

ter Bildung auch von nichtnatürlichen Basenpaaren ermöglichen. Zur Bestimmung der Paarungsmodi bedarf es weiterer Untersuchungen, beispielsweise mit der ausschließlich Watson-Crick-paarungsfähigen Base 7-Carbaadenin. Darüber hinaus sind Strukturuntersuchungen zur Konformation mit mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie geplant.

Eingegangen am 22. September,
veränderte Fassung am 14. November 1995 [Z 8418]

Stichworte: β -Faltblattstrukturen · Peptidnucleinsäuren · Selbstorganisation

- [1] a) P. E. Nielsen, M. Egholm, O. Buchardt, *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, 3; b) U. Diederichsen, H. W. Schmitt, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht.
- [2] a) P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchardt, *Science* **1991**, 254, 1497; b) K. L. Dueholm, M. Egholm, C. Behrens, L. Christensen, H. F. Hansen, T. Vulpis, K. H. Petersen, R. H. Berg, P. E. Nielsen, O. Buchardt, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5767; c) P. Wittung, P. E. Nielsen, O. Buchardt, M. Egholm, B. Norden, *Nature* **1994**, 368, 561.
- [3] a) H. Moser, A. Fliri, A. Steiger, G. Costello, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1224; b) M. T. Doel, A. S. Jones, R. T. Walker, *Tetrahedron* **1974**, 30, 2755.
- [4] a) P. Garner, J. U. Yoo, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1275; b) A. Lenzi, G. Reginato, M. Taddei, E. Trifileff, *ibid.* **1995**, 36, 1717.
- [5] J. Hunziker, H.-J. Roth, M. Böhlinger, A. Giger, U. Diederichsen, M. Göbel, R. Krishnan, B. Jaun, C. Leumann, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 259.
- [6] M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 93.
- [7] a) M. T. Doel, A. S. Jones, N. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2285; b) J. D. Buttrey, A. S. Jones, R. T. Walker, *Tetrahedron* **1975**, 31, 73.
- [8] a) P. Lohse, Dissertation, ETH Zürich, **1992**, Nr. 9937; b) P. Lohse, B. Oberhauser, B. Oberhauser-Hofbauer, A. Eschenmoser, *Croat. Chim. Acta*, im Druck.
- [9] a) L. D. Arnold, T. H. Kalantar, J. C. Vederas, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7105; b) L. D. Arnold, R. G. May, J. C. Vederas, *ibid.* **1988**, 110, 2237.
- [10] L. A. Carpino, A. El-Faham, C. A. Minor, F. Albericio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 201.
- [11] A. Eschenmoser, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 218.

Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus**

David M. Antonelli und Jackie Y. Ying*

Obgleich es Hinweise darauf gibt, daß mesoporöse Materialien aus Übergangsmetalloxiden durch die molekulare Selbstorganisation organischer Template und anorganischer Oxide zugänglich sein sollten^[1, 2], wurde bisher nicht über ein auf diese Art hergestelltes Material berichtet, das auch nach dem Entfernen der organischen Micellen noch eine stabile mesoporöse Struktur hat. Mesoporöse Materialien wie das alumosilicatische MCM-41^[3, 4] weisen Poren mit Durchmessern von 20 bis 100 Å auf; bei Zeolithen hingegen sind die Porendurchmesser kleiner 15 Å. Mesoporöse Oxide interessieren als feste Elektrolyte, als Sorbentien und in katalytischen Prozessen, bei denen große Oberflächen, schnelle Diffusion und große Porenweiten not-

wendig sind, um hohe Leistungen zu erreichen. Die Synthese eines stabilen, mesoporösen Übergangsmetalloxids sollte die Herstellung heterogener Katalysatoren für eine Reihe technisch wichtiger Prozesse ermöglichen. Vor kurzem beschrieben wir die Synthese von Ti-TMS1, dem ersten hexagonalen, mesoporösen Übergangsmetalloxid. Wir haben dabei ein modifiziertes Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Phosphattensiden und Titanalkoxiden genutzt^[5, 6]. Ein wichtiges Merkmal dieses Synthesewegs war der Einsatz von Acetylaceton, das die Kondensation des Titanalkoxids so weit verlangsamte, daß die Titanatome mit den Phosphat-Kopfgruppen der in Micellen angeordneten Tensidmoleküle reagieren konnten. Dieses Material aber erlitt bei der Templatentfernung durch Calcinieren einen partiellen Zusammenbruch der Mesostruktur. So ergaben sich nur Oberflächen von ca. 200 m² g⁻¹.

