

Löcher in chemisch variabler Umgebung: mesoporöse Metalloxide

Peter Behrens*

Die Struktur von Materialien gezielt zu gestalten ist eine aktuelle Herausforderung an die Festkörperchemie. Binäre Metalloxide beispielsweise treten jedoch typischerweise nur in einer einzigen oder einigen wenigen thermodynamisch stabilen Modifikationen auf, was nur wenig Spielraum zur Gestaltung lässt. Synthetisiert man feste Oxide aber bei niedrigen Temperaturen und somit unter kinetischer Kontrolle, so kann man metastabile Modifikationen herstellen und auch in das Reaktionsgeschehen eingreifen. So gelang es kürzlich verschiedenen Arbeitsgruppen, mesoporöse Metalloxide herzustellen; diese sind von regelmäßig angeordneten Löchern gleicher Größe durchsetzt. Zu diesen Metalloxiden gehören Aluminium-[¹⁻³], Titan-[⁴], Niob-[⁵] und Zirconiumoxid[⁶].

Die angewendeten Herstellungsverfahren leiten sich von klassischen Synthesen zeolithartiger Feststoffe her und beruhen auf der Beeinflussung der Struktur anorganischer Gerüstnetzwerke durch kleine organische Moleküle (Template im Sinne von Strukturdirektoren), die während der Hydrothermalsynthese in das kristallisierende Gerüst eingeschlossen werden^[7]. Chemisch können die Tetraedergerüste aus Siliciumdioxid, Alumosilicaten oder Alumophosphaten aufgebaut sein, und sie werden als Porosile, Porolithe (zu denen die Zeolithe gehören) bzw. AlPOs bezeichnet. Die der Synthesemischung zugesetzten Moleküle beeinflussen über ihre Größe und Gestalt die Anordnung der TO_4^- -Bausteine (T = tetraedrisch umgebenes Atom) so, daß das entstehende Tetraedernetzwerk Hohlräume für die Aufnahme der Moleküle ausbildet. Bei diesen typischen Wirt-Gast-Verbindungen^[8] läßt sich durch die Wahl der Moleküle die Struktur des Hohlraumgerüstes in gewissem Maße vorherbestimmen (strukturdirigierte Festkörpersynthese). Die Größe der Poren ist dabei zwar auf Käfig- und Kanaldurchmesser von maximal etwa 15 Å beschränkt, aufgrund der kristallinen Struktur der Stoffe ist die Porenradienverteilung aber extrem schmal. Neben der breiten industriellen Verwendung mikroporöser Feststoffe ist auch die Idee faszinierend, die Struktur anorganischer Materialien durch organische Moleküle zu beeinflussen, bieten doch die klassischen Festkörper-Syntheseverfahren (wie Reaktionen von Feststoffen bei hohen Temperaturen) kaum Möglichkeiten, die Reaktion zu steuern. Es bestehen gute Aussichten, daß durch die strukturdirigierende Wirkung von organischen Molekülen eines Tages auch Festkörpersynthesen „planbar“ werden könnten^[9].

Eine wesentliche Erweiterung des zuvor geschilderten Konzepts zur Synthese poröser Materialien zeigten Anfang der neunziger Jahre Chemiker der Mobil Oil auf^[10, 11]. Sie nutzten als Template nicht einzelne Moleküle, sondern weitgehend geordnete Aggregate von Tensidmolekülen, die sich in wäßrigen Lösungen bilden. Mit solchen lyotropen Phasen ließen sich mesostrukturierte Materialien mit der chemischen Zusammensetzung von Silicaten, Alumosilicaten und Alumophosphaten mit verschiedenen Strukturtypen herstellen (Abb. 1). Nach der Calcination weisen die entstehenden mesoporösen Materia-

