

Chemische Synthese von mesoporösen Kohlenstoffnitriden in harten Templaten und ihre Anwendung als metallfreie Katalysatoren in Friedel-Crafts-Reaktionen**

Frederic Goettmann, Anna Fischer, Markus Antonietti und Arne Thomas*

Kohlenstoffnitride sind vielversprechende Materialien, die das breite Anwendungsspektrum des Kohlenstoffs noch ergänzen könnten. So wurde z.B. vorausgesagt, dass das diamantähnliche $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ eine ähnliche Härte wie Diamant, jedoch eine geringere Kompressibilität aufweisen sollte.^[1,2] Es ist davon auszugehen, dass – analog zu reinem Kohlenstoff – ein graphitisches Kohlenstoffnitrid, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, die bei Raumtemperatur stabilste Modifikation ist. Entsprechend widmet sich eine Vielzahl von Publikationen der Synthese dieses Materials.^[3] Ein $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Derivat wurde schon 1834 von Berzelius synthetisiert und von Liebig beschrieben.^[4] Es handelte sich um ein wenig definiertes und noch Wasserstoff enthaltendes Material, das sich als polymere Vorstufe („Melon“) herausstellte, allerdings schon das richtige Bindungsmuster und ein annähernd korrektes C/N-Verhältnis aufwies. Da $\text{g-C}_3\text{N}_4$ amorphen und graphitischen Kohlenstoff in einer Vielzahl von Anwendungen ersetzen oder ergänzen könnte, z.B. als Katalysatorträger oder zur Gasspeicherung,^[5] ist die Suche nach neuen Synthesewegen eine lohnende Aufgabe, insbesondere wenn es gelingt, den Materialien eine definierte Porosität und, damit verbunden, eine hohe Oberfläche zu verleihen. Vinu et al. beschrieben kürzlich ein mesoporöses Kohlenstoffnitrid, das durch Nanocasting hergestellt wurde. Das Material weist eine hohe Oberfläche auf, wobei allerdings das hohe C/N-Verhältnis (≈ 5) darauf schließen lässt, dass ein Großteil des Stickstoffs verloren ging.^[6] Zudem wurde eine nur geringe Kristallinität der Porenwände nachgewiesen.

Hier beschreiben wir die Synthese von mesoporösem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$) durch eine kürzlich entwickelte Selbstkondensation von Cyanamid, Dicyandiamid oder Melamin.^[7] Die Reaktion läuft bei hohen Temperaturen von 600°C ab, weshalb zur Erzeugung der Mesoporen zunächst geeignete Template gefunden werden mussten, die bei diesen Tem-

raturen mindestens 12 h stabil bleiben. Vor kurzem wurden mesoporöse Silicate erfolgreich zur Herstellung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanopartikeln verwendet.^[8] Um ein mesoporöses $\text{g-C}_3\text{N}_4$ herzustellen, wurde ein inverser Prozess angewendet, der Silica-Nanopartikel als Template nutzt. Silica-Nanopartikel wurden schon erfolgreich zur Templatierung und Herstellung von mesoporösem Kohlenstoff eingesetzt und sollten daher auch in unserem Fall geeignet sein.^[9]

Die Silica-Nanopartikel können in einem der Monomere, Cyanamid, homogen dispergiert werden. Grund sind die günstigen Wechselwirkungen zwischen der Silica-Oberfläche und den Amin- und später aromatischen Stickstoffgruppen des Monomers. Die Kondensation des Monomers bei der entsprechenden Temperatur (es wurden zwei Methoden mit unterschiedlicher Wärmebehandlung verwendet; siehe *Experimentelles*) führt im ersten Schritt zu einem Kohlenstoffnitrid-Silica-Hybrid, bei dem die Silica-Nanopartikel homogen dispergiert in der C_3N_4 -Matrix vorliegen. Durch Herauslösen des Silica-Templats mit Ammoniumhydrogenfluorid erhält man je nach gewähltem Cyanamid/Silica-Verhältnis unterschiedliche Materialien des Typs $\text{mpg-C}_3\text{N}_4_r$ (im Folgenden wird das „g“ nicht geschrieben, wenn die erste Temperaturbehandlung vorgenommen wurde, d.h. das Material noch nicht ausreichend graphitisch ist; r bezeichnet das anfängliche Silica/Cyanamid-Verhältnis (0,5, 1 und 1,6)). Die so hergestellten Materialien wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Infrarotspektroskopie (IR), Stickstoffsorption, Elementaranalyse sowie Klein- und Weitwinkelstreuung charakterisiert.

