

Kraftmikroskopische Untersuchung des Kristallwachstums von Zeolith Y **

Michael W. Anderson*, Jonathan R. Agger,
John T. Thornton und Nicola Forsyth

Zeolithe sind eine der wichtigsten Klassen von heterogenen Katalysatoren. Ihre mikroporösen Eigenschaften und die sich daraus ergebenden großen Oberflächen sorgen sowohl für hohe Selektivität als auch für hohe Aktivität. Zwar können mittlerweile mehr als hundert zeolithartige Verbindungen mit unterschiedlichen Porengemometrien hergestellt werden, doch ist ihre Synthese noch immer eine „schwarze Kunst“. Zeolithe werden aus alkalischen Alumosilicat-Gelen hergestellt, die in einigen Fällen organische Kationen enthalten. Es gibt mindestens zwei Kristallisationswege: Gemäß der ersten Route kristallisieren Gel-Partikel direkt ohne Materialtransport, was zu kugelförmigen, hochgradig verzwilligten Kristallen führt. Nach der zweiten wachsen einzelne Zeolithkristalle, wobei die zum Wachstum benötigten Teilchen dem Kristall aus der Gelpause zugeführt werden. Diese Untersuchung beschäftigt sich mit Kristallisationen vom zweiten Typ.

Neuartige Zeolithgerüste werden häufig durch Zugabe großer organischer Kationen in die Synthesemischung hergestellt. Es ist aber nicht klar, ob diese Kationen als Struktur-Template oder -Blockierer fungieren. Es sind einige Synthesen bekannt, bei denen das organische Molekül perfekt in die sich aufbauende Tunnelstruktur paßt (z.B. das Tetrapropylammonium-Ion in ZSM-5), und es ist verlockend, die Moleküle in diesen Fällen als echte Template anzusehen. Oftmals aber kann dieselbe Struktur auch mit anderen oder gar ohne organische Moleküle hergesellt werden – wiederum ist ZSM-5, der mit vielen unterschiedlichen organischen Molekülen oder auch einfach in Gegenwart von Na^+ -Ionen hergestellt werden kann, ein gutes Beispiel.

Vom Standpunkt der Katalyse aus gesehen, ist Zeolith Y (Strukturbezeichnung FAU) der wichtigste Zeolith, nicht zuletzt weil er beim katalytischen Cracken von Erdöl verwendet wird. Ein interessantes Beispiel für die strukturdirezierende Wirkung organischer Moleküle ist die Synthese des hexagonalen Polymorphs des Zeolith Y mit der Strukturbezeichnung EMT in Gegenwart von [18]Krone-6 und Na^+ -Ionen^[11]. Sowohl FAU als auch EMT lassen sich durch Verknüpfung von Sodalithkäfigen (abgestumpften Oktaedern) über Doppel-Sechsringe aufbauen. Die Anordnung der Sodalithkäfige entspricht bei FAU dem Zinkblende- und bei EMT dem Wurtzitzyt. Es wurde gezeigt^[12], daß sich in den abgeflachten Käfigen von EMT $[\text{Na}(18\text{kronen}-6)]^+$ -Komplexkationen befinden, die in diese Käfige sehr gut hineinpassen. Die EMT-Struktur wurde ursprünglich von Breck vorgeschlagen^[13] und ist als Breck Structure Six (BSS) bekannt. Ihre Synthese galt lange als schwierig. Das kubische Polymorph Zeolith Y dagegen läßt sich sehr einfach aus einem Alumosilicat-Gel herstellen, das nur Na^+ -Ionen enthält.

* Dr. M. W. Anderson, Dr. J. R. Agger

Department of Chemistry, UMIST

P.O. Box 88, GB-Manchester, M60 1QD (Großbritannien)

Telefax: Int. + 161/236-7677

E-mail: M. Anderson@umist.ac.uk.

