



## Geordnete poröse Nanoarchitekturen mit speziellen Eigenschaften\*\*

Nicola Hüsing

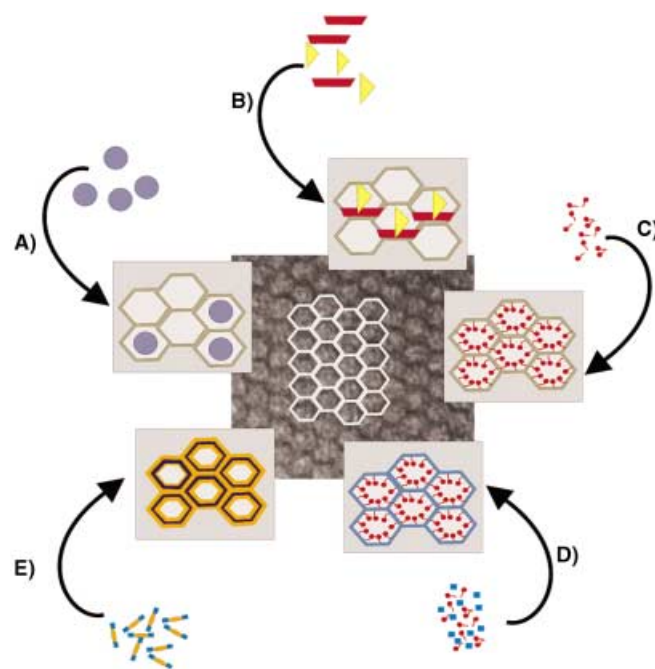
Porosität – vor Kurzem auch als „das Nichts“ bezeichnet – ist ein wichtiges und integrales Strukturelement von Zeolithen und ähnlichen mesoskopisch strukturierten Materialien wie MCM-41 oder SBA-15.<sup>[1,2]</sup> Obwohl diese Materialien sehr große Unterschiede in Bezug auf Porengröße, Wandstruktur (amorph oder kristallin), chemische Zusammensetzung und synthetische Zugänglichkeit aufweisen können, bleibt das Einstellen der gewünschten Funktion(en) im Hinblick auf mögliche Anwendungen die zentrale Herausforderung, z.B. durch den Einbau von Gastspezies in die Poren, oder in oder auf die Wände. Das wachsende Interesse an diesem Gebiet kann an der zunehmenden Zahl von Arbeitsgruppen abgelesen werden, die nicht nur aus der typischerweise mit Zeolithen assoziierten Festkörperchemie stammen, sondern auch aus der Chemie der weichen Materie wie der Sol-Gel-Chemie, der Organischen und Polymerchemie, der Supramolekularen und sogar der Biochemie.<sup>[3]</sup> Dieser hohe Grad an Interdisziplinarität wurde von Frank Marlow (MPI Mülheim) bei der Organisation der EURESCO-Tagung über gastfunktionalisierte Molekularsiebe nicht nur durch die Einladung bekannter Wissen-

schaftler aus unterschiedlichen Fachgebieten berücksichtigt, sondern auch indem jungen und osteuropäischen Wissenschaftlern die Teilnahme ermöglicht wurde.

Der Schwerpunkt der Tagung lag auf der Funktionalisierung von Molekularsieben durch den Einbau von Gastspezies. Molekularsiebe zeigen eine große Bandbreite an Zusammensetzungen von den klassischen Aluminosilicaten und reinen Silicaten zu anorganischen Phosphaten, anorganisch-organischen Hybriden bis hin zu vollständig aus Kohlenstoff aufgebauten Materialien, um nur einige zu nennen, die in Vorträgen und

Postern vorgestellt wurden. Nicht zuletzt aufgrund dieser Vielfalt bieten sich viele Möglichkeiten, Molekularsiebe zu funktionalisieren (Abbildung 1). Themen wie der Einschluss von Molekülen oder Gästen, z.B. Farbstoffe oder Biomoleküle, durch Adsorption aus Lösung oder der Gasphase auf eine vorgeformte poröse Matrix wurden ebenso erörtert wie der In-situ-Einbau nichtkovalenter Funktionalitäten im Laufe der Synthese der Wirtsmatrix. Der letztere Ansatz ist komplex, da die aktiven Spezies zugleich als Templat fungieren müssen, um die periodische Porenstruktur nicht zu stören. Ein alternativer Ansatz ist die schrittweise Synthese beispielsweise eines Farbstoffes im Inneren der porösen Matrix, wie sie D. Wöhrle (Bremen) vorstellte. Diese als Buddelschiff-Synthese (ship-in-a-bottle synthesis) bekannt gewordene Methode ist besonders attraktiv für den Aufbau von Molekülen, die wegen ihrer Größe nicht durch Diffusion in die Matrix eindringen könnten. Zusätzlich wird dadurch auch das Herausdiffundieren verhindert.<sup>[4]</sup>

Ein weiterer Ansatz beruht auf Kondensationsreaktionen funktioneller



**Abbildung 1.** Einbau von Gastspezies in ein Molekularsieb, hier: hexagonales MCM-41. A) Einbau durch Behandlung einer vorgeformten Matrix mit Gasen oder Flüssigkeiten, B) Buddelschiff-Synthese, C) nachträgliches Pfropfen funktioneller Gruppen durch kovalente Bindungen, D) Cokondensation von vernetzenden und funktionalisierenden Molekülen, E) verbrückte Silane in der Synthese von PMOs.