Abbildung 1 zeigt exemplarisch TEM-Bilder einer Probe, die mit einem anfänglichen Silica/Cyanamid-Verhältnis von 1:1 hergestellt wurde. Die Ausgangsstoffe wurden 4 Stunden

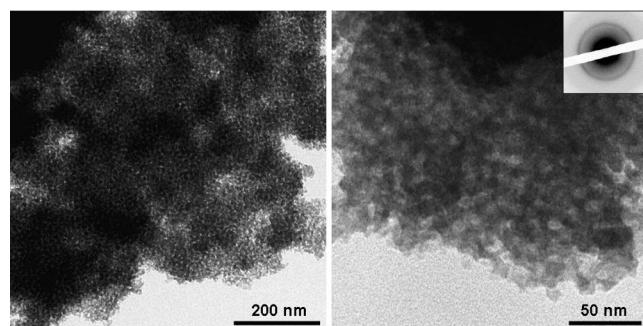


Abbildung 1. TEM-Bilder und Elektronenbeugungsmuster von $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/1$ nach Herauslösen des Templat.

bei 550°C behandelt, und das Templat wurde anschließend herausgelöst. Aus den TEM-Bildern ist klar zu erkennen, dass sich die geometrischen Eigenschaften der Template in der Porengröße und -konnektivität der Pulver widerspiegeln. Die Probe weist ein ungeordnetes Poresystem mit sphärischen Poren und einem Porendurchmesser von 12 nm auf. Die Porenstruktur kann als direktes Abbild – oder besser als Negativ – des Silica-Sols aufgefasst werden. Zusätzlich konnte durch Elektronenbeugung eine hohe Kristallinität der Porenwände nachgewiesen werden; charakteristisch hierfür ist der inten-

[*] Dr. F. Goettmann, A. Fischer, Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. A. Thomas
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Abteilung Kolloidchemie
Wissenschaftspark Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-mail: arne.thomas@mpikg.mpg.de

[**] Wir danken Rona Pitschke für technische Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie. Der Max-Planck-Gesellschaft danken wir für die Unterstützung im Rahmen des Projekthauses ENERCHEM.

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

sive Beugungsring, der einem Stapelabstand der graphitischen Schichten von 0.33 nm entspricht.

Abbildung 2 zeigt N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen von drei mp- C_3N_4 -Proben, die mit unterschiedlichen

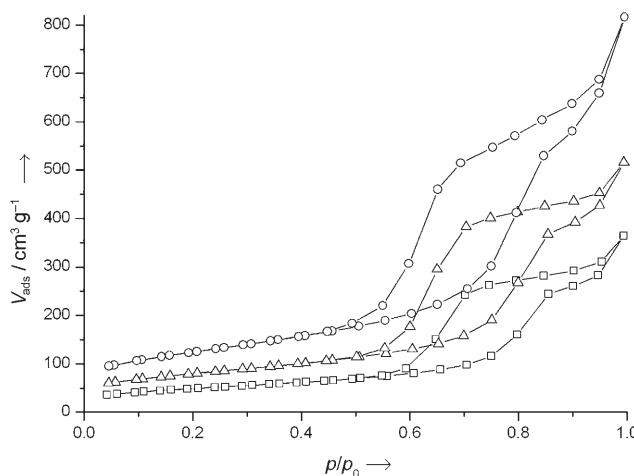


Abbildung 2. Stickstoffvolumetrie an 3 mp- C_3N_4 -Proben. \square mp- $C_3N_4/0,5$, \triangle mp- $C_3N_4/1$, \circ mp- $C_3N_4/1,6$.