J. T. Thornton

Digital Instruments

520 E. Montecito St., Santa Barbara, CA (USA)

Dr. N. Forsyth

L. O. T. Oriel

1 Moie Business Park, GB-Leatherhead, KT22 7AU (Großbritannien)

** Wir danken der Europäischen Kommission für die Förderung von J.R.A. (ESPRIT und EPSRC), Osamu Terasaki für nützliche Diskussionen und Ian Brough für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Da sich EMT und FAU aus den gleichen Baueinheiten aufbauen lassen, bilden sie, wie in vielen Synthesen mit organischen Molekülen festgestellt wurde, sehr leicht Verwachsungen^[4]. Wie EMT kann auch FAU mit einem Kronenether ([15]Krone-5) synthetisiert werden, und mit Mischungen aus [18]Krone-6 und [15]Krone-5 lassen sich Verwachsungen der beiden Materialien kontrolliert herstellen^[5–9]. Es wurde auch ein Mechanismus für die Kristallisation von EMT vorgeschlagen^[6, 7], nach dem die strukturstabilisierende Wirkung von [18]Krone-6 erklärt werden kann. Danach wird der Kristallisationsprozeß als Schichtwachstum betrachtet, eine Sichtweise, die durch Untersuchung von Oberflächen-Wachstumsstufen mit hochauflöster Elektronenmikroskopie (HR-EM) unterstützt wird. Die wachsende Schicht wird dabei mit [18]Krone-6 an Taschen auf der Oberfläche dekoriert, so daß die nächste Wachstumsschicht nicht inversions-, sondern spiegelsymmetrisch zur vorherigen, dekorierten wächst und daher die EMT-Struktur entsteht. Der vorgeschlagene Mechanismus des schichtartigen Wachstums basierte hauptsächlich auf Befunden der Elektronenmikroskopie, die allerdings nur eine Projektion des Kristalls liefert. Obwohl so Wachstumsstufen nachgewiesen werden konnten, blieb die Morphologie der von diesen Stufen eingerahmten Oberflächenterrassen unklar.

Durch Kraftmikroskopie (*atomic force microscopy, AFM*) wurden die Oberflächenmerkmale von Zeolithmineralien^[11] sowie die Einzelheiten des Kristallwachstums von organischen^[11] und anorganischen Materialien^[12] untersucht. Hier beschreiben wir die rasterkraftmikroskopische Abbildung der Oberflächen von FAU- und EMT-Kristallen, die mit Kronenether-Templaten hergestellt wurden, um Aussagen über die Morphologien der Wachstumsflächen zu erhalten. Die mit Kronenethern durchgeführten Synthesen liefern im Vergleich zu den herkömmlichen Herstellungsverfahren recht große (> 1 μm), defektfreie Zeolith-Y-Kristalle, die für AFM-Untersuchungen gut geeignet sind.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der FAU- und EMT-Proben (Abb. 1) zeigen die oktaedrische bzw. hexagonale

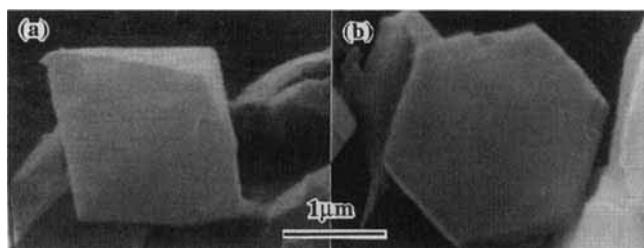


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: a) ein FAU-Kristall mit oktaedrischer Tracht und einer Kantenlänge von ca. 1 μm ; b) ein EMT-Kristall mit der Tracht eines hexagonalen Prismas und einer Kantenlänge von ca. 1 μm .

Kristallmorphologie. Bei FAU gehören alle Flächen zu $\{111\}_c$, bei EMT treten als obere und untere Fläche $\{001\}_h$ und als Seitenflächen $\{100\}_h$ auf (c und h bezeichnen das kubische bzw. das hexagonale Kristallsystem). Abbildung 2a zeigt das AFM-Bild einer der $\{111\}_c$ -Flächen von FAU. Deutlich erkennbar ist die dreieckige Gestalt der Fläche mit einer Kantenlänge von etwa 1 μm . Auf der Oberfläche des Kristalls befinden sich viele dreieckige Terrassen, wobei die Dreiecke in bezug auf die dreieckige Kristallfläche um 60° gedreht sind. Eine Querschnittsanalyse (Abb. 2b) ergab, daß die Terrassenflächen einheitlich eine Dicke von etwa 1.5 nm aufweisen. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit der kristallographisch berechneten Dicke einer Faujasitschicht von 1.43 nm (siehe die [110]-Projektion in Schema 1) und mit den durch HR-EM bestimmten Stufenhöhen^[7].

a)

