

# Mesoporöse anorganisch-organische Hybridmaterialien

Guido Kickelbick\*

### Stichwörter:

Mesoporöse Materialien · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Selbstorganisation · Silane · Sol-Gel-Prozesse

In den letzten Jahren erlangten periodische mesoporöse Materialien eine hohe Aufmerksamkeit wegen der Möglichkeiten, ihre Porenstruktur, Netzzusammensetzung und Morphologien über einen weiten Bereich maßzuschneidern. Auf den vielversprechenden Eigenschaften dieser Materialien, die häufig ihrer großen Oberfläche zuzuschreiben sind, beruhen zahlreiche potenzielle Anwendungen, unter anderem in der Trennungstechnologie (Chromatographie, Membranen usw.), Katalyse, Nanoelektronik, in Sensoren und als räumlich definierte Wirtmaterialien für Verbindungen oder Reaktionen.<sup>[1]</sup>

Die Synthese hexagonal geordneter silicatischer oder aluminosilicatischer mesoporöser Materialien (MCM-41-Materialien) mit flüssigkristallinen Phasen ionischer Tenside als Template wurde erstmals 1992 von Kresge et al. beschrieben.<sup>[2,3]</sup> Schon bald stellte sich heraus, dass diese neue Methode auch für die Synthese weiterer poröser anorganischer Materialien verwendet werden konnte, z.B. verschiedener Oxide,<sup>[4-6]</sup> Metallsulfide,<sup>[7,8]</sup> Phosphate<sup>[9]</sup> und Metalle.<sup>[10,11]</sup> Viele lytrophe flüssigkristalline Tenside und phasenseparierte Block-copolymeren wurden als Template für die Anordnung anorganischer Gerüste verwendet, wodurch ungeordnete, hexagonale oder kubische Strukturen mit steuerbaren Röhrendurchmessern zwischen 2 und 100 nm hergestellt wurden.

Organische Funktionalitäten in diesen Materialien wurden bald ein we-

sentlicher Gegenstand der Forschung, da sie ermöglichen, die chemischen Eigenschaften der porösen Materialien zu beeinflussen. Durch Aufbringung organischer Gruppen mittels nachträglicher Reaktion von  $RSi(OR)_3$ ,  $RSiCl_3$  oder  $R_2SiCl$  mit der Porenoberfläche resultierten funktionelle mesoporöse anorganisch-organische Hybridmaterialien (Abbildung 1). Dieser Prozess wurde eingesetzt, um eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Gruppen auf der Oberfläche der Poren zu verankern, unter anderem metallorganische Verbindungen, Amino- und Thiol-Gruppen und Epoxide. Diese Methode führte jedoch sehr häufig zu einer relativ niedrigen Beladung, einer inhomogenen Verteilung der funktionellen Gruppen und einem kleineren Porenvolumen. Als alternatives Verfahren etablierte sich die direkte Verwendung von Organosiloxanen während der Synthese durch deren Cokondensation mit Tetraalkoxy-silanen (Abbildung 1). Dies führte zwar zu einer höheren Beladung, dennoch konnte eine Grenze von ca. 25 %  $RSiO_3$ -Gruppen nicht überschritten werden, da dann die Mesostuktur kollabierte.

Funktionelle Gruppen wie Vinyl,<sup>[12,13]</sup> 3-Sulfanylpropyl,<sup>[14,15]</sup> Phenyl,<sup>[16]</sup> Aminopropyl,<sup>[14,17]</sup> Cyanethyl,<sup>[17]</sup> Diphenylphosphanylpropyl<sup>[18]</sup> wurden über dieses Verfahren in das anorganische Netzwerk eingebaut. Vor kurzem wurden auf diesem Prinzip aufbauend Amphiphile mit einer abspaltbaren Alkylkette und einer Organosiloxankopfgruppe als Template für die Synthese mesoporöser silicatischer Materialien verwendet.<sup>[19]</sup> Nach der Synthese wurden die Alkylketten abgespalten und entfernt, wodurch Nanoporen mit einer dicht funktionalisierten Oberfläche zurückblieben.