Wir beschreiben nun die Synthese des Nioboxid-Molekularsiebes Nb-TMS1, eines hexagonal gepackten, mesoporösen Übergangsmetalloxids mit extrem großer Oberfläche. Es ist das erste Material dieser Art, das auch nach der Templatentfernung vollständig stabil ist, und wurde über die Kondensation eines organische Reste enthaltenden Vorläufers erhalten. Die durch die fortschreitende Kondensation sich vergrößernde Niobalkoxid-Einheit ist chemisch über Nb-N-Bindungen mit einem langkettigen Amin-Tensidmolekül verbunden. Die Anfangsreaktion zwischen dem Amin und Nb(OEt)₅ wurde in Abwesenheit von Wasser durchgeführt, um sicherzustellen, daß die Anbindung des Nb an das Tensid vor der Kondensationsreaktion stattfand. Auf diese Art wird der Einsatz von Acetylaceton oder anderen chelatisierenden Agentien, um die Kondensationsreaktion zu steuern, vermieden. Die kovalente Anbindung des Tensids an die anorganische Phase ist ein Unterschied zu den bisher bekannten Arten der Wechselwirkung zwischen diesen Bestandteilen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen^[8] oder Coulomb-Kräften beruhen^[1–4].

Frühere Versuche, hexagonale, mesoporöse Oxide herzustellen, konzentrierten sich auf einen Flüssigkristalltemplat-Mechanismus, bei dem der pH-Wert so eingestellt und das anorganische Vorläufermolekül sowie die Tensid-Kopfgruppe so ausgewählt wurden, daß der elektrostatische Ladungsausgleich zwischen der organischen und der anorganischen Phase während des Aufbaus der Mesostruktur optimal war^[7]. Auch wenn behauptet wurde, daß so mesoporöse Materialien gewünschter Zusammensetzung durch die wohlüberlegte Einstellung der Parameter allgemein zugänglich wären, haben doch die meisten Versuche zu Schichtstrukturen geführt. Die hexagonalen, mesoporösen Oxide von Wolfram, Antimon, Blei und Eisen, die auf diesem Wege erhalten wurden, erwiesen sich als thermisch nicht stabil^[7]. Große Oberflächen und wohldefinierte Porositäten ließen sich in ihnen anders als bei den auf Aluminiumoxid^[10] oder Siliciumdioxid^[3] basierenden Materialien während der Tensidentfernung nicht konservieren.

Gab man zu einer Lösung von 5.0 g Niob(v)-ethoxid Nb(OEt)₅ in 10 mL 2-Propanol 0.25–1 Äquivalent Tetradecylamin, so bildete sich ein Amino(ethoxy)niob-Komplex. Die Reaktion von Nb(OEt)₅ mit Donorliganden wie Aminen ist eingehend beschrieben^[9]. Wurde diese Lösung anschließend mit 10–20 mL Wasser behandelt, so erfolgte eine schnelle Reaktion, bei der ein weißer, gelartiger Niederschlag ausfiel. Altern dieses Gels bei 100–180 °C über sieben Tage ergab ein weißes Pulver (Nb-TMS1) mit einem charakteristischen, hexagonalen Pulver-Röntgenbeugungsmuster (Abb. 1a). Es ähnelt denen von MCM-41, nur sind die (110)- und (200)-Peaks nicht gut aufgelöst. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergab ebenfalls, daß die Struktur dieses Materials der von MCM-41 analog ist (Abb. 2a). Auch wenn Bereiche lokaler Fehlordnung

[*] Prof. J. Y. Ying, D. M. Antonelli
Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-8224

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CTS-9257223, CTS-9411901 und DMR-9400334) unterstützt. Wir danken Dr. A. Nakahira für die Hilfe bei der Transmissionselektronenmikroskopie und Dr. T. Sun für hilfreiche Diskussionen.