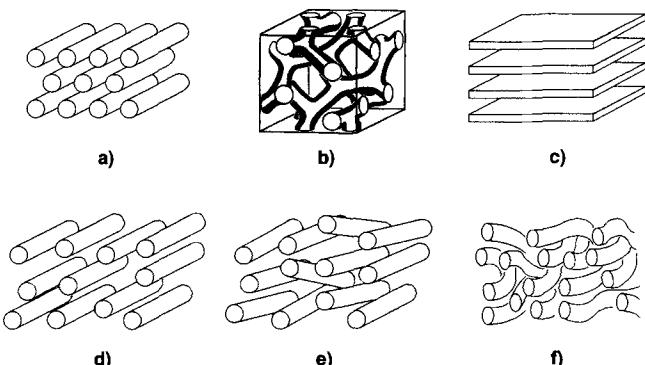


Abb. 1. Strukturen mesostrukturierter Phasen. Die obere Reihe zeigt Strukturen mit Fernordnung: a) hexagonale Phase, b) kubische $Ia3d$ -Phase, c) lamellare Phase. Die untere Reihe zeigt mögliche fehlgeordnete Strukturen, wie sie bei einigen mesoporösen Metalloxiden auftreten könnten: d) regellose Anordnung paralleler zylindrischer Poren, e) regellose Packung der zylindrischen Poren (nach Lit. [24]), f) wurmförmige Poren.

lien regelmäßig angeordnete Poren auf, deren Durchmesser durch Variation der Länge des hydrophoben Teils des Tensids zwischen 20 und 100 Å eingestellt werden kann. Diese sogenannten M41S-Materialien sind nicht kristallin, weshalb auch ihre Porenradienverteilung nicht ganz so eng ist wie die der mikroporösen Stoffe. Trotzdem aber sind diese Substanzen den zeolithartigen Materialien ähnlich, und sie werden derzeit in einer ganzen Reihe von zeolithanalogen Anwendungen erprobt, die so auch auf größere Moleküle ausgedehnt werden können.

Eine dieser Anwendungen ist die formselektive Katalyse. Im Bereich der mikroporösen Festkörper war die Forschung auf diesem Gebiet in den letzten zehn Jahren auf die Erzeugung spezifischer Reaktivitäten durch Gerüstsubstitutionen gerichtet. Bekanntestes Beispiel dafür dürfte der Titan-Silicalit-1 (TS-1)^[12] sein. Der Ersatz von nur einem Prozent der Si-Atome im

* Prof. Dr. P. Behrens

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8033 München
Telefax: Int. 89/5902-578
E-mail: pbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de

SiO_2 -Gerüste von Silicalit-1 erzeugt einen hochreaktiven und formselektiven Katalysator für Oxidationen mit Wasserstoffperoxid. Andere Substitutionen (Ga, Fe, Co) von Al oder Si in den Gerüsten von Silicaten oder Alumophosphaten erlauben eine kontrollierte Einstellung der Acidität dieser Festkörpersäuren. In den letzten beiden Jahren wurde gezeigt, daß solche Gerüstsubstitutionen auch bei M41S-Materialien möglich sind^[13].

Verwendet man lyotrope Phasen als Templat, ist nicht nur die isomorphe Substitution weniger Si-, Al- oder P-Atome in Silicaten, Alumosilicaten und -phosphaten durch Metallatome möglich. Vielmehr lassen sich mesostrukturierte Phasen mit Oxiden einer ganzen Palette von Metallen (Fe, W, Pb, Sb, Mn, Ga) und mit Salzen wie Zinkphosphat herstellen, wie zunächst von den Arbeitsgruppen von Stucky und Schüth gezeigt wurde^[14].

Für den Aufbau solcher Messtrukturen ist es wichtig, die Kopfgruppen der Tenside an die anorganische Komponente anzupassen. Letztere bildet in wäßriger Lösung in einem bestimmten pH-Bereich Oligokationen oder -anionen, die zu weiterer Kondensation befähigt sind. Ursprünglich wurden silicatische Mesoporen im basischen Bereich synthetisiert, in dem die Silicatspezies als Oligoanionen vorliegen. Deshalb werden kationische Tenside S^+ (S von surfactant) zur Strukturierung der negativ geladenen anorganischen Spezies I^- (I von inorganic) eingesetzt. Solche Organik-Anorganik-Messtrukturen werden als S^+I^- -Messtrukturen gekennzeichnet (Abb. 2 a). Ein Beispiel für eine S^+I^- -Messtrukturen (Abb. 2 b) ergibt sich aus der Struk-