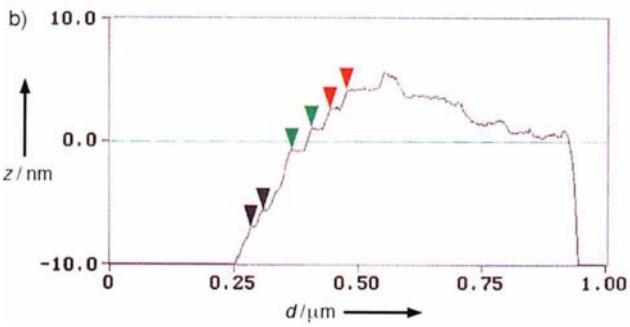
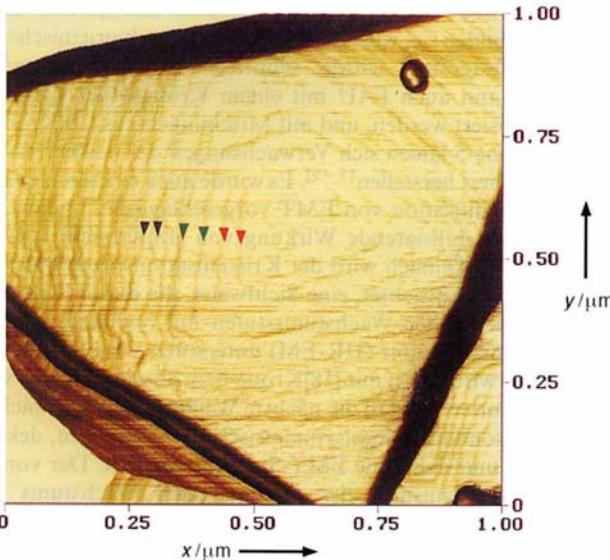
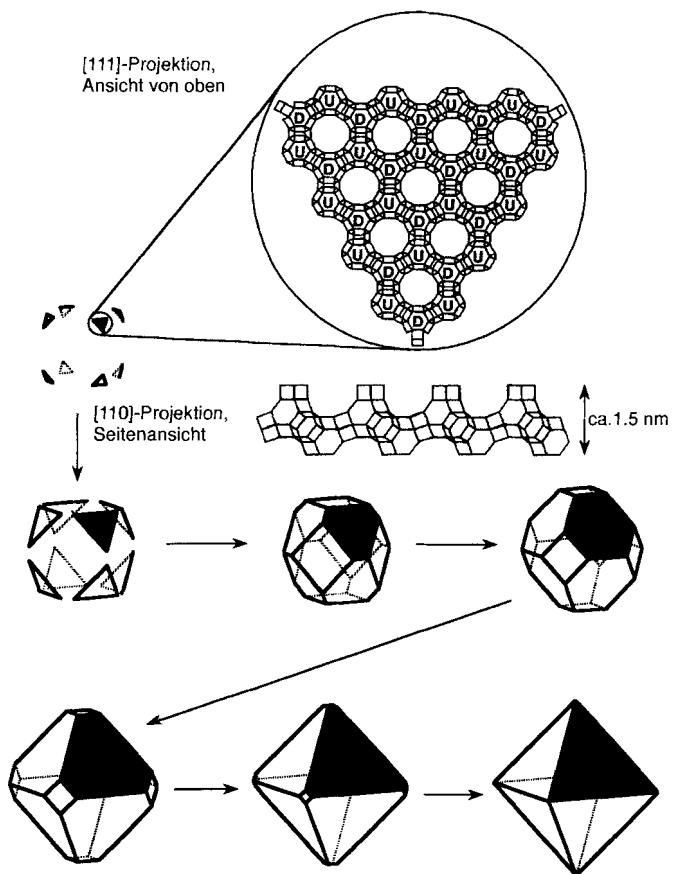


Abb. 2. a) AFM-Bild (TappingMode) einer $\{111\}_c$ -Oberfläche der FAU-Struktur. Die Dreiecksterrassen sind Wachstumsstufen mit einer Höhe von ca. 1.5 nm. Dieser Wert ergibt sich aus der Querschnittsanalyse (b), die die Höhen und die Abstände der Kristallstufen zeigt (d : laterale Verschiebung in der xy -Ebene). Die farbigen Pfeile entsprechen den folgenden Stufenhöhen und (in Klammern) den lateralen Abständen zwischen den Stufen: rot: 1.5 nm (33 nm); grün: 1.7 nm (39 nm); schwarz: 1.4 nm (25 nm).