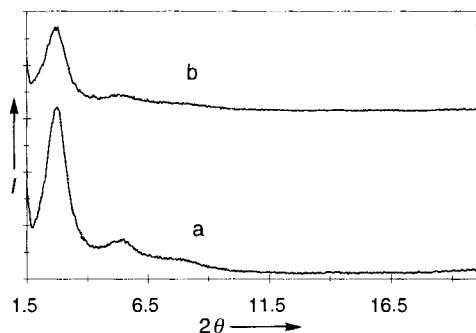


Abb. 1. a) Röntgenbeugungsmuster von mit Tetradecylamin synthetisiertem Nb-TMS1 (I : Intensität in relativen Einheiten, 2θ in $^\circ$). Der d -Wert des (100)-Reflexes ist mit 34 Å etwas kleiner als jener von organohaltigem, mit Trimethyltetradecylammoniumbromid hergestelltem MCM-41, was – bei gleicher Alkylkettenlänge – wohl den größeren Raumbedarf der Trimethylammonium-Kopfgruppe gegenüber der Amin-Kopfgruppe widerspiegelt. Die (110)-, (200)- und (210)-Reflexe erscheinen wie erwartet zwischen 4 und 7° für 2θ ; die (110)- und (200)-Peaks sind aber nicht gut aufgelöst. Dieses Phänomen wurde bereits bei Proben von MCM-41 und Ti-dotiertem MCM-41 beobachtet und der geringen Partikelgröße und/oder lokal fehlgeordneten Bereichen zugeschrieben, in denen die Nanoröhren keine perfekte hexagonale Anordnung aufweisen [8, 10]. b) Beugungsmuster derselben Probe nach dem Waschen mit EtOH/HNO₃. Auch wenn die Peaks nicht mehr so intensiv sind, so wird doch deutlich, daß die hexagonale Struktur nach der erfolgreichen Entfernung des Templats erhalten geblieben ist.

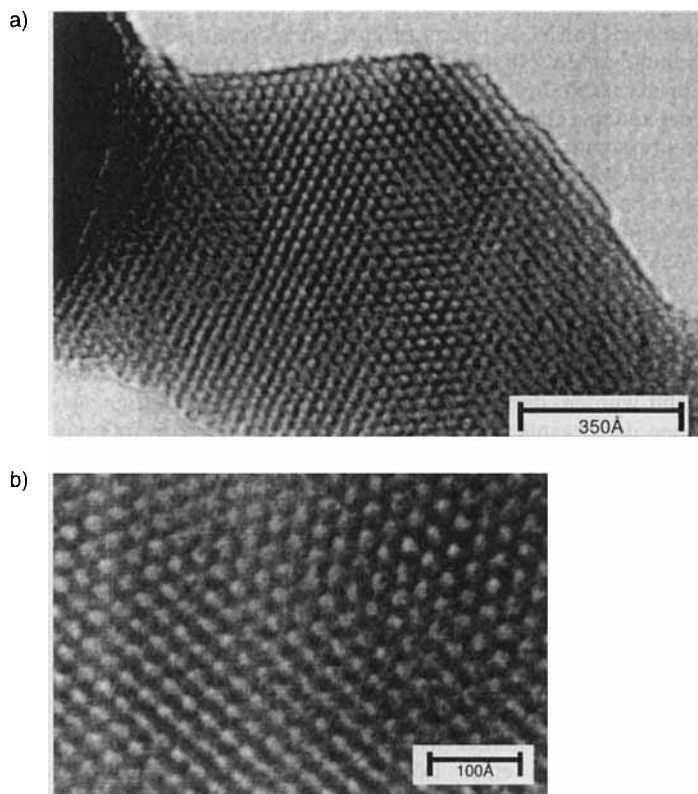


Abb. 2. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie erhaltene Bilder des organohaltigen Nb-TMS1, das mit Tetradecylamin hergestellt wurde a) vor und b) nach dem Behandeln mit EtOH/HNO₃. a) Die Poren sind hexagonal gepackt. Sie weisen eine Öffnung von ca. 27 Å und eine Wanddicke von ca. 8 Å auf. Die Summe dieser Zahlenwerte stimmt gut mit dem Wert von 35 Å überein, der für die hexagonale Gitterkonstante $a_0 = (2d_{100}/3^{1/2})$ aus den Röntgenbeugungsdaten berechnet wurde. Im allgemeinen sind die hexagonal geordneten Domänen ca. 100 nm groß, wohingegen MCM-41-Proben Domänenrößen im Mikrometerbereich aufweisen können. Daneben existieren auch Bereiche, in denen die zylindrischen Poren statistisch gepackt sind. b) Die Poren mit einer Öffnung von ca. 25 Å sind hexagonal gepackt. Diese Porengröße stimmt hervorragend mit dem Wert von 27 Å überein, der über die N₂-Adsorption ermittelt wurde, auch wenn der direkte Vergleich von mit der Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Methode erhaltenen Porengrößen mit jenen, die durch TEM oder Röntgenbeugung bestimmt wurden, wegen der Eigenart der Methode nicht immer erlaubt ist.

