paulsboro, New Jersey, für ihre Unterstützung und ihre Kommentare.
- [24] T. Bein, C. G. Wu, vorgestellt auf dem Treffen der Materials Research Society, Boston, November 1992; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, im Druck.

... meine  
**ANGEWANDTE**  
**CHEMIE**  
gehört <sup>zu</sup> mir !

Adelheid T., Dr., Syntheschemikerin,  
und ihr Weltbild der Chemie,  
so persönlich wie ihr Exemplar der  
**ANGEWANDTEN**

Bestellen auch Sie gleich Ihr  
persönliches Abonnement der **Angewandten**!  
Anruf beim VCH-Leserservice genügt:  
0 62 01/ 606-199 (Fax -117).