Eine Erweiterung der oben genannten Konzepte war die Einführung bifunktioneller Organosiloxanvorstufen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[(R'O)_3Si]_mR$  ( $m \geq 2$ ) als Netzwerk bildende Verbindungen, die auch als verbrückte Silsesquioxane bezeichnet werden (Abbildung 2). Die resultierenden Materialien, periodische mesoporöse Organosilicate (PMOs), enthalten organische Gruppen als wesentlichen Bestandteil des anorganischen Oxiderüsts, wobei anorganische und organi-

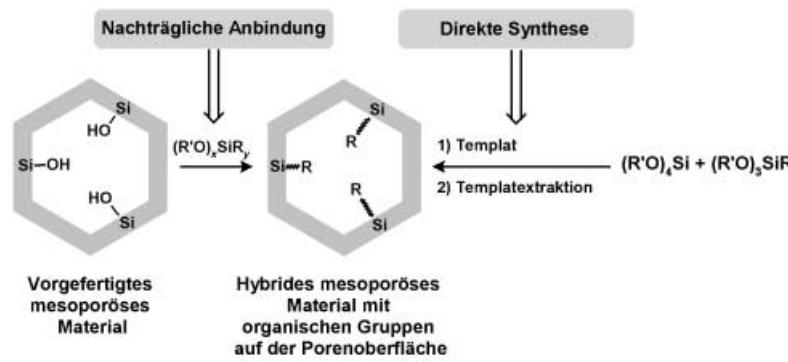
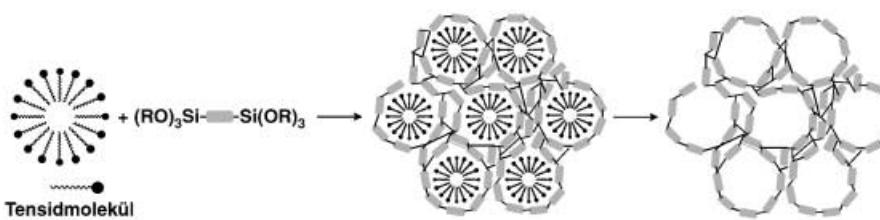


Abbildung 1. Synthese von mesoporösen Hybridmaterialien mit funktionellen Gruppen, die in die Kanäle ragen.

[\*] Dr. G. Kickelbick  
Institut für Materialchemie  
Technische Universität Wien  
Getreidemarkt 9, 1060 Wien (Österreich)  
Fax: (+43) 1-58801-15399  
E-mail: guido.kickelbick@tuwien.ac.at



**Abbildung 2.** Synthese von periodischen mesoporösen Organosilikaten (PMOs).

sche Komponente kovalent miteinander verknüpft sind. Infolgedessen wurde die „Chemie im Hohlraum“, die mit den klassischen MCM-41-Materialien untersucht wurde, durch die „Chemie der Röhrenwand“ erweitert.<sup>[20]</sup> Dieser Weg führt zu wichtigen Materialeigenschaften, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind. Zuerst sind die organischen Anteile homogen in der Röhrenwand verteilt, wodurch eine maximale Beladung von 100% erreicht wird. Außerdem blockieren organische Gruppen, die in die Röhrenwand eingebracht werden, keine Poren. Durch die Integration der „weichen“ organischen Gruppen sollten auch mechanische Eigenschaften erreicht werden, die sich deutlich von denen der klassischen rein anorganischen mesoporösen Materialien unterscheiden.<sup>[21]</sup> Nicht zuletzt kann eine Änderung der organischen Vorstufen interessante chemische und physikalische Eigenschaften in den Porenwänden induzieren.<sup>[22]</sup>

Der Vorteil der zweifach substituierten Moleküle ist, dass bereits eine Bindung zwischen organischer und anorganischer Gruppe vorhanden und damit die Stöchiometrie zwischen Silicium und Kohlenstoff im Gerüst sichergestellt ist. Beispiele für Organosilosxane, die er-

folgreich in die Porenwände eingebaut wurden, sind Bis(triethoxysilyl)metan,<sup>[20]</sup> Bis(triethoxysilyl)ethan,<sup>[23,24]</sup> Bis(triethoxysilyl)ethen,<sup>[25]</sup> Bis(triethoxysilyl)acetylen,<sup>[22]</sup> 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und verschiedene seiner Derivate,<sup>[22,26-28]</sup> 2,5-Bis(triethoxysilyl)-thiophen,<sup>[22]</sup> 1,4-Bis(triethoxysilyl)ferrocen<sup>[22]</sup> und Bis(triethoxysilyl)bithiophen<sup>[22]</sup> (Abbildung 3). Diese organischen Vorstufen wurden entweder mit klassischen anorganisch-oxidi- schen Netzwerkbildnern wie Tetraethoxysilan (TEOS) cokondensiert oder wa- ren die alleinigen Bausteine des Netzes. Die Art der organischen Gruppe beein- flusst dabei wesentlich die Hydrolyse- stabilität der Si-C-Bindung. Einfachere Moleküle mit Methylen-, Ethylen- oder Ethenylengruppen weisen eine hohe Stabilität während der Synthese auf, komplexere Gruppen zeigen einen si- gnifikanten Anteil an Si-C-Bindungs- brüchen und eine Abnahme der Struk- turordnung im Material.<sup>[22]</sup>