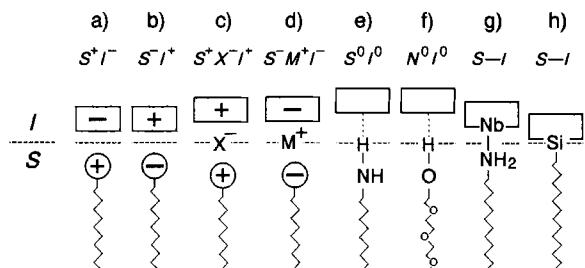


Abb. 2. Wechselwirkungen an der Grenzschicht zwischen organischer Phase (S, N) und anorganischer Phase (I): a) bis d) ionische Wechselwirkungen, e) und f) Wasserstoffbrückenbindungen, g) und h) kovalente Bindungen.

turierung kationischer Bleioxidspezies mit anionischen Tensiden wie Alkylsulfonaten. Erstaunlicherweise kommen auch gleich geladene Organik-Anorganik-Kombinationen vor, allerdings nur unter Vermittlung durch entgegengesetzte geladene Ionen, die in stöchiometrischen Mengen vorhanden sein müssen: $S^+X^-I^+$ -Messtrukturen (Abb. 2c, z.B. mit S^+ = Tetraalkylammonium-Ion, X^- = Bromid-Ion, I^+ = im stark Sauren vorliegendes silicatisches Kation) oder $S^-M^+I^-$ -Messtrukturen (Abb. 2d, z.B. mit S^- = Alkylcarboxylat-Ion, M^+ = Na^+ -Ion, I^- = Zincat-Ion)^[14b].

Über die gegenseitige Kompensation der ionischen Ladungen an der S - I -Grenzschicht ließen sich von den meisten Oxiden aber ausschließlich Organik-Anorganik-Composite mit lamellarer Struktur (Abb. 1 c) herstellen. Diese Messtrukturen kollabieren bei der Entfernung der organischen Bestandteile und hinterlassen ein dichtes (meist amorphes) Metalloxid; sie eignen sich also nicht zur Herstellung mesoporöser Phasen. Eisen-, Wolfram-, Blei- und Antimonoxid bilden auch hexagonale me-

sostrukturierte Phasen (Abb. 1 a), Antimonoxid zusätzlich auch kubische Phasen (Abb. 1 b) aus. Auch diese sind aber nach der Calcinierung nicht porös: Die geordnete Mesostruktur bricht zusammen^[14]. Ursache ist wahrscheinlich der gegenüber Silicaten geringere Kondensationsgrad der oligomeren Ionen, die die Wände aufbauen, und auch die Redoxinstabilität der Metall-Ionen mag eine Rolle spielen. Schonendere Wege zur Templatentfernung wurden auch ausprobiert. Bei silicatischen Mesophasen konnte gezeigt werden, daß sich aus S^+I^- -Kombinationen die Tensidkationen durch Extraktion mit Lösungsmitteln, die zum Austausch Kationen bereithalten, entfernen lassen; aus $S^+X^-I^+$ -Kombinationen setzt bereits Ethanol die S^+X^- -Ionenpaare frei. Für mesostrukturierte Metalloxide konnte bisher nicht gezeigt werden, daß sich geladene Templat spezies durch Extraktion entfernen lassen.

Erste Fortschritte im Hinblick auf eine schonende Templatentfernung aus mesostrukturierten Metalloxiden gelangen Pinnavaia and Mitarbeitern^[1, 2]. Interessanterweise läßt sich nämlich auch ohne die Beteiligung von Ladungen eine Mesostrukturierung erreichen: S^0I^0 -Kombinationen wurden in Form hexagonaler Siliciumdioxid-Materialien eingeführt, die mit neutralen Amintensiden S^0 hergestellt wurden (Abb. 2e)^[11]. Auch nichtionische Polyethylenoxid-Tenside N^0 können als Templat in N^0I^0 -Kombinationen dienen (Abb. 2f)^[12]. Bei solchen neutralen Templat en erfolgt die Wechselwirkung an der S - I -Grenzfläche wohl über Wasserstoffbrückenbindungen^[15]. Die im Vergleich zur elektrostatischen Kopplung schwachen Kräfte erlauben eine Extraktion des Templates durch Waschen mit Ethanol.