Silica/Cyanamid-Verhältnissen hergestellt wurden. Die Kurven zeigen eine wenig ausgeprägte Hysterese, was als typisch für lose verbundene, sphärische Mesoporen angesehen wird. Aus den Isothermen lässt sich außerdem ablesen, dass kaum Mikroporosität vorhanden ist und dass die spezifische Oberfläche der Proben je nach Templatanteil von 86 auf $439\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ steigt.

Um weiteren Aufschluss über die Struktur der Porenwände zu erhalten, wurden die Proben durch Weitwinkelstreuung (WAXS) untersucht (Abbildung 3). Zum Vergleich sind außerdem die Streukurven eines nichtporösen Materials gezeigt. Aus den Streukurven lässt sich eine graphitartige Packung der C_3N_4 -Schichten sowohl im nichtporösen als auch im mesoporösen Material ablesen. Die intensiven (002)-Si-

gnale sind Schichtabständen von $d=0.326\text{ nm}$ (550°C) und 0.319 nm (600°C) zuzuordnen. Die Streukurven der mesoporösen Materialien unterscheiden sich kaum von denen der nichtporösen Materialien, sieht man von einer kleinen Verbreiterung der (002)-Signale und einer geringen Abnahme der Gesamtintensität ab. Die geringfügigen Unterschiede kann man einer Verkürzung der Korrelationslänge zuschreiben, die durch die Einführung des sphärischen Porenbildners in die Strukturen verursacht wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der zweite Temperschritt ($600^\circ\text{C}/10\text{ h}$), der noch vor der Entfernung des Templaats durchgeführt wurde, die Ordnung innerhalb der Porenwände deutlich erhöht. Sowohl das nichtporöse als auch das mesoporöse Material zeigen außerdem ein zweites charakteristisches Signal bei $2\theta=13.1^\circ$ ($d=0.675\text{ nm}$). Dieses kann einer Periodizität innerhalb der Schichten zugeordnet werden, z.B. den Loch-Loch-Abständen in einer Schicht (Abbildung 4). Bei den mesoporösen Materialien ist dieses Signal verbreitert, was auch hier mit der nanometergroßen geometrischen Begrenzung der Strukturen in den Porenwänden erklärt werden kann.

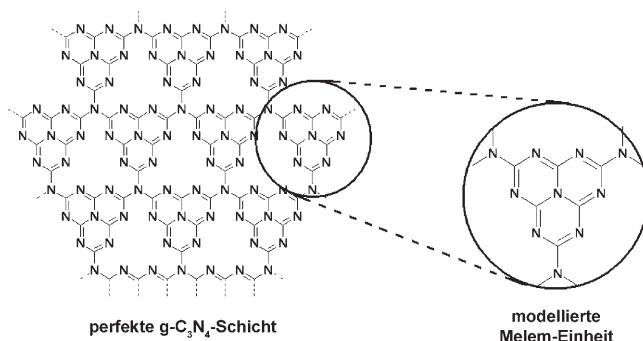


Abbildung 4. Perfekte g- C_3N_4 -Schicht (links) und ein modellierter Melem-Ring (rechts).

Elementaranalysen, die mehrere Male an unterschiedlichen Proben durchgeführt wurden, ergeben ein durchschnittliches C/N-Verhältnis von 0.71 (theoretischer Wert 0.75). Es wurden geringe Mengen Wasserstoff gefunden (1.5%), dessen Vorkommen wir auf (selten) auftretende strukturelle Defekte und die Begrenzung der neu entstandenen Oberfläche durch nichtkondensierte Amine zurückführen (diese Erklärung wird dadurch gestützt, dass die Menge an Wasserstoff mit der Oberfläche zunimmt). Mit zunehmender Oberfläche spielt außerdem adsorbiertes Wasser eine immer größere Rolle. Auch wenn die hier beschriebenen Materialien keine perfekte Kristallinität aufweisen, beweist die Röntgenstreuung doch einen weitaus höheren Organisationsgrad als beim Liebigschen Melon.