Generell sind die erhaltenen Produkte mit den MCM-41-Materialien vergleichbar, da sie eine hohe Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche zwischen 600 und 1700  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , einen durchschnittlichen Poredurchmesser zwischen 3 nm und 10 nm (von Tensid

und Reaktionsbedingungen abhängig), Wandstärken von 0.7 bis 3.3 nm und enge Porengrößenverteilungen aufweisen.

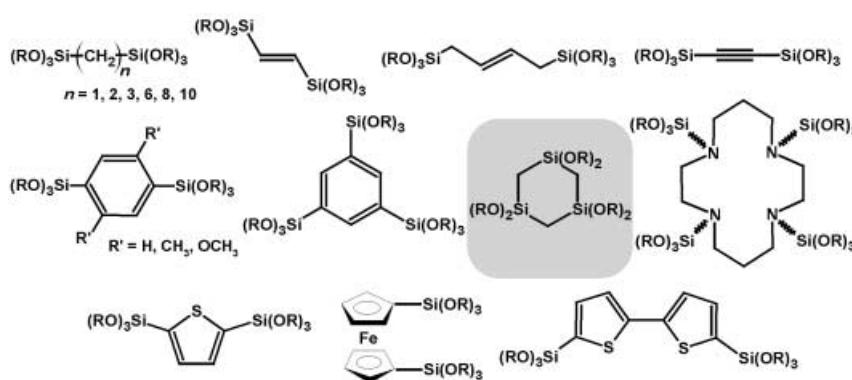
Die Reaktivität der eingebauten organischen Gruppen wurde z.B. durch Bromierung der ungesättigten organischen Gruppen untersucht, wobei die strukturelle Integrität und die Ordnung im Material nicht verändert wurden.<sup>[23,25]</sup> Des Weiteren erhielt man mesoporöse Aminosilicate durch thermische Ammonolyse von Methylen- oder Ethylen-PMOs.<sup>[29]</sup>

Eine interessante Eigenschaft konnte im Fall mesoporöser silicatischer Materialien mit verbrückenden Methylgruppen in den Wänden beobachtet werden. Diese zeigten beim Erhitzen in einer Inertgasatmosphäre eine Metamorphose, bei der sich die ursprünglich verbrückenden organischen Gruppen unter Beibehaltung der mesoskalig geordneten Struktur in terminal gebundene Methylgruppen umwandeln.<sup>[20]</sup>

Strukturelle Ordnung der Porenwände auf molekularer Ebene wurde normalerweise nicht beobachtet, jedoch konnte eine Ordnung durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking in arylsilicatischen Materialien dann beobachtet werden, wenn aromatische Systeme als verbrückende Einheiten verwendet wurden. Dies führt zu einer Art doppeltem Selbstorganisationsprozess durch eine simultane Vororganisation und Anordnung der Tensidmicellen und der Organosiloxanvorstufen, wodurch ein hierarchisch geordneter mesoporöser Festkörper mit einer molekularen Periodizität der Porenoberflächen entsteht [26, 27, 30].

Ein weiterer wichtiger Schritt in der Anwendung von Organosiloxanvorstufen war der Wechsel von Bis(trialkoxy-silyl)-substituierten Molekülen, die lediglich dazu dienten, organische Gruppen in das Gerüst einzubringen, zu dreier- oder mehrfach alkoxy silansubstituierten Einheiten, die auch als Vernetzer in der Bildung des oxidischen Materials fungieren.<sup>[31,32]</sup>

Kürzlich wurde eine ringförmige Vorstufe eingeführt, 1,3,5-Tris(diethoxy-sila)cyclohexan,<sup>[33,34]</sup> in der jedes Silicium-atom gegenüber allen früheren Systemen zwei statt einem organischen Substituenten hat, womit ein höherer Grad an organischer Funktionalisierung in den Wänden möglich wird. Die Verbin-