Auch mesoporöse Aluminiumoxide ließen sich über S^0I^0 - und N^0I^0 -Kombinationen herstellen^[1, 2]. Die Verwendung neutraler Template eröffnet einerseits die Möglichkeit, hexagonale Phasen zu bilden (bei ionischer Kopplung an der Grenzschicht werden nur lamellare Tensid-Aluminiumoxid-Composite produziert), zum anderen kann das Templat auch hier schonend mit Ethanol extrahiert werden. Aluminiumoxid-Messtrukturen, die mit Tensiden auf der Basis von Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymeren hergestellt wurden, können sogar bei 773 K calciniert werden, um mesoporöse Materialien zu erhalten^[2, 3]. Die spezifischen Oberflächen solcher Feststoffe liegen zwischen 420 und 535 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Tabelle 1).

Bei den Synthesen von Pinnavaia et al. werden Alkoxide wie Tetraethylorthosilikat oder Aluminium-tri-sec-butoxid zum Aufbau der anorganischen Wände genutzt. Generell sind Metalloxide sicherlich die Vorläufer der Wahl für den Aufbau

Tabelle 1. Spezifische Oberflächen mesoporöser Metalloxide.

Material	[a]	spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	[$10^3 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$]	Lit.
M41S	SiO_2	> 1000	> 60	[10]
MSU-1	$\text{AlO}_{1.5}$	535	27.3	[3]
Ti-TMS-1	TiO_2	< 200	< 16	[4]
Nb-TMS-1	$\text{NbO}_{2.5}$	434	100.8	[5]
Zirconiumoxid	ZrO_2	280	34.5	[6]
Zirconiumoxophosphat	ZrO_2	390	48	[6]

[a] In den Originalveröffentlichungen werden die spezifischen Oberflächen stets massebezogen in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ angegeben. Um die Oberflächen mesoporöser Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen besser vergleichen zu können, wurden die hier angegebenen angenäherten Zusammensetzungen verwendet, um die auf ein Mol Metallatome bezogenen Oberflächen zu berechnen. Sie sind zusammen mit dem typischen Wert für Silicate aufgeführt.

von Metalloxidwänden in durch Tenside strukturierten wäßrigen Lösungen. Versuche, auf der Basis von Titanisopropoxid und Tensiden mit verschiedenen Kopfgruppen (Phosphat, Carboxylat, Sulfat) mesostrukturiertes Titandioxid aufzubauen, scheiterten aber und ergaben nur Anatas^[4]. Die Kondensationsreaktion war offenbar zu schnell, so daß die durch die Hydrolyse des Titanalkoxids gebildeten Spezies nicht strukturdirezierend von den Tensidmolekülen beeinflußt werden konnten. Durch geschickte Variation der Komplexchemie am Metallzentrum aber konnten Antonelli und Ying^[4] dieses negative Ergebnis korrigieren: Verwendet man als Metallalkoxid Titan(acetylacetonat)triisopropoxid, so wird die Hydrolysegeschwindigkeit so weit herabgesetzt, daß sich eine gemeinsame hexagonale Mesostruktur des Tensids und der anorganischen Spezies ausbilden kann, wobei allerdings nur Tenside mit Phosphat-Kopfgruppen erfolgreich eingesetzt werden konnten. Das nach diesem modifizierten Sol-Gel-Verfahren erhaltene Composite war das erste Übergangsmetalloxid, das sich unter partieller Erhaltung der Mesostruktur calcinieren ließ. Die Calcinierung lieferte Ti-TMS-1, ein mesoporöses Material mit enger Porenweitenverteilung, das aber eine spezifische Oberfläche von nur ca. $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist. Dies ist selbst dann, wenn man den Unterschied der relativen Molmassen von TiO_2 und SiO_2 berücksichtigt, ein recht geringer Wert (Tabelle 1). Die Phosphat-Kopfgruppen verbleiben zumindest zum Teil im mesoporösen Material^[4].

