

DOI: 10.1002/ange.200462515

Metall@MOF: Beladung hoch poröser Koordinationspolymernetze durch metallorganische Chemische Dampfabcheidung**

Stephan Hermes, Marie-Katrin Schröter,
Rochus Schmid, Lamma Khodeir, Martin Muhler,
Arno Tissler, Richard W. Fischer und
Roland A. Fischer*

Aus der Fülle metall-organischer Koordinationspolymere ragt die von Yaghi und Mitarbeitern entwickelte Stoffklasse hoch poröser basischer Zinkcarboxylate heraus.^[1] Ihr Prototyp ist MOF-5 (MOF = Metal Organic Framework), in dem {Zn₄O}-Baueinheiten über Terephthalat-Brücken zu einem Zeolith-ähnlichen, kubischen Raumnetz verknüpft sind.^[2] Die von keiner anderen kristallinen Substanz übertroffenen, extrem hohen spezifischen Oberflächen^[2] bis zu 4500 m² g⁻¹ und Porenvolumina von 0.69 cm³ cm⁻³ (für MOF-177) sowie die thermische Stabilität (bis zu 350 °C) eröffnen faszinierende Perspektiven für die supramolekulare Wirt-Gast-Chemie.^[3] Anwendungen für miniaturisierte Brennstoffzellen und Gasspeicher (für H₂, CH₄), als Gassensoren sowie als Trennmedien und Katalysatormaterialien, aber auch Möglichkeiten für die molekulare Elektronik zeichnen sich ab.^[4]

Ein Bericht über die quantitative Einlagerung von C₆₀ und großen polycyclischen Farbstoffmolekülen (z. B. Astrazon Orange R) in die Hohlräume von MOF-177-Einkristallen erregte unsere Aufmerksamkeit.^[5] Sollten diese MOF-Wirtsgitter nicht ebenso effizient und selektiv auch typische metallorganische CVD-Vorstufen aufnehmen können, solange diese nur flüchtig (Gasabsorption) oder sehr gut löslich in Kohlenwasserstoffen wären und eine zum Hohlraum passen-

de Molekülgröße und -gestalt hätten? Die Freisetzung der Metallatome aus den eingelagerten Vorstufen sollte dann in den Hohlräumen zu „nackten“ Metall-Nanoclustern mit sonst schwer zugänglicher Größe (1–2 nm) in einer neuartigen chemischen Umgebung mit nur schwachen Wechselwirkungen führen.

Setzt man frisch synthetisiertes und bei 110 °C schonend getrocknetes MOF-5 (Entfernung von eingebettetem Lösungsmittel)^[2] im statischen Vakuum (1 Pa) dem Dampf der rotbraunen Pd-Vorstufe [(η⁵-C₅H₅)Pd(η³-C₃H₅)] (**1**)^[6] bei 293 K in einem dicht versiegelten Schlenk-Rohr aus, so färbt sich das ursprünglich farblose bis hellbeige, mikrokristalline MOF-5 innerhalb von 5 min tiefrot. Die Adsorption der Pd-Vorstufe ist überraschenderweise nicht reversibel, die entsprechende Beladung mit Pentacarbonylisen, [Fe(CO)₅], jedoch sehr wohl. Die quantitative Desorption erfolgt bei 0.01 Pa (dynamisches Vakuum, 298 K). Die dreidimensionale Ordnung des kristallinen MOF-Wirtsgitters ist nach der Beladung mit **1** unverändert erhalten, wie der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach der Adsorption zeigt. Den IR- und ¹³C-MAS-NMR-Spektren des Festkörpers zufolge liegen intakte Moleküle von **1** im MOF vor (siehe Hintergrundinformationen). Die elementaranalytischen Daten lassen auf eine Beladung mit exakt vier Molekülen der Vorstufe pro Hohlraum schließen. (Abbildung 1, Tabelle 1).