Anorganische Materialien finden vielseitige Anwendungen im Bereich mesoporöser Materialien,^[10] z.B. als Katalysatoren oder Katalysatorträger.^[11] mp- C_3N_4 verbindet interessante elektronische Eigenschaften mit einer großen Oberfläche, was es zu einem vielversprechenden Material in Ergänzung zu nanostrukturierten Metalloxiden in katalytischen Anwendungen macht. Wie Kroke et al. beschrieben haben, besteht g- C_3N_4 aus Melem-Ringen, die durch Stickstoffbrü-

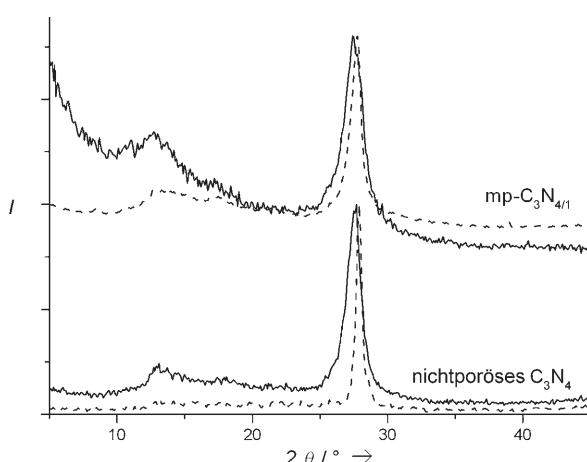


Abbildung 3. Vergleich der WAXS-Diagramme von mp- $C_3N_4/1$ und dem entsprechenden nichtporösen Material nach zwei Heizverfahren: 550°C für 4 h (—) und zusätzlich 600°C für 10 h (----).

cken verbunden sind.^[12] Um die lokale elektronische Umgebung der Melem-Einheiten genauer beschreiben zu können, wurden DFT-Rechnungen ausgeführt (Gaussian 03 mit B3LYP-Funktional). Die optimierte Geometrie ist in Abbildung 5 gezeigt. Auch im nichtkondensierten Zustand sind die

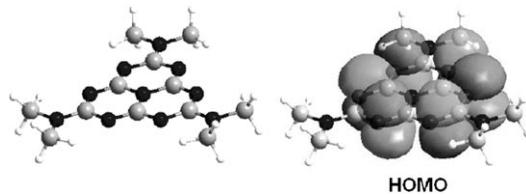


Abbildung 5. Berechnete Geometrie (DFT) der Melem-Einheit einschließlich der Struktur des HOMO.

Stickstoffgruppen planar, was auf eine sp^2 -Hybridisierung hindeutet. In diesem Fall beteiligen sich die freien Orbitale des Stickstoffs am π -System des Arens. Die drei höchstgelegenen besetzten Orbitale haben π -Symmetrie, wobei das HOMO-3 eine antibindende Kombination der Atomorbitale ist, die die freien Orbitale der „aromatischen“ Stickstoffatome beschreibt. Unsere Ergebnisse stimmen zumindest qualitativ mit den Arbeiten von Le Breton et al. aus dem Jahr 1984 überein,^[13] denen zufolge das HOMO alleine aus p_z -Orbitalen der heterocyclischen Stickstoffatome besteht. Das HOMO der Melem-Einheiten hat daher eine Symmetrie, die exakt mit der des höchsten unbesetzten π -Orbitals im Hückel-Modell von Benzol übereinstimmt. Bei Adsorption von Arenen auf den C_3N_4 -Schichten sollte daher durch Überlappung dieser Orbitale Elektronendichte von den Melem-Einheiten auf das Aren übertragen werden, was zu einer ungewöhnlichen Aktivierung der Arene führen kann.