Ebenfalls unter Ausnutzung der komplexchemischen Möglichkeiten am Metallzentrum eines Alkoxids gelang Antonelli und Ying^[5] kürzlich auch die Herstellung einer stabilen Mesostruktur, aus der sich das Templat leicht entfernen läßt. Die Autoren ließen zunächst in Abwesenheit von Wasser Niob(v)-ethoxid und ein langketziges Alkylamin miteinander zu einem Aminotetraethoxyniob-Komplex reagieren. So erhielten sie eine kovalente Verknüpfung zwischen der organischen und der anorganischen Komponente, eine Grenzflächenwechselwirkung, die sich vielleicht am besten durch einen Bindungsstrich wie in „S—I“ ausdrücken ließe (Abb. 2g). Nachdem dieses Composite-Tensid Gelegenheit hatte, geordnete hexagonale Strukturen auszubilden, wurde Wasser hinzugegeben, um die Nb-O-C-Bindungen zu hydrolysieren. Die sofort einsetzende Kondensation wurde noch durch eine hydrothermale Behandlung forciert. Die Templatentfernung gelang am einfachsten durch Waschen mit einer HNO_3/EtOH -Lösung bei 40°C . So wurde Nb-TMS-1, ein mesoporöses, hydratisiertes Nioboxid erhalten, das eine spezifische Oberfläche von $434 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist (Tabelle 1). Diese ligandunterstützte Templantsynthese soll sich auch auf andere Metalloxide (Ti, Zr, Ta, Ce, Y) anwenden lassen^[5]. Wir untersuchen derzeit in silicatischen Systemen ähnliche Strukturierungs-vorgänge, bei denen die Kopfgruppe des Tensids zugleich ein Baustein des anorganischen Materials ist (Abb. 2h). Hierzu dienen Trialkoxyalkylsilane, deren Si-O-C-Bindungen während der Synthese hydrolysiert werden, so daß ein anionisches Tensid entsteht. In gemeinsamer Reaktion mit Tetraethoxysilan findet eine Selbstorganisation statt, die allerdings bisher fast ausschließlich zu lamellaren Phasen führte^[16].

In diesem Heft beschreibt die Gruppe von Schüth^[6] die Synthese mesoporöser Zirconiumoxid-Derivate. Die Hydrolyse von Zirconiumpropoxid in einer stark sauren Lösung des gewöhnlichen S^+ -Tensids Alkyltrimethylammonium liefert, wenn die

Lösung auch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthält, hexagonal strukturiertes Zirconiumoxid. Die Calcinierung bei 773 K hinterläßt ein Zirconiumoxid mit nur geringem Schwefelgehalt und einer spezifischen Oberfläche von $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabelle 1). Verwendet man statt des Propoxids und des Ammoniumsulfats einfach Zirconiumsulfathydrat, so wird ebenfalls eine hexagonale Mesostruktur gebildet, die aber bei der Calcinierung zusammenbricht. Erst die Behandlung mit einer Phosphorsäurelösung sorgt für eine ausreichende Stabilität. Möglicherweise erhöhen die Phosphat-Ionen den Vernetzungsgrad in den wahrscheinlich nur einen niedrigen Kondensationsgrad aufweisenden Wänden. Die Calcinierung liefert dann mesoporöse Materialien mit enger Porenweitenverteilung und spezifischen Oberflächen bis zu $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabelle 1), die noch beträchtliche Mengen an Phosphor enthalten und wohl als Zirconiumoxophosphat bezeichnet werden müssen. Die Produkte der tensidgestützten Synthesen von Zirconiumoxiden von M. J. Hudson et al. haben ähnlich große Oberflächen, aber wohl kein geordnetes Poresystem^[17].