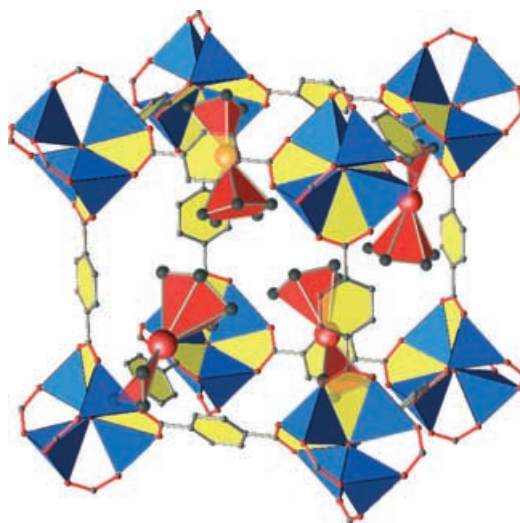


Abbildung 1. MOF-5-Käfig mit vier eingelagerten Molekülen [(η⁵-C₅H₅)Pd(η³-C₃H₅)] (**1**). Die Elementarzelle von kristallinem MOF-5 enthält acht Hohlräume dieser Art.

Das Molekülvolumen der Vorstufe lässt sich anhand der Strukturdaten^[6] mit Gaussian 98^[7] zu 196.6 Å³ berechnen. Die Pd-Vorstufen **1** erfüllen somit 36.3 % der Elementarzelle, was 45.3 % des Porenvolumens gleichkommt. Analog werden auch andere metallorganische Vorstufen für die Metallabscheidung unverändert absorbiert, z. B. [(η⁵-C₅H₅)Cu(PMe₃)] (**2**)^[8] und [Au(CH₃)(PMe₃)] (**3**).^[9]

Die Größen- bzw. Formselektivität ist erwartungsgemäß sehr hoch. Für **2**, das nur wenig mehr Raum beansprucht als **1** oder **3**, findet man nur zwei statt vier eingelagerte Moleküle

[*] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II –
Organometallics & Materials Chemistry
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

L. Khodeir, Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

Dr. A. Tissler, Dr. R. W. Fischer
Süd-Chemie AG
Waldheimer Straße 13, 83052 Bruckmühl (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1119 „CVD-Materialien“ sowie im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkung in der heterogenen Katalyse“. M.-K. Schröter dankt dem Evangelischen Studienwerk für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Dichte der Beladung von MOF-5 mit den Vorstufen 1–3.

Vorstufe	Moleküle pro Hohlraum	Elementaranalyse (gemessen/berechnet)			Volumen der Vorstufe ^[a] [Å ³]		Belegung des Porenvolumens ^[c]
		M [%]	C [%]	H [%]	pro Molekül	pro MOF-5-Elementarzelle ^[b]	
1	4	26.4/26.3	41.5/41.5	3.14/3.2	196.6	6291	45.3 %
2	2	10.7/10.8	40.4/40.7	3.4/3.4	242.6	3882	28.0 %
3	4	40.8/41.0	23.4/24.9	3.4/3.1	159.3	5098	36.7 %

[a] Berechnet mit Gaussian 98^[14] (B3 LYP/SDD). [b] Die Elementarzelle von MOF-5 enthält 8 Hohlräume. [c] Das Netzwerk von MOF-5 füllt lediglich 20 % des Elementarzellenvolumens ($V = 17\,343.6 \text{ Å}^3$) aus.^[2]

pro Hohlraum, obgleich so nur 28 % des Porenvolumens mit **2** erfüllt sind. Die etwas größere Cu-Vorstufe $[\text{Cu}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NMe}_2$)^[10] (Hauptachsen des umschriebenen Ellipsoids: 8.3 Å, 10.4 Å und 6.4 Å; Volumen: 327.5 Å³) wird in MOF-5 bei einem Durchmesser der Porenöffnungen von 8 Å bereits nicht mehr aufgenommen, vom isoreticularen IR-MOF-8^[4] mit Porenöffnungen von ca. 9.5 Å dagegen sehr wohl!

Da der Partialdruck der Vorstufen vergleichsweise gering ist ($< 1 \text{ Pa}$ bei 298 K), bleibt die Frage nach der maximalen Beladung offen. Die Beladung durch Lösungsimpregnierung erwies sich als weit weniger effizient als der Weg über die Gasphase, denn die Triebkraft für den diffusiven Austausch der im Hohlraum enthaltenen Lösungsmittelmoleküle gegen Moleküle der Vorstufe ist gering. Zu erwähnen ist noch, dass hoch reaktive Vorstufen wie ZnEt_2 oder TiCl_4 das MOF-5 bei Kontakt augenblicklich zerstören.