Bei einer perfekt kondensierten, endlos ausgedehnten C_3N_4 -Schicht ist die Situation jedoch anders: Durch die Kondensation der Melem-Einheiten sollte eine solche Schicht eine Bandstruktur mit Elektronendelokalisierung aufweisen (theoretische Studien, die diesen Befund stützen sollen, sind derzeit im Gange). Die beschriebene Lokalisierung sollte deshalb nur an Defekten möglich sein, die lokal zu einer Elektronenlokalisierung führen. Eine derartige Aktivierung ist für Graphit mehrfach beschrieben worden, z. B. an Kanten,^[14] Biegungen^[15] und Fremdatomen.^[16] Es wurde gezeigt, dass diese Graphit-Defekte katalytisch aktiv sind, z. B. in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol.^[17,18] Aufgrund seiner Struktur zeigt mpg- C_3N_4 fast alle der oben erwähnten Eigenschaften und kombiniert diese mit einer hohen Oberfläche, was bedeutet, dass das Material eine große Zahl von katalytisch aktiven Zentren enthalten sollte. Daher haben wir mpg- C_3N_4 als Katalysator zur Aktivierung aromatischer Moleküle untersucht.

Ein typischer Prozess, der die C-H-Aktivierung aromatischer Moleküle einschließt, ist die Friedel-Crafts-Reaktion. Meistens wird hierbei das Elektrophil aktiviert, eine Aktivierung des Nucleophils sollte aber prinzipiell zum selben Ergebnis führen. Tatsächlich konnte belegt werden, dass Graphitpartikel Friedel-Crafts-Reaktionen aktivieren. Wegen des hohen Überschusses an Graphit ist allerdings

fraglich, ob es sich tatsächlich um eine *katalytische* Aktivierung handelt.^[19,20]

Für die Versuche wurden sechs Proben von porösem C_3N_4 hergestellt, die sich in ihrer Oberfläche und der Temperaturbehandlung (gleichbedeutend mit dem Organisationsgrad der Porenwände) unterscheiden (Tabelle 1). Zunächst wurde

Tabelle 1: Spezifische Oberflächen (in $m^2 g^{-1}$) der für die Katalyseexperimente verwendeten Proben.

	$C_3N_4/0.5$	$C_3N_4/1$	$C_3N_4/1.6$
mp-	136	190	440
mpg-	86	141	327

der Einfluss des Lösungsmittels (Benzol, Heptan, Anisol) auf die Acylierung von Benzol mit Hexansäurechlorid mit mpg- $C_3N_4/1$ als Katalysator untersucht. Die Umsätze sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Da in allen drei Fällen mittlere bis

Tabelle 2: Katalytische Aktivität von mpg- $C_3N_4/1$ in der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Hexansäurechlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Benzol	Heptan	Anisol
$T [^{\circ}C]$	80	90	150
Umsatz [%]	16	80	60

hohe Umsätze gefunden wurden, kann mpg- $C_3N_4/1$ tatsächlich als ein wirkungsvoller Katalysator für Friedel-Crafts-Acylierungen von Benzol betrachtet werden. Auffallend sind die sehr unterschiedlichen Umsätze bei Benzol und Heptan als Lösungsmittel. Der geringere Umsatz in reinem Benzol wird möglicherweise durch eine Passivierung der C_3N_4 -Oberflächen hervorgerufen; wir versuchen derzeit, diese Annahme mithilfe von spektroskopischen Methoden zu bestätigen. Die Wahl von Anisol als Lösungsmittel mag auf den ersten Blick überraschen, da bekannt ist, dass Anisol ein weitaus aktiveres Nucleophil in Friedel-Crafts-Acylierungen ist als Benzol. Trotzdem wurde in Benzol-Anisol-Gemischen als einziges Produkt *n*-Hexanophenon nachgewiesen. Anisol reagiert also zumindest nicht, solange noch Benzol in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Dies ist dadurch erklärbar, dass die Aktivierung über einen Elektronentransfer von den Melem-Einheiten auf das Aren verläuft. In diesem Fall sollten Arene mit einem tieferen LUMO stärker mit der C_3N_4 -Oberfläche wechselwirken. Auch die Symmetrie der Molekülorbitale muss in Betracht gezogen werden; diese ändert sich durch Substituenten am aromatischen Ring, was ebenfalls zu einer schlechteren Überlappung mit dem HOMO der Melem-Einheiten führen sollte. Vermutlich spielen beide Effekte eine Rolle, was eine Voraussage der Reaktivität einzelner Arene erschwert.