Bei allen beschriebenen mesoporösen Metalloxiden deuten Sorptionsmessungen und ein bei niedrigen Winkeln im Röntgenbeugungsdiagramm auftretender Peak darauf hin, daß die Porengröße in einer Probe jeweils recht einheitlich ist. In den meisten Fällen fehlen aber weitere Röntgenbeugungsreflexe, von denen gut geordnete hexagonale Siliciumdioxid-Materialien noch drei oder vier zeigen. Dies deutet darauf hin, daß die Poren in den Metalloxiden keine so perfekte Fernordnung aufweisen wie jene in den silicatischen Materialien. Darauf weisen auch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen hin (Abb. 4 in Lit.^[4], Abb. 2 in Lit.^[5]). Die vorliegenden Daten lassen sich mit durch Fehlordnung geprägten Strukturmodellen erklären, wie sie in Abbildung 1d und 1e gezeigt sind. Im Falle des mesoporösen Aluminiumoxids zeigt die Elektronenmikroskopie (z.B. Abb. 2 in Lit.^[3]) sogar eine drastisch veränderte Poren-gestalt. Die Poren haben offensichtlich nicht die Gestalt gerader Zylinder, sondern sind gekrümmte, wurmartige Gebilde mit allerdings stets einheitlichem Durchmesser (Abb. 1f).

Die Anwendung der mesoporösen Metalloxide in der heterogenen Katalyse liegt auf der Hand. Aluminiumoxid ist seit jeher ein gebräuchlicher Katalysatorträger, der nun mit hoher Oberfläche und regulärer Porenverteilung hergestellt werden kann, was in vielen Fällen erhebliche Vorteile erwarten läßt. Es sollten sich größere Moleküle formselektiv umsetzen lassen, wie dies mit kleinen Molekülen in Zeolithkatalysatoren möglich ist. Die Übergangsmetalloxide bringen als zusätzliche Komponente ihre Redoxaktivität ein und sind möglicherweise ohne weitere Modifizierungen als Redoxkatalysatoren verwendbar. Auch als Sorbentien könnten diese Materialien von Interesse sein, da die Sorptionsprozesse von der chemischen Zusammensetzung der Wände abhängen.

Außer für solche klassischen Anwendungen sind mesoporöse Metalloxide aber auch in anderer Hinsicht interessant: Da die Durchmesser der Mikroporen in einer Größenordnung liegen, in der Quanteneffekte für die elektronischen Zustände zu erwarten sind, sollten diese Oxide auch veränderte elektronische Strukturen aufweisen. Interessant wären z.B. Untersuchungen an mesoporösem Rhenium(vi)-oxid, das als nichtporöser Festkörper ein metallischer Leiter ist. In Abhängigkeit vom Poren-durchmesser sollte ein großeninduzierter Metall-Halbleiter-Übergang eintreten, da die Quanteneinschränkung die Über-

lappung und die Breite der Bänder verringert. So würde die Länge eines organischen Alkylrestes die elektronischen Eigenschaften eines anorganischen Festkörpers bestimmen. Bei mesoporösen Materialien aus halbleitenden Metalloxiden („expandierte Halbleiter“)^[18] sollte sich die Bandlücke mit steigendem Porendurchmesser aufweiten. Solche mesoporösen Halbleiter mit ihrer großen inneren Oberfläche könnten Anwendungen als hochempfindliche Sensoren finden, wenn ihre elektronischen Oberflächenzustände auf zu detektierende Stoffe reagieren.