vorhanden sind, so wird doch die hexagonale Anordnung der Poren deutlich. Vor unseren ersten Berichten^[5, 6] und diesem Beitrag wurden Alkoxide früher Übergangsmetalle nur zur Dotierung von MCM-41 verwendet, z.B. beim Einbau von 1% Ti in MCM-41^[8] oder in das entsprechende Aluminiumoxidmaterial^[10].

Die beste Methode zur Entfernung des Tensids bestand in einer vorsichtigen Behandlung mit EtOH/HNO₃ bei 40 °C und einem pH-Wert von 1–2, gefolgt von ausgiebigem Waschen mit Ethanol. Dieses Verfahren führte nur zu einer kleinen Abnahme der Intensität der Röntgenreflexe (Abb. 1b). Wurde die Behandlung mit HNO₃ bei pH-Werten kleiner 1 durchgeführt, nahmen die Intensitäten stärker ab, aber ohne daß die große Oberfläche und die enge Porenweitenverteilung verloren gingen. Wir schreiben dies einer Abnahme der Größe der kristallinen Domänen zu. Im allgemeinen zeigten bei niedrigeren Tensid:Metall-Verhältnissen (ca. 1:2 bis 1:3) hergestellte Proben die größte Stabilität gegenüber der Säurebehandlung bei niedrigen pH-Werten, wie anhand der Röntgenbeugungsintensitäten festgestellt werden konnte. Die TEM-Aufnahme von tensidfreiem Nb-TMS1 (Abb. 2b) bestätigt, daß wir ein strukturelles Analogon zum hexagonalen, mesoporösen MCM-41 hergestellt haben. Nach dem Waschen mit Säure enthält dieses Material nur noch geringe Mengen an Tensid und Oberflächennitrat, wie durch photoakustische IR-Spektroskopie festgestellt wurde. Dabei konnten auch Nb-OH-Gruppen nachgewiesen werden, was anzeigt, daß das Material partiell hydratisiert ist. Dieses Ergebnis stimmt mit denen von EDAX-Untersuchungen (EDAX = Energy-Dispersive Analysis by X-rays) überein, nach denen das Material etwas weniger Nb und etwas mehr O als reines Nb₂O₅ enthält. Die Elementaranalyse der Proben spricht ebenfalls dafür, daß es sich um hydratisiertes Nb₂O₅ handelt. Die BET-Oberfläche typischer Nb-TMS1-Proben, die mit Tetradecylamin hergestellt und in der oben beschriebenen Weise gewaschen worden waren, betrug 434 m² g⁻¹. Berücksichtigt man das Verhältnis der relativen Molekülmassen von NbO_{2,5} und SiO₂, so stimmt dieser Wert gut überein mit jenen, die für MCM-41-Proben mit ähnlichen d -Werten im Röntgenbeugungsdiagramm berichtet wurden (ca. 1000 m² g⁻¹). Die N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen von Nb-TMS1 (Abb. 3a) weisen nur eine geringe Hysterese auf. Die Porengrößenverteilung dieses Materials (Abb. 3b) zeigt einen scharfen Peak bei 27 Å.

Wir haben auch andere Methoden zur Entfernung des Tensids erprobt. Wäscht man die hergestellte Probe nur mit Ethanol, so erhält man Materialien mit Oberflächen von ca. 5 m² g⁻¹. Dies steht im Gegensatz zu kürzlich beschriebenen Ergebnissen^[10], nach denen Amintenside durch Rühren mit Ethanol bei Raumtemperatur aus auf Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid basierenden mesoporösen Materialien entfernt werden konnten. Daraus folgt, daß das Amintensid in Nb-TMS1 stärker an die anorganische Wand gebunden wird als bei den anderen Systemen, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen als Erklärung für die Selbstorganisation herangezogen wurden.