Da sich Heptan als ein gutes Lösungsmittel für die Friedel-Crafts-Acylierung erwiesen hatte (Tabelle 2), wurde es für die weiteren Versuche gewählt. Im nächsten Schritt unserer Studie wurde der Einfluss der Oberfläche und der Kristallinität der Katalysatoren untersucht. Die Acylierungen

wurden hierzu in Heptan (5 g) mit Hexansäurechlorid (50 mg) und Benzol (150 mg) durchgeführt. Die Reaktionsmischungen wurden 20 h auf 90°C erhitzt, wobei 25 mg des jeweiligen C_3N_4 -Katalysators eingesetzt wurden. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Wie man er-

Tabelle 3: Katalytische Aktivität von C_3N_4 -Katalysatoren in der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol.^[a]

Katalysator	Umsatz [%]	TOF $\times 100 [h^{-1}]$ ^[b]
mp- $C_3N_4/0.5$	52	3.6
mp- $C_3N_4/1$	80	5.5
mp- $C_3N_4/1.6$	52	3.6
mpg- $C_3N_4/0.5$	90	6.2
nichtporöses $g-C_3N_4$	0	—
Graphit	1	—

[a] 150 mg Benzol, 50 mg Hexansäurechlorid in 5 g Heptan; 20 h, 90°C, 25 mg C_3N_4 . Analyse der Reaktionsprodukte durch Gaschromatographie.

[b] Umsatzfrequenz: n (Hexansäurechlorid) pro n (Melem-Einheiten) pro Stunde.

kennt, sind die mesoporösen C_3N_4 -Proben aktive Katalysatoren in der Friedel-Crafts-Acylierung, wohingegen ein nichtporöses C_3N_4 inaktiv ist. Graphitpartikel (1 µm), die ebenfalls als Referenz verwendet wurden, waren weit weniger aktiv. Die Ergebnisse in Tabelle 3 lassen allerdings keine eindeutige Korrelation zwischen der Oberfläche der Katalysatoren, die bei gleicher Temperaturbehandlung hergestellt wurden, und ihrer katalytischen Aktivität erkennen. Vielmehr scheint die Aktivität über ein Maximum zu verlaufen. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Porenwände eine gewisse Dicke haben müssen, um die „richtige“ elektronische Struktur bereitzustellen. Die zusätzliche Temperaturbehandlung (600°C) der Proben (zur Erzeugung höher kondensierter Proben mit höherer Kristallinität der Porenwände) scheint die katalytische Aktivität zu steigern, denn die höchste Aktivität wurde für mpg- $C_3N_4/0.5$ gefunden.

Mesoporöse graphitische Kohlenstoffnitride mit hoher spezifischer Oberfläche wurden mithilfe von kolloidalen Silica-Templaten synthetisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften in Friedel-Crafts-Reaktionen getestet. Speziell mit Benzol als Kupplungspartner wurde eine beachtliche Aktivität festgestellt. Wir versuchen derzeit experimentell nachzuweisen, dass die Katalyse über eine Elektronendichtheverschiebung von den Molekülorbitalen des Katalysators in die nichtbesetzten Orbitale des Arens verläuft. Da wir vermuten, dass vor allem Defekte in den graphitischen Schichten für die katalytische Aktivität ausschlaggebend sind, werden sich kommende Arbeiten der besseren Strukturaufklärung des Katalysators und einer vollständigen Beschreibung des Katalysemechanismus widmen.

Die meisten Festkörper, die heute in der heterogenen Katalyse verwendet werden, sind Lewis-Säuren.^[21] Wir hoffen, dass das hier beschriebene mpg- C_3N_4 -Material den Weg hin zu einer metallfreien Lewis-Base-Katalyse oder auch zu einer metallfreien Koordinationschemie ebnen kann. Wir vermuten außerdem, dass der mpg- C_3N_4 -Katalysator auch für andere C-C- und C-H-Aktivierungsreaktionen geeignet sein sollte. Es ist bemerkenswert, dass dies mit einem Material

erreicht wurde, das schon von Berzelius und Liebig beschrieben wurde und daher zu einem der ersten funktionalen organischen Feststoffe gerechnet werden kann.