Die oben angeführten Beispiele zur strukturdiregierten Synthese mesoporöser Metalloxide zeigen, wie sehr der Erfolg bei diesen labilen, kinetisch kontrollierten Prozessen zur Synthese anorganischer Festkörper von kleinen, auf das jeweilige Synthesystem genau abgestimmten chemischen Eingriffen abhängt. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang zu nennen die ausfeilte Nutzung der Koordinationschemie von Metallalkoxid-Vorläufern und die zusätzliche Vernetzung nur schwach kondensierter Wandmaterialien durch Phosphat-Ionen (die bei der Synthese von Ti-TMS-1 und dem Zirconiumoxophosphat eine Rolle spielen). Zum Schluß sei aber nicht verhehlt, daß auch bei der Strukturierung anorganischer Festkörper die Natur der eigentlichen Lehrmeister ist. In den Biomineralisationsprozessen hoch und niedrig entwickelter Lebewesen spielen ebenfalls supramolekulare Aggregate organischer Stoffe die Rolle von Templaten für den Aufbau anorganischer Festkörper, wobei für ihre jeweilige Aufgabe optimierte, häufig aber auch ästhetisch ansprechende Gebilde entstehen^[19]. Richtungsweisende Arbeiten auf dem Gebiet der „biomimetischen Festkörpersynthese“ wurden kürzlich von den Gruppen von Mann^[20] und Ozin^[21] präsentiert. Walsh und Mann stellten hohle Kugeln aus CaCO₃-Aragonit her, die dem Skelett mariner Algen täuschend ähnlich sehen (Abb. 3 in Lit.^[20]). Strukturdireigend wirkte bei diesen Festkörpersynthesen eine Mikroemulsion aus Didodecyldimethylammoniumbromid, Tetradecan und Wasser (in dem Calciumhydrogencarbonat gelöst war), Stoffe also, die auch eine aus einfachen organischen Stoffen zusammengesetzte supramolekulare Struktur aufbauten^[20]. Oliver, Coombs und Ozin gelang durch Kombination von Phosphorsäure, primären Alkylaminen und Pseudoboehmit in Tetraethylenglycol die Herstellung hohler Alumophosphatkugeln^[21b]. Diese Arbeitsgruppe weist aber auch darauf hin, daß diese „Skelette aus dem Becherglas“ schon lange im Archivschrank der Wissenschaft stehen^[22]: Der Holländer Pieter Harting veröffentlichte bereits 1872 seine im Jahre 1840 begonnenen Untersuchungen „On the Artificial Production of Some of the Principal Organic Calcareous Formations“ und betonte dabei die steuernde Wirkung organischer Substanzen^[23].

Stichworte: Katalyse · Mesoporöse Materialien · Metalloxide · Tenside

- [1] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865–867.
- [2] S. A. Bagshaw, S. A. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242–1244.
- [3] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, im Druck.
- [4] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2202–2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014–2017.
- [5] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426–430.
- [6] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 597–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 5.
- [7] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [8] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361.
- [9] M. E. Davis, *CHEMTECH* **1994**, 22.
- [10] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712; 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. McCullon, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [11] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127–131; P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 729–732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 696–699.
- [12] G. Perego, G. Bellussi, C. Gorno, M. Taramasso, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 129; B. Notari, *ibid.* **1988**, *37*, 413.
- [13] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321–323; A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147–148; D. Zhao, D. Goldfarb, *ibid.* **1995**, 875–876; Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang, H. X. Li, *ibid.* **1995**, 973–974; A. Sayari, C. Danumah, I. L. Moudrakovski, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 813–815; S. Gontier, A. Tuel, *Zeolites* **1995**, *15*, 601–610; *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 161–171.
- [14] a) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321; b) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191; c) U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387–1388.
- [15] Über eine interessante Variante der Arbeit mit einem neutralen Templat wurde kürzlich berichtet (G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368). Die Autoren verwenden kommerzielle nichtionische Tenside wie Octaethylenglycolhexadecylether in so hohen Konzentrationen, daß die wäßrige Lösung des Tensids eine einheitliche, kontinuierliche flüssigkristalline Phase bildet. Durch Zugabe von Silicatlösung ließen sich – ganz im Gegensatz zur herkömmlichen Synthese, die nur feine Pulver liefert – monolithische Tensid/Siliciumdioxid-Mesostrukturen gewinnen. Die Monolithe bekommen allerdings beim Erhitzen Risse. Ließe sich die Temperaturbeständigkeit erhöhen und wären mesoporöse Monolithe erhältlich, so würde dies das Anwendungsspektrum dieser Materialklasse wesentlich erweitern.
- [16] P. Behrens, A. M. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse; diese Arbeiten werden von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Spezifische Phänomene in der Si-Chemie“ unterstützt (Be 1664/5-1).
- [17] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2083.
- [18] G. A. Ozin, *Adv. Chem. Ser.* **1995**, *245*, 334.
- [19] L. Addadi, S. Weiner, *Angew. Chem.* **1992**, *105*, 159–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 153–169; *Biomineralization. Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989.
- [20] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, *377*, 320–323.
- [21] a) S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, *378*, 47; b) S. Oliver, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 931–935; c) G. A. Ozin, S. Oliver, *ibid.* **1995**, *7*, 943–947.
- [22] S. Oliver, G. A. Ozin, L. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 948–951.
- [23] P. Harting, *Q. J. Microsc. Sci.* **1872**, *12*, 118–123.
- [24] C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 1–20.