Die thermische und hydrothermale Stabilität von tensidfreiem Nb-TMS1 wurde über die N₂-Adsorption untersucht. Dabei ergab sich, daß dieses Material seine Mesoporosität, seine Kristallinität und seine große Oberfläche bis mindestens 400 °C beibehält. Diese Temperatur liegt weit oberhalb von den für mesostrukturierte W-, Sb-, Pb- und Fe-oxidische Materialien angegebenen, die noch die organischen Templatmoleküle enthielten^[2, 7]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß Nb-TMS1 ein sehr interessantes Katalysatormaterial werden könnte, das sich durch hohe Oberfläche, thermische Stabilität und einheitliche Porengröße auszeichnet. Als Oxid eines Übergangsmetalls,

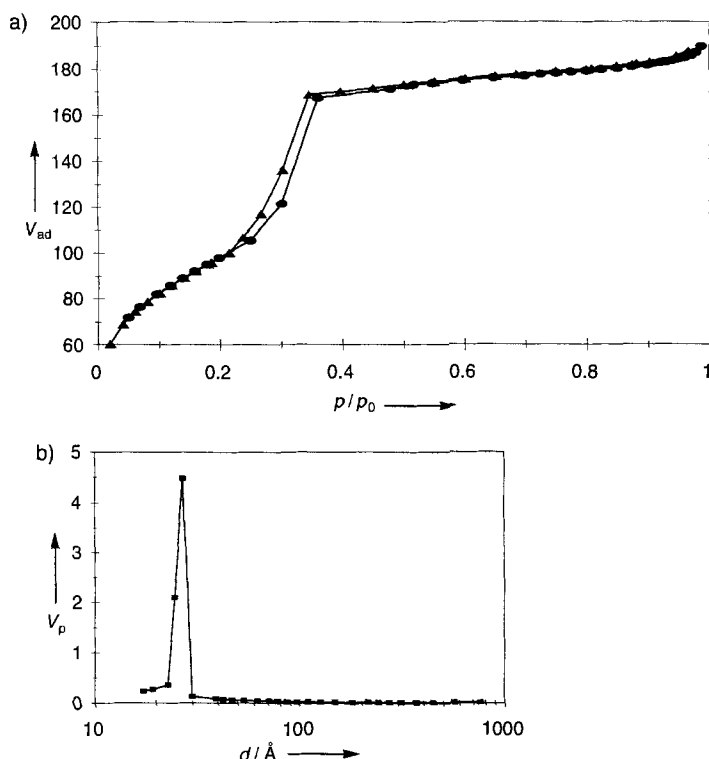


Abb. 3. a) Die N_2 -Adsorptionsisothermen (●) und -Desorptionsisothermen (▲) (V_{ad} in $mL\ g^{-1}$: Volumen des adsorbierten N_2 , p/p_0 : relativer N_2 -Druck) von wärmebehandeltem ($400^\circ C$, 2 h) Nb-TMS1, das mit Tetradecylamin hergestellt und dreimal mit $EtOH/HNO_3$ bei $40^\circ C$ gewaschen worden war. Die Isothermen zeigen im üblichen p/p_0 -Bereich von 0.2 bis 0.4 den steilen Anstieg, wie er auch für andere mesoporöse Materialien typisch ist [12, 13]. b) BJH-Porenweitenverteilung (d : Porendurchmesser, V_p in $mL\ g^{-1}$: Porenvolumen) derselben Nb-TMS1-Probe, die die enge Verteilung um $27\ \text{\AA}$ herum zeigt. Die N_2 -Adsorptionsdaten waren vor der Wärmebehandlung nahezu identisch mit den hier gezeigten, wenn man davon abieht, daß durch die Behandlung die Oberfläche von 434 auf $380\ m^2\ g^{-1}$ und die Porengröße um ca. $1\ \text{\AA}$ abgenommen hatten.

das in mehreren Oxidationsstufen existieren kann, würde Nb-TMS1 noch zusätzliche katalytische Eigenschaften bieten, die die konventionellen, auf Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid basierenden Systeme nicht aufweisen.