Behandelt man das Komposit **1**@MOF-5 mit H_2 -Gas, so färbt sich das rötliche Pulver schon bei -35°C augenblicklich schwarz, was die Reduktion zu Palladium anzeigt. Die GC/MS-Analyse der bei 77 K kondensierbaren Anteile der im H_2 -Strom desorbierten Gase (293 K, 2 h) weist erwartungsgemäß Cyclopentan und Propan als Nebenprodukte aus (katalytische Hydrierung der Liganden). Außerdem fanden wir eine Fülle von weiteren Spezies, die infolge von C-C-Verknüpfungen, C-H-Aktivierungen, Isomerisierung und (partieller) Hydrierung der Liganden und ihrer C-C-Kupplungsprodukte entstanden. Das erhaltene Material Pd@MOF-5 ist hoch reaktiv und extrem luftempfindlich (Aufglühen/Abbrand).

Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 2) einer unter Ar-Schutzgas präparierten Kapillarprobe tritt bei 40.99° (2θ) ein sehr breiter Reflex (Halbwertsbreite 5.4°) auf, der auf Pd-Nanokristallite der Größe $(1.4 \pm 0.1) \text{ nm}$ hinweist (Profilanalyse mit Topas P 1.0, Pseudo-Voigt). Ebenfalls charakteristisch für sehr kleine Metallpartikel ist die Verschiebung des 2θ -Winkels zu leicht größeren Werten als Folge der geringeren Pd-Pd-Abstände im Nanopartikel.^[11] Die Teilchengröße wird durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Daten bestätigt (Abbildung 2d).

Die charakteristischen Reflexe für das MOF-5-Netzwerk sind in den Diffraktogrammen der durch H_2 -Reduktion präparierten Pd@MOF-5-Proben stark abgeschwächt oder fehlen vollständig (Abbildung 3), wohingegen die typischen großen Langmuir-Oberflächen von ca. $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten bleiben. Eine nennenswerte Hydrierung der Terephthalat-Liganden der Gerüststruktur ist aufgrund der IR-Daten des Materials auszuschließen. Wir vermuten, dass lediglich die Fernordnung des Wirtsgitters gestört ist. Denkbar wäre z. B. eine Defektstruktur oder eine Schichtstruktur mit zweisei-

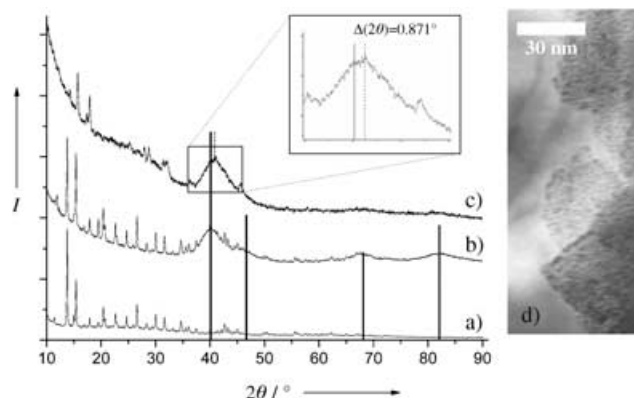


Abbildung 2. Röntgenpulverdiffraktogramme von a) MOF-5, b) photolytisch erzeugtem Pd@MOF-5 und c) Pd@MOF-5 (Reduktion durch H_2). Für Palladium charakteristische 2θ -Werte sind hervorgehoben. Der Ausschnitt zeigt die Verschiebung zu höheren 2θ -Werten, die typisch für kleine Partikel sind; d) TEM-Bild von photolytisch erzeugtem Pd@MOF-5.

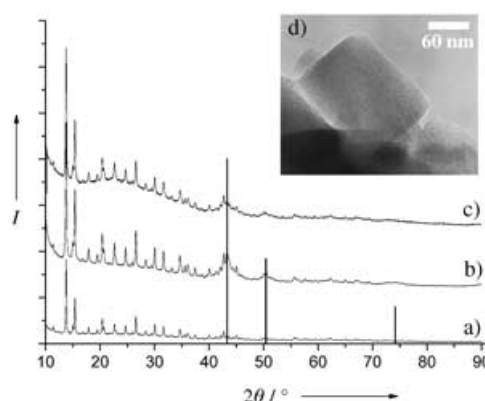


Abbildung 3. Röntgenpulverdiffraktogramme von a) MOF-5, b) photolytisch erzeugtem Cu@MOF-5 und c) Cu@MOF-5 (nach Methanol-Katalysetest, Reduktion durch H_2). d) TEM-Bild von Cu@MOF-5 (Probe b)).

mensionaler Ordnung. Der Komposit Pd@MOF-5 erwies sich als mäßig aktiver Katalysator bei der Hydrierung von Cycloocten, die als Testreaktion^[12] ausgewählt wurde (Tabelle 2).