Gruppen und der Wirtsmatrix. Diese Methode wird „Pfropfen“ (grafting) genannt, wenn sie in zwei Schritten ausgeführt wird, oder „echte Cokondensation“ bei nur einem Schritt. In einigen Beiträgen wurde die Möglichkeit der nachträglichen Behandlung bereits gebildeter Matrices durch Pfropfen funktionaler Moleküle diskutiert. Elegante Ansätze beruhen auf echter In-situ-Cokondensation, wie man sie aus Sol-Gel-Prozessen kennt. In diesem Zusammenhang sind periodische mesoporöse Organosilicate (PMOs) besonders hervorzuheben. Dies wurde in den Diskussionen nach dem Vortrag von H. Garcia (Valencia) deutlich, der über die Cokondensation bifunktionaler verbrückter Organosilane mit Tetraethoxysilanen zu Hybridmaterialien mit periodischen Porenstrukturen berichtete, in denen die organische Funktionalität Bestandteil der Porenwand ist.<sup>[5]</sup> Einer der Schwerpunkte der Diskussion, die von M. Fröba (Gießen) geleitet wurde, waren die Unterschiede dieser Art von Materialien von „typischen“ hybriden Sol-Gel-Materialien, z.B. in der Acidität der entsprechenden Silanole. Im Zusammenhang damit wurde die Frage

[\*] N. Hüsing  
Technische Universität Wien (Österreich)  
E-mail: nhuesing@mail.zserv.tuwien.ac.at

[\*\*] EURESCO Conference on Zeolite Molecular Sieves – Euroconference on Guest-Functionalised Molecular Sieve Systems in Hattingen (Deutschland) vom 20. bis 25. März 2004. Organisation: Dr. Frank Marlow.

gestellt, ob die Bezeichnung PMO ihrer Einzigartigkeit und Bedeutung gerecht wird.

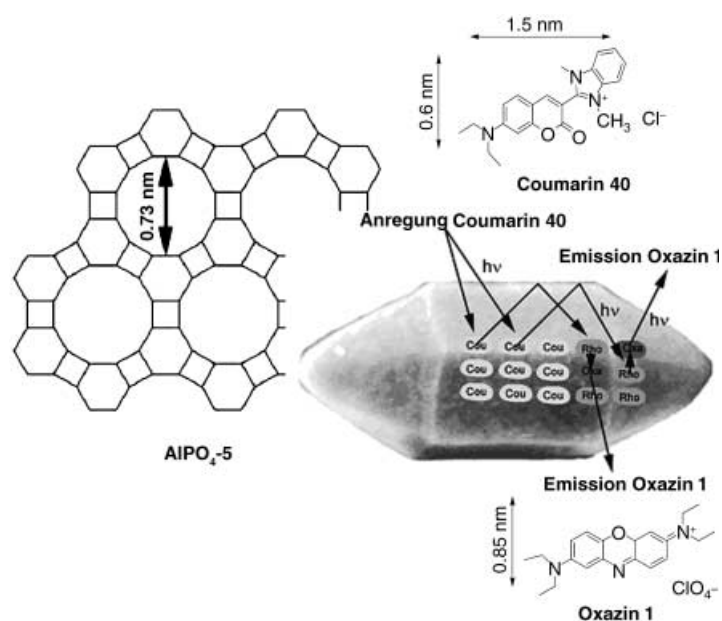
Außerhalb der wissenschaftlichen Beiträge hatten die Organisatoren viel Zeit für allgemeine Diskussionen im Rahmen des Forums eingeplant. Dadurch wurden viele interdisziplinäre Gespräche möglich. Nicht nur die Einzigartigkeit von PMOs wurde analysiert, sondern auch andere Themen wie die Frage, ob die Periodizität der Poren für spätere Anwendungen überhaupt nötig ist. Viele poröse Sol-Gel-Materialien können in ähnlichen oder gleichen Anwendungen genutzt werden wie die entsprechenden mikroporösen Zeolithe oder mesoporösen Molekularsiebe, z. B. bei der Stofftrennung, Katalyse oder als Trägermaterialien.<sup>[6]</sup> Sowohl bei periodischer als auch bei statistischer Porenverteilung können verbesserte Aktivitäten z. B. von Farbstoffen, Biomolekülen oder Katalysatoren gefunden werden (P. Wright, D. Wöhrle). C. Sanchez (Paris) zeigte eine gut durchdachte Kombination aus Sol-Gel- und supramolekularer Tensidchemie, mit der mesoporöse Materialien in einer großen Vielfalt an chemischen Zusammensetzungen und Nanostrukturen hergestellt werden können. Die Einrichtung einer effizienten Kommunikationsstruktur zwischen den Disziplinen ist unerlässlich für die zukünftige Forschung. Für einige Anwendungen – z. B. solche, bei denen eine erhöhte Reproduzierbarkeit bei der Synthese, Ausrichtung oder Orientierung der Gastmoleküle in den Poren nötig ist – hat eine periodische Anordnung der Porenkanäle Vorteile. Insbesondere bei Farbstoffen kann der geordnete Aufbau zu speziellen Eigenschaften wie Frequenzverdopplung oder optischem Schalten führen. F. Laeri (Darmstadt) stellte eine mögliche Anwendung in zeolithbasierten Lasern vor.