Anhand des AFM-Bildes der FAU-Struktur werden mehrere wichtige Merkmale deutlich: 1) Die Dreiecke der Terrassen sind in bezug auf die des Kristalls um 60° um $[111]_c$ gedreht. 2) Die Orientierung aller Dreiecksterrassen ist gleich. 3) Der Abstand zwischen den Terrassenkanten nimmt zu den Kristallkanten hin ab.

Das erste Merkmal ist auf den ersten Blick überraschend. Man könnte erwarten, daß die Kristall- und die Terrassenflächen die gleiche Orientierung haben. Wegen der Verdrehung der Terrassen ist aber ein Schichtwachstum möglich, das den gesamten Kristall erfaßt, wie Schema 1 zeigt. Hier sind acht wachsende Terrassen dargestellt, von denen eine schwarz hervorgehoben ist. Sich neu bildende Terrassen haben ihren Kristallkeim auf einer der $\{111\}_c$ -Kristallflächen und sind dreieckig, wie die $[111]$ -Projektion zeigt. In diesen Projektionen stellen die Ecken Silicium- oder Aluminiumatome dar, die durch Sauerstoffbrücken verknüpft sind. (Die Sauerstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Sie liegen etwa in der Mitte jeder Verbindungsleitung.) Die trigonale Symmetrie einer Faujasitschicht läßt sich in der $[111]$ -Projektion erkennen, wobei mit U („up“) und D („down“) die vertikale Verschiebung der Soda-lith-Baueinheiten gekennzeichnet ist. Diese trigonale Symmetrie drückt sich in der dreieckigen Gestalt der wachsenden Terrassen aus. Wenn die dreieckigen Terrassen größer werden, wachsen sie mit den Terrassen anderer $\{111\}_c$ -Flächen zusammen und ergeben so die sechsseitigen Flächen eines abgestumpften Okta-



Schema 1. Schematische Darstellung des Terrassenwachstums auf einer $\{111\}_c$ -Fläche eines FAU-Kristalls.

eders. So ist ein einheitliches Wachstum aller $\{111\}_c$ -Flächen eines Kristalls gewährleistet. Hätten die wachsenden dreieckigen Terrassen die gleiche Orientierung wie die Kristallflächen, so würden alle Flächen unabhängig von ihren Nachbarflächen wachsen, was zu irreguläreren Kristallen führen würde.

Das zweite Merkmal, also die Tatsache, daß auf jeder Kristallfläche alle Dreiecksterrassen in der gleichen Orientierung wachsen, läßt sich auf die dreizählige Symmetrie der Faujasitschichten (Schema 1) und auf die Beziehungen zwischen den Strukturen der verknüpften Schichten zurückführen. Ein rein kubischer Faujasitkristall weist eine ABCABC-Stapelfolge der Faujasitschichten auf, wobei aufeinanderfolgende Schichten zueinander lateral verschoben, aber nicht verdreht sind. Die Drehung einer Schicht um 60° ergäbe einen ungünstigen planaren Baufehler und entspräche der Bildung eines kleinen Abschnittes mit EMT-Struktur. In der Schichtfolge ABCAB*ABCABC liegt ein EMT-Abschnitt vor (fett hervorgehoben; die verdrehte B-Schicht ist mit einem Stern gekennzeichnet). Eine solche ungünstige Verdrehung zwischen miteinander verknüpften Schichten läßt sich nur mit [18]Krone-6 als strukturdirezierendem Agens erzwingen.

Das dritte Merkmal, also der abnehmende Abstand zwischen den Terrassenkanten, wurde bereits durch HR-EM^[17] festgestellt. Es kann mit dem Wachstumsmechanismus erklärt werden, wenn man einen „Terrace-ledge-kink“-Prozeß (TLK) annimmt. Danach wachsen die Terrassen über die Anlagerung an unvollendete Reihen von Bausteinen in Halbkristalllagen (siehe Einschub in Abb. 3). Die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur wachsenden Fläche wird dabei durch die Keimbildungszeit einer neuen Terrasse bestimmt. Numeriert man die Terrassen