Auch das Material Cu@MOF-5, das durch Reduktion im Wasserstoffstrom von **2**@MOF-5 bei 150°C (1 h) erhalten wurde, war katalytisch aktiv. Mit einer Methanolproduktion von $70 \mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ aus Synthesegas (Schnelltest bei Normaldruck^[13]) wird das Niveau der von uns jüngst beschriebenen, durch Metallorganische Chemische Dampf-

Tabelle 2: Katalytische Eigenschaften verschiedener Metall@MOF-5-Systeme.

Katalysator	Produktion		Metalloberfläche		
	$[\mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \text{h}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{m}_{\text{Cu}}^{-2} \text{h}^{-1}]$	$[\text{m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}]$	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn
Cu@MOF-5	70	11.1	6.3	13.8	29.0 ^[a]
Cu/ZnO@MCM-41	19	4.1	4.6	6.9	10.4
Cu/ZnO@MCM-48	130	22.4	5.8	10.6	21.9
Pd@MOF-5	$[\text{mmol}_{\text{COA}} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \text{h}^{-1}]^{\text{[b]}}$	$[\text{mmol}_{\text{COA}} \text{m}_{\text{Kat.}}^{-2} \text{h}^{-1}]^{\text{[b]}}$	$[\text{m}_{\text{Pd}}^2 \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}]$	Gew.-% Pd	
	47.34	1.42	33.3	35.6	–
Au@MOF-5	$[\mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1} \text{h}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \text{m}_{\text{Kat.}}^{-2} \text{h}^{-1}]$	$[\text{m}_{\text{Au}}^2 \text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}]$	Gew.-% Au	
	–	–	–	48	–

[a] Zinkanteil aus dem MOF-Gerüst, nicht zusätzlich in MOF-5 eingebracht. [b] COA = Cyclooctan.

scheidung (MOCVD) präparierten, mesoporösen Trägerkatalysatoren Cu/ZnO@MCM-41/48 erreicht (Tabelle 2).^[14] Die spezifische Kupferoberfläche von rund $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (bei 13.8 Gew.-% Cu) erwies sich als stabil. Den XRD-Daten (Abbildung 3) zufolge liegen Cu-Partikel von 3–4 nm Größe in einem intakten MOF-5-Netzwerk vor. Die Langmuir-Oberfläche betrug nach den Katalysatortests $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Aktivität von Cu@MOF-5 ist bemerkenswert, denn die für die Katalyse sonst erforderliche Promotierung von Cu durch Zn oder ZnO_x -Spezies^[13,15] ist hier entweder nicht erforderlich oder wird in neuartiger Weise durch das die Cu-Partikel stabilisierende MOF-5-Netzwerk vermittelt, das unter den Katalysebedingungen (220°C , CO/H_2) nicht kollabiert. Dieser Befund erhärtet unsere frühere Vermutung, dass die komplexe Metall-Träger-Wechselwirkung im Cu/ZnO-Fall auch ein lokales Grenzflächenphänomen von Cu-O-Zn-Spezies beinhalten könnte, das einer (nano)kristallinen ZnO-Phase nicht bedarf.^[14]

Bei der thermischen Umwandlung von **3**@MOF-5 in Au@MOF-5 (bei 190°C , 4 h, H_2 -Strom) bleibt ebenso wie für Cu@MOF-5, aber im Unterschied zu Pd@MOF-5, das kristalline Wirtsgitter vollständig erhalten (XRD und Langmuir). Ein TEM-Bild (Abbildung 4) zeigt polydisperse Au-Partikel in einem Größenbereich von 5 bis 20 nm. Offenbar sind die durch Zerfall von **3** primär gebildeten Au-Atome oder -Cluster in der offenen MOF-Struktur mobiler als die Cu- und Pd-Cluster, und es kommt zur Bildung größerer Aggregate

innerhalb der Poren, ebenso wie zur Diffusion an die Oberfläche der MOF-Kristallite; hierfür sprechen die größeren Au-Teilchen (um 20 nm). Entsprechendes wurde für Au@MCM-41 gefunden und auf eine wie in unserem Fall sehr schwache Wechselwirkung zwischen den Au-Partikeln und dem Träger zurückgeführt.^[16]

