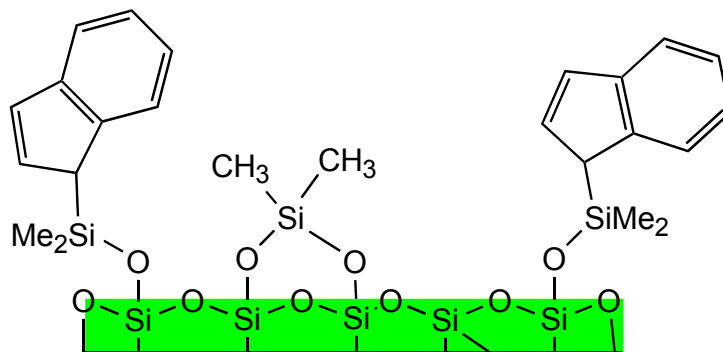


Markus Widenmeyer

# Periodisch Mesoporöses Silica

## Synthese und Oberflächenderivatisierung



Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

# Periodisch Mesoporöses Silica - Synthese und Oberflächenderivatisierungen

**Markus Widenmeyer**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Priv.-Doz. Dr. R. Anwander  
2. Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher  
3. Univ.-Prof. Dr. Th. Bein,  
(Ludwig-Maximilian Universität München)

Die Dissertation wurde am 12. April 2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 18. Juni 2001 angenommen.

meinen Eltern und Melanie

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1998 bis April 2001 am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Besonderer und herzlicher Dank gilt meinem verehrten Lehrer

**Herrn PD Dr. Reiner Anwander**

für die uneingeschränkte Unterstützung,  
seine Toleranz, das große Vertrauen in meine Person  
und dafür, daß er es verstand, die überaus großen Freiräume,  
die er mir bei der Durchführung meiner Arbeit gewährte, jederzeit mit einer  
herausragenden wissenschaftlichen Betreuung und einem großen Interesse zu verbinden.

Außerdem bin ich

**Herrn Professor Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann**

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die weitreichende Unterstützung  
und das große Interesse an meiner Arbeit  
zu großem Dank verpflichtet.

Ferner danke ich:

Iris Nagl für ihre große Geduld, für viele freundschaftliche und nützliche Ratschläge und die gute Zusammenarbeit. Michael Klimpel für seine Lektion in Sachen Sicherheit. Ebenso den anderen Kollegen aus der „Anwander-Crew“ Dr. Jörg Eppinger, Dr. Gisela Gerstberger, Dr. Hans Görlitzer, Frank Estler sowie Franc Perdih, Dr. Qiancai Liu, Dr. Huahong Shi, für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Frank Estler sei weiterhin für die erfolgreiche Kooperation gedankt.

Stefan Grasser für die gute Zusammenarbeit bei der katalytischen Epoxidierung und vielen wissenschaftlichen und freundschaftlichen Unterhaltungen. Meinem Laborkollegen Dr. Horst Schneider ebenso wie Dr. Gerd Puchta für den Spaß, den wir zusammen hatten. Horst Schneider sei außerdem für die Bereitstellung eines Indenyl-substituierten Monosilylamins gedankt. Frau Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber für die Aufnahme von MAS-NMR-Messungen und für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen.

Allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Herrmann und Köhler für das gute Arbeitsklima und die erhaltene Unterstützung.

Meinen Praktikanten Frank Estler und Lars Friebe für ihre engagierte Mitarbeit.

Manfred Barth für seine stetige Hilfsbereitschaft, sein vorbildliches Engagement und sein großes Fachwissen. Ohne die große Anzahl und die hohe Qualität der in seiner Labor durchgeführten Elementaranalysen wäre diese Arbeit so nicht zustande gekommen. Ebenso seinen Mitarbeitern Susanne Kolb und Thomas Tafelmeier für ihren großen Einsatz.

Prof. Dr. Klaus Köhler für die erfolgreiche Kooperation bei der katalytischen Epoxidierung.

Prof. Dr. Avelino Corma für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis am Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV Universidad Politécnica de Valencia und seine Unterstützung und Dr. Fernando Rey für die überaus freundschaftliche und angenehme Betreuung in wissenschaftlicher und persönlicher Hinsicht sowie dem ganzen Arbeitskreis für die stetige Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Prof. Dr. Günter Engelhardt an der Universität Stuttgart für die Kooperation bei der Charakterisierung organisch modifizierter Materialien, sowie Herrn Dr. Olaf Gröger für die Durchführung von MAS-NMR-Untersuchungen.

Dr. Dimitrios Mihalios für wohlwollende Unterstützung, den Damen und Herren vom Sekretariat, den Herren von der Werkstatt und der Glasbläser-Werkstatt ebenso wie den Damen Sabine Mühl, Rodica Dumitrescu und Romana Kuci in der Analytik.

Meinen Eltern, die mich stets in vielfältiger Weise unterstützten, und ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Dem Fond der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für ein Stipendium, sowie allen aufmerksamen Lesern für ihr Interesse.

## Sinn und Unsinn...

### *Ein meta-wissenschaftlicher Prolog*

Es ist, konsequent nach der modernen, logisch-positivistischen Auffassung gedacht, „irrational“, daß, wenn man sich mit etwas beschäftigt, man nach dem Sinn (oder Ziel) seines Tuns fragt. Dennoch wird jeder einsehen, daß dies vernünftig ist oder, anders gesprochen, daß es zutiefst dem menschlichen Geist entspricht. Der spätestens seit der „Aufklärung“ aufgerissene Graben zwischen Vernunft und Ratio – in Gesellschaft, Politik, Wissenschaft, Theologie usw. – wurde von Ludwig Wittgenstein zum Ausdruck gebracht.