(wobei die kleinste (oberste) Terrasse die Nummer 1 erhält) und nimmt an, daß die Terrassen-Keimbildungszeit eine Konstante ist, so entspricht die Terrassenummer einer Zeiteinheit. Die Größe einer jeden Terrasse wird davon abhängen, wie lange sie wachsen konnte. Die Terrassen mit einer kleinen Terrassenummer hatten die kleinste Wachstumszeit und sind daher am kleinsten. Wenn sich die Terrassen durch die Ablagerung von Kristallbausteinen aus der Lösung an einer Halbkristalllage, einem Platz mit einer konstanten Fläche, vergrößern, so wächst die Fläche einer Terrasse mit einer konstanten Geschwindigkeit. Deshalb sollte die Wachstumszeit (und die Terrassenummer) linear von der Terrassenfläche abhängen. Die Terrassenstufen werden dementsprechend zunehmend enger zusammenliegen, da der Stufenabstand von der Quadratwurzel der Terrassenfläche abhängt. Statt der Terrassenfläche haben wir einen Flächenkoeffizienten gewählt. Geeignet dafür ist das Quadrat eines beliebigen linearen Parameters des Dreiecks – beispielsweise das Quadrat der Höhe des Dreiecks, h^2 . Abbildung 3 zeigt die lineare Abhängigkeit der Terrassenummer n vom Flächenkoeffizienten h^2 für wachsende Terrassen. Der Einschub zeigt eine schematische Darstellung des Wachstums an Halbkristalllagen.

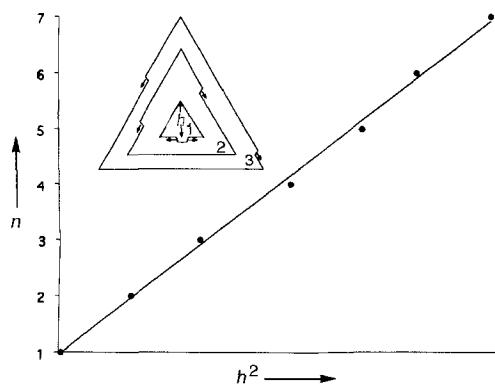


Abb. 3. Lineare Abhängigkeit der Terrassenummer n vom Flächenkoeffizienten h^2 für wachsende Terrassen. Der Einschub zeigt eine schematische Darstellung des Wachstums an Halbkristalllagen.

are Beziehung zwischen der Terrassenwachstumszeit (der Terrassenummer n) und dem Terrassenflächenkoeffizienten h^2 , wodurch die Gültigkeit des Wachstumsmechanismus bestätigt wird.

Man sollte beachten, daß die AFM- wie auch die HR-EM-Untersuchungen nach dem Kristallwachstum durchgeführt werden. Es ist nicht klar, ob sich die Oberflächenstruktur nach dem Entfernen der Kristalle aus der überstehenden Lösung noch verändert hat. Des weiteren ist bekannt, daß, wenn die Übersättigung eines Synthesemediums abnimmt, die Flächen mit niedrigen Indices wie $\{111\}_c$ als erstes zu wachsen aufhören^[13]. Im Falle von FAU aber sind die $\{111\}_c$ -Flächen die einzigen exponierten Flächen. Sie werden sich daher alle ähnlich verhalten. Die reguläre Gestalt der Oberflächenterrassen und die ausgezeichnete Linearität der Beziehung zwischen der Terrassenfläche und der Wachstumszeit belegen überzeugend, daß die Terrassen grundlegende Einheiten im Wachstumsprozeß sind und daß der Zeolith Y nach einem Schichtmechanismus wächst. Ein – allerdings sehr schwieriges – Experiment, das endgültige Klarheit bringen könnte, wäre eine In-situ-AFM-Untersuchung des Kristallwachstums.

Abbildung 4a zeigt das AFM-Bild einer partiell verhüllten $\{001\}_h$ -Fläche von EMT. Die hexagonale Gestalt der Fläche mit einer Kantenlänge von ca. 0.6 µm ist einwandfrei zu erkennen. Obwohl die Gesamt-Terrassentopographie nicht so eindeutig erkennbar ist wie bei FAU, fallen doch die hexagonale Gestalt und die zu den Kristallkanten hin abnehmende Terrassenbreite