Das hoch poröse Au@MOF-5 erwies sich als inaktiv bei der katalytischen CO-Oxidation. Den im intakten MOF-5-Gitter und an der Oberfläche der MOF-Kristallite verteilten Au-Nanopartikeln fehlt offenbar die zur katalytischen Wirkung notwendige starke Metall-Träger-Wechselwirkung und Promotierung (Au/TiO₂, Au/ZnO).^[17]

Ein alternativer und sehr schonender Weg zu Metall@MOF-Materialien mit kristallinem Wirtsgitter ist die UV-Photolyse der Komposite **1**@MOF-5–**3**@MOF-5 bei Raumtemperatur unter Schutzgas (Ar, He) oder im Vakuum. Die GC/MS-Analyse der gasförmigen Nebenprodukte zeigt im Fall von photochemisch erzeugtem Pd@MOF-5 lediglich Cyclopentadien sowie drei weitere Produkte der Summenformeln C_8H_{10} und $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Für Cu@MOF-5 findet man nur Fulvalen ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$) sowie PMe_3 . TEM-Aufnahmen (Abbildungen 2 und 3) belegen sehr kleine Pd- und Cu-Cluster (1–2 nm).

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Metallorganische Chemische Dampfabcheidung neue Perspektiven für die Wirt-Gast-Chemie poröser Koordinationspolymere bietet. Entsprechend besteht ein Bezug zur Synthese von Metall- und Halbleiter-Nanopartikeln durch Kolloidchemie in nicht-wässrigen Systemen, die ebenfalls auf metallorganische Vorstufen zurückgreift.^[18,19] In diesem Sinne werden MOF-5 und verwandte Festkörpermateriale als mäßig temperaturstabile „kristalline Lösungsmittelkäfige“ für die Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von „nackten“ anorganischen Nanopartikeln aller Art, auch über die heterogene Katalyse hinaus, noch einiges zu bieten haben.

Experimentelles

Thermische MOCVD-Beladung: Frisch synthetisiertes^[2,4] und von Lösungsmittel und Templaten befreites MOF-5 (50 mg) wird zusammen mit 100.0 mg Vorstufe (**1**–**3**) in separaten Glasschiffchen in einem Schlenk-Rohr platziert und im statischen Vakuum (1 Pa) 3 h auf 343 K erwärmt (für **2** und **3**) bzw. bei Raumtemperatur belassen (für **1**). 40 mg der so erhaltenen, definierten Zwischenstufen **1**@MOF-5–**3**@MOF-5 werden sodann unter H_2 reduziert (Pd@MOF-5: 30 min bei 23°C ; Cu@MOF-5: 1 h bei 150°C ; Au@MOF-5: 2 h bei

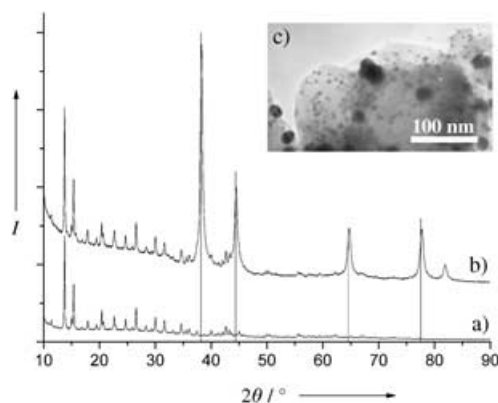


Abbildung 4. Röntgenpulverdiffraktogramme von a) MOF-5 und b) Au@MOF-5 (nach Reduktion mit H_2 bei 190°C). c) TEM-Bild von Au@MOF-5.

190°C). Abkühlen im Vakuum (10^{-3} mbar) auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von 2 h entfernt Spuren der gasförmigen Zersetzungsprodukte (Kontrolle durch IR- und $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie).

Beladung durch Photo-MOCVD: Proben von 30 mg der wie oben hergestellten Zwischenstufen **1**@MOF-5–**3**@MOF-5 werden im Inertgasstrom (Ar, He) 2 h bei 25–30°C photolysiert (Hg-Hochdrucklampe, 500 W, Normag TQ 718); Spuren verbliebener Ligandfragmente werden wie oben erläutert im Vakuum entfernt.