Experimentelles

TEM: Zeiss EM91; WAXS: D8-Advance-Diffraktometer (Bruker); SAXS: Enraf Nonius FR590; FT-IR-Spektren: BioRad-FTS-6000.

Synthese von $g-C_3N_4$: Cyanamid (Aldrich, 1 g, 24 mmol) wurde unter Rühren bei 70°C mit unterschiedlichen Mengen einer 40-proz. Dispersion von 12-nm-SiO₂-Partikeln (Ludox HS40, Aldrich) in Wasser versetzt (1.25, 2.0 und 4.0 g Ludox entsprechen $r=0.5$, 1 bzw. 1.6). Die transparenten Mischungen wurden in einem bedeckten Keramikschmelziegel binnnen 2 h auf 550°C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 h getempert. Zur Präparation von mp- C_3N_4 wurde das entstandene braun-gelbe Pulver mit einer 4 M NH₄HF₂-Lösung zwei Tage gewaschen, um das Silica-Templat zu entfernen. Anschließend wurden die Pulver zentrifugiert, dreimal mit destilliertem Wasser und zweimal mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurden die Proben mehrere Stunden bei 70°C im Vakuum getrocknet. Zur Präparation der mpg- C_3N_4 -Proben wurden die aus der ersten Temperaturbehandlung erhaltenen Proben ohne Entfernung des Silica-Templats in einer versiegelten Quarz-Ampulle auf 600°C erhitzt und 10 Stunden bei dieser Temperatur getempert. Zur Entfernung des Silica-Templats wurden die hellbraunen Pulver mit NH₄HF₂ behandelt.

Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 03^[22] und dem Funktional B3LYP^[23] ausgeführt. Optimierungen wurden mit dem 6-21G-Basisatz erstellt.

Katalyseexperimente: Eine mesoporöse C_3N_4 -Probe (25 mg, 0.5 mmol Melem-Einheiten) wurde in eine Lösung von Benzol (2 mmol) und Hexansäurechlorid (50 mg, 0.75 mmol) im jeweiligen Lösungsmittel (5 g) suspendiert. Nach 20 h Erhitzen zum Rückfluss wurde ein Teil des Reaktionsgemisches in Ethanol gegossen und durch GC analysiert. Das Reaktionsprodukt wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt.

Eingegangen am 31. Januar 2006
Online veröffentlicht am 13. Juni 2006

Stichwörter: Friedel-Crafts-Acylierungen · Heterogene Katalyse · Kohlenstoffnitride · Mesoporöse Materialien · Metallfreie Katalyse

- [1] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841.
- [2] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 7988.
- [3] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493.
- [4] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, 10, 10.
- [5] X. D. Bai, D. Y. Zhong, G. Y. Zhang, X. C. Ma, S. Liu, E. G. Wang, Y. Chen, D. T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1552.
- [6] A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1648.
- [7] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10288.
- [8] M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1789.
- [9] S. J. Han, K. Sohn, T. Hyeon, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3337.
- [10] G. J. D. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- [11] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [12] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, 26, 508.
- [13] M. Shahbaz, S. Urano, P. R. Lebreton, M. A. Rossman, R. S. Hosmane, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2805.
- [14] T. Enoki, Y. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3999.

- [15] S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7477.
- [16] M. Endo, T. Hayashi, S. H. Hong, T. Enoki, M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5670.
- [17] D. S. Su, N. Maksimova, J. J. Delgado, N. Keller, G. Mestl, M. J. Ledoux, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102*, 110.
- [18] J. A. Macia-Agullo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, U. Wild, D. S. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102*, 248.
- [19] C. Laporte, P. Baules, A. Laporterie, J. R. Desmurs, J. Dubac, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **1998**, *1*, 141.
- [20] M. Kodomari, Y. Suzuki, K. Yoshida, *Chem. Commun.* **1997**, 1567.
- [21] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
- [22] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.