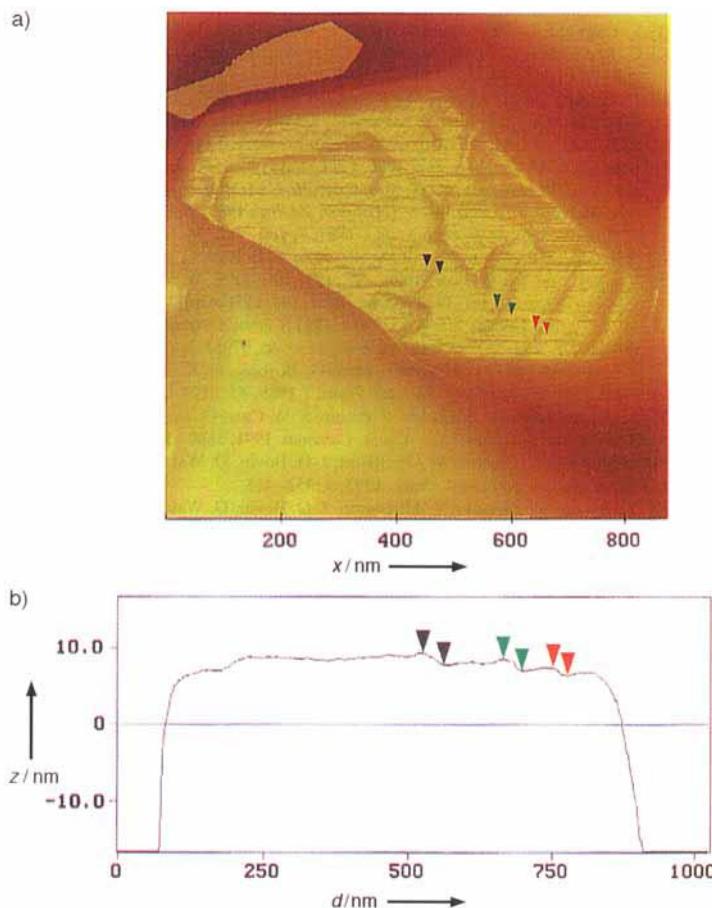


Abb. 4. a) AFM-Bild (TappingMode) eines EMT-Kristalls, das eine partiell verhüllte $\{001\}_h$ -Oberfläche zeigt. Wie die Querschnittsanalyse (b) ergab, weisen die Terrassen eine Höhe von ca. 1.5 nm auf, was einer Faujasitschicht entspricht (d : laterale Verschiebung in der xy -Ebene). Die farbigen Pfeile entsprechen den folgenden Stufenhöhen: rot: 1.0, grün: 1.5, schwarz: 1.5 nm.

auf. Die hexagonale Terrassmorphologie ist eine Folge der entlang der $\{001\}_h$ -Richtung durch die ABAB-Stapelfolge der Faujasitschichten hervorgerufenen Symmetrie. Zwar weisen die A- und B-Schichten jeweils dreizählige Symmetrie auf (siehe Schema 1), doch wird durch die Verdrehung der Schichten um 60° eine Drehachse mit pseudo-sechszähliger Symmetrie erzeugt. Die Querschnittsanalyse (Abb. 4b) zeigt wiederum, daß die Terrassen ungefähr 1.5 nm dick sind und daß ihre Dicke sehr einheitlich ist. Die Wachstumsterrassen von EMT sind weniger gut definiert als die von FAU, was eine Folge der größeren Zahl an Defekten im EMT ist^[17].

Experimentelles

Die Zeolithe wurden im System $10 \text{ SiO}_2 : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.4 \text{ Na}_2\text{O} : 140 \text{ H}_2\text{O} : 1.0 \text{ Kronether}$ hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren kolloidales Siliciumdioxid (40 Gew.-%, HS-40 Ludox), Natriumaluminatlösung (40 Gew.-%) und [15]Krone-5 oder [18]Krone-6 (Aldrich). Die Gele wurden zwei Tage bei Raumtemperatur gealtert und zur Kristallisation in Teflonkolben acht Tage bei 95°C gelagert.

AFM-Bilder wurden mit einem Nanoscope Multimode Microscope von Digital Instruments im TappingMode aufgenommen. Um laterale Bewegungen der Proben zu verhindern, wurden diese auf eine Oberfläche geklebt. Die Bilder wurden einer Fitprozedur (first order plane fit) in x - und y -Richtung unterzogen, um die Kristallterrassen einzubauen. Die simulierte Beleuchtung dient der Betonung der Kristallstufen. In den schwarzen Bereichen an den Kristallkanten ist die Neigung der Oberflächentopographie größer als an der Seite der Sondenspitze. Diese Bereiche enthalten daher nur Informationen über die Gestalt der Spitze und keine topographischen Informationen.