Der in Schema 1 beschriebene Weg zu Nb-TMS1 ist insofern neu, als das Tensid kovalent an das Metallatom des anorganischen Vorläufermoleküls gebunden ist. Möglicherweise bleibt diese Bindung während des gesamten Alterungsprozesses erhalten. Dieser Bildungsweg unterscheidet sich von dem für die MCM-41-Synthese vorgeschlagenen, denn dort ist eine kovalente Wechselwirkung zwischen der Kopfgruppe des Tetraalkylammoniumtensids und dem Si-Zentrum weder vorhanden noch möglich. Es wurde vorgeschlagen, daß bei der Bildung von MCM-41 die Tensidphase als Templat die Anordnung der anorganischen Phase steuert, und zwar entweder durch vorgebildete Micellen^[11] oder über einen elektrostatischen Ladungsausgleich zwischen den Silicat-Oligomeren und den einzelnen Tensid-Kopfgruppen^[11, 2, 7]. Bei der Synthese von Nb-TMS1 ist ein solcher Mechanismus nicht denkbar, da das Tensid unter den Synthesebedingungen in Wasser nicht löslich ist. Wir schlagen statt dessen vor, daß die im ersten Schritt gebildete Nb-N-Bindung zumindest während der Anfangsphase der Reaktion erhalten bleibt. Dies wird durch Lösungs- und Festkörper- ^{15}N -NMR-Untersuchungen gestützt, die an mit ^{15}N markierten Proben des Dodecylamin-Niobethoxid-Vorläufers und an mit ^{15}N -Dodecylamin hergestelltem Nb-TMS1 durchgeführt wurden. Daß sowohl im $^{15}N\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des Vorläufer-

komplexes (in $[D_8]Toluol$) als auch im $^{15}N\{^1H\}$ -MAS-NMR-Spektrum von Nb-TMS1 eine starke Linienverbreiterung (ca. $450\ Hz$) auftritt, die vom ^{93}Nb -Quadrupolkern ($I = 9/2$) herrührt, ist ein Nachweis für Nb-N-Bindungen in beiden Substanzen. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von $6.40\ ppm$ zwischen dem Vorläuferkomplex ($\delta = 351.13$) und freiem Dodecylamin (-357.53), gemessen in Deuterotoluol, ist nahezu identisch mit der Differenz von $5.96\ ppm$ zwischen festem Nb-TMS1 (-361.96) und festem Dodecylamin (-367.92). Dies weist darauf hin, daß die Nb-N-Bindungen während der gesamten Synthese erhalten blieben. Wurde Niobethoxid zu einer Alkohol/Wasser-Lösung von Dodecylamin gegeben, entstand nur amorphes Material. Dies zeigt, wie wichtig es ist, daß die Bindung zwischen dem Metall und der Kopfgruppe vor der Behandlung mit Wasser hergestellt wird. Dafür, daß die Nb-N-Bindungen durchaus auch im fertig synthetisierten Material noch intakt sein können, spricht auch die Tatsache, daß Nb-TMS1 bei einstündigem Rühren mit Ethanol kein oder nur sehr wenig Tensid abgibt, während sich auf diese Weise die organische Phase aus MCM-41-Proben, die mit Amintensiden bei neutralem pH hergestellt wurden, vollständig entfernen läßt.