In allen Beiträgen wurde deutlich, dass die Methoden zur Strukturaufklärung und Charakterisierung der Eigenschaften sehr fortgeschritten und auch interdisziplinär sein müssen. Je nach Art des Wirt-Gast-Systems können optische, elektrische oder magnetische Untersuchungen vonnöten sein (F. Tihay, Rueil-Malmaison, Frankreich, und B. Weckhuysen, Utrecht, Niederlande). Die Kunst, ästhetische Transmis-

sions- und Raster-elektronenmikroskopieaufnahmen zu erzeugen und auszuwerten, wurde von O. Terasaki (Stockholm) eindrucksvoll demonstriert. Ein inspirierendes Beispiel der Charakterisierung poröser Materialien lieferte C. Bräuchle (München), der zeigte, dass Einzelmolekülspektroskopie ein hilfreiches Werkzeug bei der Analyse nicht nur des Aufbaus der Kanalsysteme, sondern auch der Orientierung von Farbstoffmolekülen in deren Inneren sein kann (Abbildung 2).<sup>[7]</sup>

Zusätzlich wurden technologisch bedeutsame Fragen diskutiert: u. a. die Herstellung von Molekularsieben nicht nur als Pulver, sondern auch in Form von Filmen, z. B. als Zeolithmembran (J. Caro, Hannover). Filme mit größeren Kanalstrukturen und amorphen Porenwänden sind relativ einfach herzustellen, z. B. M41S-artige Molekularsiebe. Allerdings sind hier die Poren eindimensionaler Kanalsysteme stets parallel zum Substrat ausgerichtet. Die Ausrichtung mesoporöser Kanäle in dünnen Filmen senkrecht zum Substrat mittels externer Felder (T. Bein, München) und die Herstellung von Zeolithmembranen stecken noch immer in ihren Kinderschuhen. Erste kommerzielle Membranen zur hydrophilen Pervaporation sind demnächst marktreif. Formselektiven Anwendungen fehlt zurzeit jedoch noch die nötige Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit.

Zeolithe und Molekularsiebe in verschiedenen Ausführungen sind seit langem bekannt, echte großflächige kommerzielle Anwendungen für diese Materialien sind jedoch noch rar. Um die Perspektiven hierfür zu erweitern, müssen neue Felder erschlossen und die interdisziplinäre Vernetzung muss verstärkt werden. Die EURESCO-Tagung war ein großer Schritt vorwärts



**Abbildung 2.** Energietransfer unterschiedlicher Farbstoffmoleküle, die im Porensystem eines Aluminophosphats ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) angeordnet sind (mit freundlicher Genehmigung von D. Wöhrle, Bremen).

in diese Richtung, weil sie Wissenschaftler aus mehreren Fachgebieten in einer fruchtbaren und wissenschaftlich stimulierenden Umgebung zusammenbrachte. Es wurde gezeigt, dass Zeolithe und ähnliche Molekularsiebe nicht nur ästhetische Materialien sind, sondern durch Kombination des Know-Hows und der Expertise aus den Fachgebieten neue Perspektiven für geordnete Wirtssysteme in der Katalyse und Nanotechnologie bieten, z. B. bei der enantioselektiven Katalyse, für Sensoren, Festkörperlaser, intelligente Schalter, Membranen, Wellenleiter und Solarzellen. Die nächste EURESCO-Tagung dieser Reihe wird von M. Lindén organisiert. Sie wird in Helsinki stattfinden.

- [1] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
- [2] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- [3] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813.
- [4] A. Corma, H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 6, 1143.
- [5] G. Kickelbick, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3102.
- [6] F. Ribot, C. Sanchez, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, 20, 327.
- [7] M. Ganschow, C. Hellriegel, E. Kneuper, M. Wark, C. Thiel, G. Schulz-Ekloff, C. Bräuchle, D. Wöhrle, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 269.