Eingegangen am 30. Oktober 1995 [Z 8513]

Stichworte: Kraftmikroskopie · Kristallisation · Zeolithe

- [1] E. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.
 [2] C. Baerlocher, L. B. McCusker, R. Chiapetta, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 269–280.
 [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**, S. 56.
 [4] J. M. Thomas, M. Audier, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1221–1222; M. J. M. Treacy, J. M. Newsam, R. A. Beyerlein, M. E. Leonowicz, D. E. W. Vaughan, *ibid.* **1986**, 1211–1213; J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, D. E. W. Vaughan, K. G. Stohmaier, W. J. Mortier, *ibid.* **1989**, 493–495; J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Cartlidge, *Zeolites* **1989**, *9*, 423–427; S. Ernst, G. T. Kokotailo, J. Weitkamp, *ibid.* **1987**, *7*, 180–182; M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, D. E. W. Vaughan, R. A. Beyerlein, S. B. Rice, C. B. deGruyter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, *111*, 177–190; D. E. W. Vaughan (Exxon), *Eur. Pat. Appl. 315461, 1988* [*Chem. Abstr.* **108**, 115126m]; D. E. W. Vaughan, M. G. Barret (Exxon), US-A 4333859, **1982** [*Chem. Abstr.* **98**, 75170n]; J. Jiric (Mobil Oil), *ibid.* 3972983, **1976** [*Chem. Abstr.* **86**, 92954r]; *ibid.* 4021331, **1977** [*Chem. Abstr.* **86**, 195783p]; V. Fülop, G. Borbely, H. K. Beyer, S. Ernst, J. Weitkamp, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2127–2139.
 [5] M. W. Anderson, K. S. Pachis, F. Prébin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1660–1664.
 [6] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 452–458.
 [7] T. Ohsuna, O. Terasaki, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Proc. R. Soc. London A*, im Druck.
 [8] J. P. Arhancet, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 567–569.
 [9] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 265–282.
 [10] A. L. Weisenhorn, J. E. MacDougall, S. A. C. Gould, S. D. Cox, W. S. Wise, J. Massie, P. Maivald, V. B. Elings, G. D. Stucky, P. K. Hansma, *Science* **1990**, *247*, 1330–1333; J. E. MacDougall, S. D. Cox, G. D. Stucky, A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, W. S. Wise, *Zeolites* **1991**, *11*, 429–433; M. Komiyama, T. Yashima, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1994**, *33*, 3761–3763.
 [11] S. Manne, J. P. Cleveland, G. D. Stucky, P. K. Hansma, *J. Cryst. Growth* **1993**, *130*, 333–340; S. D. Durbin, W. E. Carlson, *ibid.* **1992**, *122*, 71–79.
 [12] P. E. Hillner, A. J. Gratz, S. Manne, P. K. Hansma, *Geology* **1992**, *20*, 359–362; P. E. Hillner, S. Manne, A. J. Gratz, P. K. Hansma, *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 1387–1393; A. J. Gratz, S. Manne, P. K. Hansma, *Science* **1991**, *251*, 1343–1346.
 [13] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. R. Soc. A* **1951**, *243*, 299–358.

Strukturen. Auch die nanotubulären Assoziate von Ghadiri et al.^[4] sind ein schönes Beispiel für solche durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Überstrukturen. Dative Bindungen zu Übergangsmetallen können ebenfalls zur Selbstorganisation genutzt werden. Lehn gelang durch Koordination von Übergangsmetallatomen mit Oligopyridinen der Aufbau von Dreifachhelices, Leiterpolymeren und molekularen Gittern^[5]. Von uns ist eine durch Uranyl-Kationen vermittelte Selbstorganisation von kleinen Aggregaten und von Polymeren mit bandartiger Struktur beschrieben worden^[6]. Wir berichten nun darüber, wie sich über einen kontrollierten Aufbau metallorganische Dendrimere herstellen lassen.