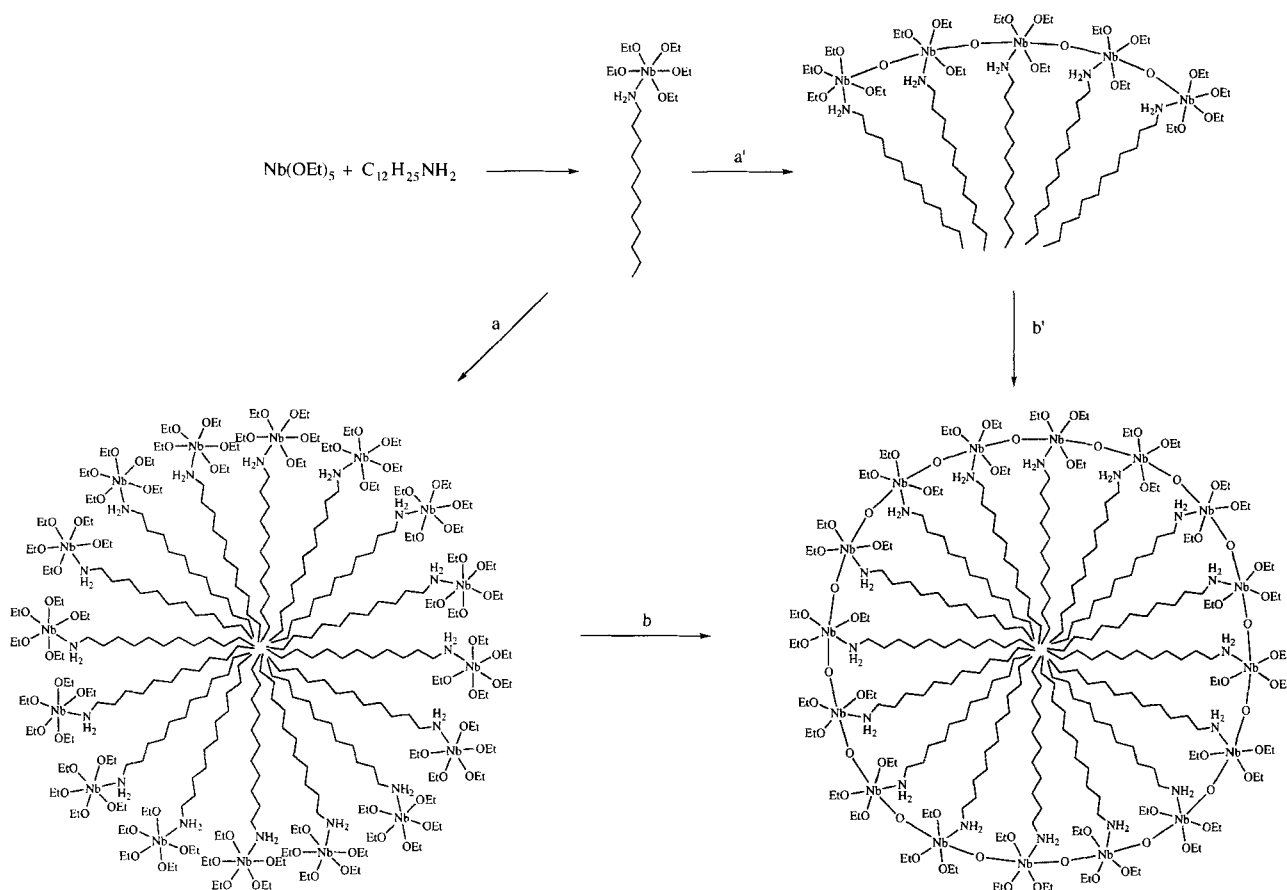
Die starke Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen der Micelle und dem anorganischen Vorläufermolekül, wie sie in unserem Ligand-unterstützten Templatmechanismus genutzt wird, ist einzigartig. Sie ermöglichte es uns, Nb-TMS1 zu synthetisieren, das erste mesoporöse Übergangsmetalloxid, das thermisch hervorragend stabil ist. Wir haben dieses Verfahren auch erfolgreich angewendet, um mesoporöse Oxide von Ti, Zr, Ta, Ce und Y herzustellen, und es könnte einen generellen Zugang zu einer Vielzahl verwandter mesoporöser Materialien aus Übergangsmetall-, Lanthanoid- und Actinoidoxiden eröffnen. Die Bereitstellung solcher Materialien mit wohldefinierten hexagonalen Mesoporenstrukturen hoher thermischer Stabilität wird die Entwicklung einer Vielfalt von katalytischen und anderen Anwendungen vorantreiben. Die Möglichkeit, die Porengrößen solcher Materialien durch die Variation der Tensidkettenlänge und der Quellsätze gezielt einzustellen, sollte zu einer höheren Selektivität bei Reaktionen großer Moleküle führen. Der neue Weg zur Erzeugung leicht dotierbarer Übergangsmetalloxid-Systeme bietet weiterhin eine interessante Möglichkeit, die Eigenschaften katalytisch aktiver Materialien maßzuschneidern.

Experimentelles

Die Röntgenbeugungsdaten wurden entweder auf einem Siemens-D-5000- θ - θ -Diffraktometer mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung und einem Szintillationsdetektor bei $2.2\ kW$ oder auf einem Rigaku-RU-300- θ - 2θ -Diffraktometer an einer Drehanode mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung bei $10\ kW$ aufgenommen. Die TEM-Bilder und Elektronenbeugungsmuster wurden an einem JEOL-2010-Transmissionselektronenmikroskop erhalten, das mit $200\ kV$ betrieben wurde. Die Proben wurden durch Ultraschallbehandlung in 2-Propanol suspendiert; danach ließ man sie sich auf einem Kohlenstoff-beschichteten Kupfernetz absetzen. Die N_2 -Adsorptionsdaten wurden mit einem Micromeritics-ASAP-2000-Sorptionsanalysator gesammelt.