Die spezifische Oberfläche (S_{Langmuir}) von leerem MOF-5 und von Metall@MOF-5 wurde durch Anpassung an das Langmuir-Oberflächenmodell im Druckbereich $p/p_0 = 0.1$ – 0.3 bei $T = 77.36$ K ermittelt. Die Kupferoberfläche von Cu@MOF-5 und dessen Methanolsyntheseaktivität wurden wie in Lit. [16] beschrieben bestimmt. Als Synthesegas wurde 72 % H_2 , 10 % CO , 14 % CO_2 und 14 % He verwendet. Für die Tests zur Au-katalysierten CO-Oxidation siehe Lit. [20]; für die Bestimmung der Pd-Oberfläche und Details zur Cyclooctenhydrierung siehe Lit. [21].

Eingegangen am 4. November 2004,
veränderte Fassung am 18. März 2005
Online veröffentlicht am 30. August 2005
(auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht)

Stichwörter: CVD (chemical vapor deposition) · Heterogene Katalyse · Koordinationspolymere · Methanolsynthese · Nanopartikel

- [1] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [2] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279; b) die Oberflächenbestimmung erfolgte durch Stickstoffadsorption und anschließende Anpassung an das Langmuir-Oberflächenmodell.
- [3] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804.
- [4] a) A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763–775; b) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. L. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127–1129; c) U. Müller, L. Lobree, M. Hesse, O. M. Yaghi, M. Eddaoudi (BASF AG, The Regents of the University of Michigan), US6624318, **2003**, und US2004081611, **2004**.
- [5] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y.-B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527.
- [6] a) Y. Zhang, Z. Yuan, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2293–2300; b) J. E. Gozum, D. M. Pollina, J. A. Jensen, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2688–2689; c) R. R. Thomas, J. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1661–1666.
- [7] Keyword VOLUME; Strukturoptimierung auf B3LYP/SDD-Niveau. Gaussian 98 (Revision A.11.1): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [8] a) H. Werner, H. Otto, Tri Ngo-Khac, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 123–136; b) M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. Paffett, J. D. Farr, H.-K. Shin, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 636–639; c) D. B. Beach, F. K. LeGoues, Ch.-K. Hu, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 216–219.
- [9] a) H. Schmidbaur, A. Shiotani, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2821–2830; b) J. L. Davidson, P. John, P. G. Roberts, M. G. Jubber, J. I. B. Wilson, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1712–1718; c) H. Uchida, N. Saito, M. Sato, M. Take, K. Ogi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1995**, *6*.
- [10] R. Becker, A. Devi, J. Weiss, U. Weckenmann, M. Winter, C. Kiener, H. W. Becker, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, *9*, 149–156.
- [11] R. Lamber, S. Wetjen, N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10968–10971.
- [12] X. Mu, U. Bartmann, A. Guraya, G. W. Busser, U. Weckenmann, R. Fischer, M. Muhler, *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 85–95.
- [13] M. Kurtz, N. Bauer, C. Buscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 49–52.
- [14] R. Becker, H. Parala, F. Hipler, A. Birkner, C. Wöll, O. Hinrichsen, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, W. Grünert, S. Schäfer, H. Wilmer, M. Muhler, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2899–2903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2839–2842.
- [15] a) P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* **2002**, *295*, 2053–2055; b) M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37–44; c) T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* **2000**, *191*, 111–129.
- [16] a) F. Schüth, persönliche Mitteilung; b) R. Kumar, A. Ghosh, C. R. Patra, P. Mukherjee, M. Sastry, *Nanotechnol. Catal.* **2004**, *1*, 111–136.
- [17] a) J. M. C. Soares, P. Morrall, A. Crossley, P. Harris, M. Bowker, *J. Catal.* **2003**, *219*, 17–24; b) Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K.-I. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* **1999**, *187*, 50–58; c) F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3625–3631.
- [18] a) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, Ph. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821–823; b) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5371–5374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5213–5216; c) S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guieu, C. Claver, S. Castillon, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1592–1593.
- [19] a) J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Weiß, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2002**, 68–69; b) J. Hambrock, M.-K. Schröter, A. Birkner, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4217–4222; c) M. K. Schröter, L. Khodeir, J. Hambrock, E. Löffler, M. Muhler, R. A. Fischer, *Langmuir* **2004**, *20*, 9453–9455.
- [20] J. Assmann, V. Narkhede, L. Khodeir, E. Löffler, O. Hinrichsen, A. Birkner, H. Over, M. Muhler, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14634–14642.
- [21] J. E. Benson, H. S. Wang, M. Boudart, *J. Catal.* **1973**, *30*, 146–153.