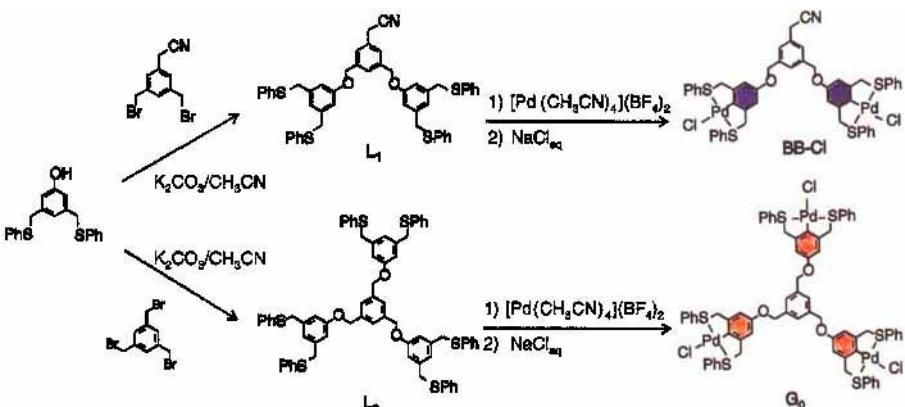
Dendrimere sind reizvolle, nanometergroße Verbindungen mit einer sehr spezifischen Architektur^[7,8]. Ihre Herstellung gelingt sowohl über konvergente als auch über divergente Routen^[9], wobei eine mit jeder Generation steigende Zahl kovalenter Bindungen geknüpft wird. Einige wenige Dendrimere, die Übergangsmetalle enthalten, wurden beschrieben^[10]: van Koten et al. haben metallierte Dendrimere als homogene Katalysatoren eingesetzt^[11]. Balzani et al. berichteten über eine Synthese von metallorganischen Dendrimeren mit Übergangsmetallatomen in jeder Generation, wobei abwechselnd Umsetzungen an den Metallzentren und Schutzgruppenmanipulationen an den Liganden durchgeführt wurden^[12]. Dagegen wurden von Achar und Puddephat Dendrimere durch oxidative Additionen an Pt^{II}-Komplexe aufgebaut^[13].

Erst kürzlich haben wir einen Zugang zu großen, kugelförmigen Organopalladiumkomplexen über eine „echte“ Selbstorganisation beschrieben^[14]. Wir berichten hier über die kontrollierte Anwendung dieses Prozesses zur Herstellung von metallorganischen Dendrimeren der ersten, zweiten und dritten Generation. Unser Synthesekonzept beruht auf einer kontrollierten Assoziation von Bausteinen, die alle notwendigen Informationen enthalten, unter Nutzung der Koordinationschemie von Pd^{II} (Schema 1). Dazu haben wir im Baustein BB-Cl (siehe Sche-

Kontrollierter Aufbau nanometergroßer, metallorganischer Dendrimere **

Wilhelm T. S. Huck, Frank C. J. M. van Veggel* und David N. Reinhoudt*

Die Synthese von wohldefinierten nanometergroßen Strukturen ist von beachtlichem Interesse^[1]. Da der Aufbau solcher Strukturen durch Knüpfung kovalenter Bindungen mehrstufige Synthesen erfordert^[2], wurden Strategien unter Nutzung von Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen entwickelt. Whitesides et al.^[3] erhielten aus Melamin und Barbitursäure infolge starker Wasserstoffbrückenbindungen stabile rosettenförmige



Schema 1. Schematische Darstellung des kontrollierten Aufbauprozesses.

ma 2) zwei kinetisch inerte, dreizähnige „Pinzetten“-Liganden und eine labil koordinierende Cyanogruppe vereint. Der Zentralbaustein **G**₀ ist *C*₃-symmetrisch und hat drei Palladiumzentren.

Durch vorübergehendes Schützen der Metallzentren mit stark koordinierenden Cl[−]-Ionen wird eine Koordination der Cyanogruppen vermieden. Das weitere Wachstum des Palladiumkomplexes **G**₀ wird durch Austausch der Cl[−]- durch nichtkoordinierende BF₄[−]-Ionen mit AgBF₄ erreicht. Addition von drei Äquivalenten des geschützten Bausteins **BB-Cl** liefert die nächste Generation, **G**₁. Durch zweimaliges Wiederholen dieser

[*] Dr. Ir. F. C. J. M. van Veggel, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt
Drs. W. T. S. Huck

Laboratory of Organic Chemistry and MESA Research Institute
University of Twente
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Telefax: Int. +31/4894645
E-mail: orgchem@ct.utwente.nl

[**] Diese Arbeit wurde von der Dutch Foundation for Chemical Research (SON) gefördert. Unser Dank gilt Prof. N. Nibbering und R. Fokkens, Universität Amsterdam, für die Anfertigung der Elektrospray-Massenspektren.