Bei einer typischen Syntheseprozedur wurde Tetradecylamin ($1.68\ g$, $7.87\ mmol$) in Niob(v)-ethoxid ($5.0\ g$, $15.74\ mmol$) gelöst. Die Lösung wurde bis zur Homogenität gerührt und mit $5\ mL$ Ethanol versetzt. Unter Rühren wurden danach $15\ mL$ Wasser zugefügt, woraufhin sofort ein weißer Feststoff ausfiel. Dieses Gemisch wurde ca. $12\ h$ bei Raumtemperatur stehengelassen und weiter bei 80 ($1\ d$), 100 ($1\ d$) und $180^\circ C$ ($7\ d$) gealtert. Das Produkt wurde abgesaugt und mit je drei $50\ mL$ -Portionen Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumtrochenschrank bei $100^\circ C$ wurde das Tensid durch eine ein- bis zwölfstündige Behandlung mit 70% Salpetersäure in Ethanol bei einem pH-Wert von $1-2$ und Raumtemperatur entfernt. Anschließend wurde $12-24$ Stunden in Ethanol gerührt. Auf diese Weise hergestellte Proben hatten Porengrößen von ca. $27\ \text{\AA}$, Oberflächen von 400 bis $600\ m^2\ g^{-1}$ und einen (100)-Beugungsreflex bei einem d -Wert von $34\ \text{\AA}$.

Eingegangen am 13. September 1995 [Z 8400]



Schema 1. Zwei mögliche Wege zu Nb-TMS1 nach einem Ligand-unterstützten Templatmechanismus. Bei Weg 1 liegt die Selbstorganisation des organische Reste enthaltenen Vorläufers in Ethanol vor der Hydrolyse (a). Die entstehende micellare Anordnung hält die Nb-haltigen Kopfgruppen während der nachfolgenden Kondensation an ihren Plätzen (b). Wenn auch Alkohole die Micellenbildung unterbinden können, so hängt dieses Phänomen doch sehr stark von der Tensidkonzentration und der Dielektrizitätskonstante des Mediums ab [14–16]. Wegen der hohen Konzentration an $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ und der Polarität von Ethanol ist die Micellenbildung möglich. Obwohl die Niob-Kopfgruppe nicht eigentlich hydrophil ist, nehmen wir doch an, daß sie bevorzugt ethanolreiche Bereiche besetzt, in denen ein Austausch der Ethoxygruppen mit freiem Ethanol aus dem Lösungsmittel möglich ist, während sich die hydrophoben Schwanzgruppen zusammenlagern dürften. Ein Hinweis darauf ist die Tatsache, daß Ethoxokomplexe in den meisten Fällen in Ethanol löslich sind, was für langkettige Kohlenwasserstoffe nicht gilt. Bei Weg 2 erfolgt die Selbstorganisation (b') erst, nachdem die Hydrolyse des Alkoxids und die Polykondensation (a') zu einem gewissen Grad abgelaufen sind. Eine während des Kettenwachstums einsetzende Selbstorganisation von Polymeren, die hydrophobe und hydrophile Bereiche enthalten, wurde schon früher beobachtet. Auch wenn die Niob-Kopfgruppe anfangs hydrophob ist, so wird doch der hydrolytische Ersatz der Ethoxo- durch Hydroxo- und Oxogruppen zu mehr und mehr hydrophilen Kopfgruppenbereichen führen, die sich zu der gezeigten Mesostruktur anordnen.

Stichworte: Mesoporöse Materialien · Molekularsiebe · Niobverbindungen · Templat-synthesen

- [1] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cielsa, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–320.
- [2] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299–1303.
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–714.
- [4] 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. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834–10843.
- [5] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202–2204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014–2017.
- [6] J. Y. Ying, D. M. Antonelli, US-Patent, eingereicht.
- [7] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cielsa, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176–1191.
- [8] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323.
- [9] R. C. Mehrotra, A. K. Rai, P. N. Kapoor, R. Bohra, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, 237–267.
- [10] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865–867.
- [11] C.-Y. Chen, S. L. Burkette, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27–34.
- [12] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17–26.

- [13] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Shepard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317–2326.
- [14] Y. Moroi, *Micelles, Theoretical and Applied Aspects*, Plenum, New York, **1992**.
- [15] C. Gamboa, H. Rios, L. Sepulveda, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5540–5543.
- [16] K. Fontell, B. Khan, K. B. Lidstrom, D. Maciejewska, S. Puang-Ngern, *Colloid Polym. Sci.* **1991**, 269, 727–742.