**Abbildung 3.** PMO-Bausteine.

dung bildet durch die sechs hydrolysierbaren Gruppen im Ring Netzwerke und erlaubt die Herstellung mesoporöser Pulver und orientierter Filme. Das resultierende Material enthielt mesoskalige Kanäle im Abstand von ca. 4.5 nm sowie Mesoporen mit einem Durchmesser von ca. 2.2 nm und einer abgeschätzten Wandstärke von 2.3 nm. Gegenüber anderen komplexen Vorstufen wurde keine Si-C-Bindungsspaltung im entstehenden Material beobachtet. Das Gerüst zeigte relativ hohe thermische Stabilität, wobei eine thermische Umwandlung der verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen in terminal gebundene  $\text{CH}_3$ -Gruppen ähnlich wie bei den aus Bis(triethoxysilyl)methan synthetisierten Materialien beobachtet wurde. Die dünnen, durch Spin-Coating erhaltenen Filme wurden bei 300 °C in einer Stickstoffatmosphäre ohne Rissbildung, Verlust der Mesostuktur und Si-C-Bindungsspaltung calciniert. Daher sind diese Systeme interessante Materialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante ( $k$ ) für zukünftige integrierte Schaltkreise, die sowohl hohe thermische als auch gute mechanische Stabilität aufweisen. Filme mit unterschiedlichen organischen Anteilen wurden durch Cokondensation von Tetramethoxysilan (TMOS) und dem Silsesquioxanring synthetisiert, wobei eine lineare Abnahme von  $k$  mit ansteigendem organischen Gehalt beobachtet werden konnte.  $k$  lag bei Filmen, die gänzlich aus  $[(\text{EtO})_2\text{SiCH}_2]_3$  hergestellt wurden, bei 2.5, konnte durch thermische Behandlung (bis zu 400 °C) jedoch auf 2 abgesenkt werden. Das beschriebene Molekül bietet die Möglichkeit, eine der verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch eine Lithierung gefolgt von einer nucleophilen Substitution zu funktionalisieren und anschließend den funktionalisierten Ring für die Bildung von PMOs zu verwenden. In den resultierenden Materialien waren die Funktionen, z. B. I- und Br-Substituenten, nach

Synthese und Extraktion vorhanden, durch deren chemische Modifizierung viele neuartige Materialien zugänglich werden. Diese Vorstufe ist somit ein Prototyp einer neuen Klasse von mesoporösen Hybridmaterialien, und wir können gespannt sein, wie sich diese Materialklasse in Zukunft entwickeln wird.

Online veröffentlicht am 30. April 2004

- [1] A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763–775.
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [3] 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.
- [4] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 523–529.
- [5] X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 222–238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 214–229.
- [6] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, *276*, 926–930.
- [7] P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, *380*, 325–328.
- [8] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152–155.
- [9] 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*, 541–543.
- [10] G. S. Attard, C. G. Göltner, J. M. Corker, S. Henke, R. H. Templer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1372–1374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1315–1317.
- [11] G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science* **1997**, *278*, 838–840.
- [12] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4090–4091.
- [13] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3285–3295.
- [14] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.* **1997**, 1769–1770.
- [15] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 467–470.
- [16] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* **1996**, 1367–1368.
- [17] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1996**, 1961–1962.
- [18] R. J. P. Corriu, C. Hoarau, A. Mehdi, C. Reyé, *Chem. Commun.* **2000**, 71–72.
- [19] Q. Zhang, K. Ariga, A. Okabe, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 988–989.
- [20] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1878–1881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1808–1811.
- [21] Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5258–5261.
- [22] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539–2540.
- [23] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308.
- [24] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.
- [25] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871.
- [26] G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3202–3206.
- [27] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304–307.
- [28] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410–2411.
- [29] T. Asefa, M. Kruk, N. Coombs, H. Grondey, M. J. MacLachlan, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11662–11673.
- [30] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15176–15177.
- [31] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13886–13895.
- [32] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* **2002**, 1382–1383.
- [33] D. J. Brondani, R. J. P. Corriu, S. El Ayoubi, J. J. E. Moreau, M. W. C. Man, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2111–2114.
- [34] K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Science* **2003**, *302*, 266–269.