„Nicht wie die Welt existiert, ist das mystische, sondern *daß* sie existiert“

oder:

„Wir fühlen, daß selbst, wenn alle möglichen wissenschaftlichen Fragen beantwortet sind, unsere Lebensprobleme noch gar nicht berührt sind“

Friedrich Nietzsche darf als jemand verstanden werden, der leidenschaftlich und oft in tragischer Weise das gefühlt und ausgesprochen hat, was eine Konsequenz der antropozentrischen Rationalität ist, quasi eine Kehrseite der Lehren Darwins, Freuds, des Positivismus und – genauer betrachtet – der heutigen gesellschaftlichen Realität.

Aus seiner nihilistischen „Philosophie“, die strotzend vor menschlicher Selbstüberschätzung Gott, Moral und Werte für tot erklärt, die dies alles durch einen „dionysischen“ Übermenschen und den absoluten „Willen zur Macht“ ersetzen will, dringen mitunter Worte, die diesen Weg schließlich selbst *ad absurdum* führen.

O Mensch! Gib acht!  
Was spricht die tiefe Mitternacht?  
„Ich schlief, ich schlief –,  
aus tiefem Traum bin ich erwacht:  
Die Welt ist tief  
und tiefer als der Tag gedacht  
Tief ist ihr Weh  
Lust – tiefer noch als Herzeleid  
Weh spricht: Vergeh!  
Doch alle Lust will Ewigkeit –  
– will tiefe, tiefe Ewigkeit!“

Ratio (Verstand) ohne Vernunft („*Supra-Rationalität*“) gebiert letztlich *Irrationales*. Auch die Wissenschaft ist kein Selbstzweck und kein rationales Perpetuum Mobile. Wissenschaft braucht ein Maß an Leidenschaft als „supra-rationales“ Moment an ihrem Anfang und ein „supra-rationales“ Moment an ihrem Ende (Ziel), dort, wo sie sich demütig als ein Mittel zu einem höherem Zweck begreifen muß.

Ich bin das A und  $\Omega$ , der Anfang und das Ende,...

**Die Bibel**, Offenbarung 1,8



# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 Poröse Materialien</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Mesoporöse Materialien der M41S- und SBA-Familie</b>              | <b>2</b>  |
| 1.1.1 Von Zeolithen zu mesoporösen Molekularsieben                       | 2         |
| 1.1.2 Anwendungspotential mesoporöser Materialien                        | 6         |
| 1.1.3 Stabilität mesoporöser Materialien                                 | 7         |
| 1.1.4 Gerüst-modifiziertes mesoporöses Silica                            | 9         |
| 1.1.5 Charakterisierung mesoporöser Materialien                          | 10        |
| 1.1.6 Bildungsmechanismus  | 15        |
| 1.1.7 Hydrothermalbehandlung   | 21        |
| <b>1.2 Geordnete Mikroporöse Materialien</b>                             | <b>25</b> |
| 1.2.1 Zeolithe   | 25        |
| 1.2.2 Alumophosphate und andere nicht silicatische Zeotypen              | 28        |
| 1.2.3 Anwendungsaspekte von Zeolithen und Zeotypen und Alternativen      | 32        |
| <b>2 Aufgabenstellung</b>  | <b>39</b> |
| <b>3 Synthese Mesoporöser Silica-Materialien</b>                         | <b>43</b> |
| <b>3.1 Allgemeines / Einführung des Mesopositätsindex <math>M</math></b> | <b>44</b> |
| <b>3.2 MCM-41</b>  | <b>47</b> |
| 3.2.1 Bekannte Synthesen von MCM-41-Materialien                          | 47        |
| 3.2.2 Untersuchungen zum pH-Einfluß                                      | 48        |
| 3.2.3 Verwendung hydrophober Co-Solventien                               | 51        |
| 3.2.4 Verwendung von Spezial-Tensiden                                    | 55        |
| <b>3.3 MCM-48</b>  | <b>69</b> |
| 3.3.1 Herkömmliche Syntheserouten zur MCM-48-Phase                       | 69        |
| 3.3.2 Gemische kationischer und anionischer Tenside                      | 71        |
| 3.3.3 Verwendung von Gemini-Templaten                                    | 73        |
| 3.3.4 Bestimmung des wirklichen Porendurchmessers von MCM-48             | 82        |
| <b>3.4 SBA-1, SBA-2 und SBA-15</b>                                       | <b>83</b> |
| 3.4.1 SBA-1  | 84        |
| 3.4.2 SBA-2  | 85        |
| 3.4.3 SBA-15   | 86        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>4</b> | <b>Synthese Metallorganischer Precursoren</b>   | <b>89</b>  |
| 4.1      | <b>Metallsilylamide</b>   | <b>90</b>  |
| 4.1.1    | Bis(trimethylsilyl)amide von Titan und Bismut   | 90         |
| 4.1.2    | Bisdimethylsilylamid-Komplexe   | 90         |
| 4.2      | <b>Silazane</b>   | <b>92</b>  |
| 4.2.1    | Monosilazane und Disilazane   | 94         |
| 4.2.2    | Trisilazane   | 95         |
| <b>5</b> | <b>Funktionalisierung der Silicaoberfläche durch Silazan-Silylierung</b>                      | <b>99</b>  |
| 5.1      | <b>Organische Modifizierungen von Oberflächen</b>   | <b>100</b> |
| 5.1.1    | Allgemeine Methoden   | 100        |
| 5.1.2    | Organische Modifizierung mesoporöser Materialien  | 101        |
| 5.2      | <b>Umsetzung von Mono- und Trisilazanen mit MCM-41 Materialien</b>                            | <b>103</b> |
| 5.2.1    | Verwendete Silylamine   | 103        |
| 5.2.2    | Umsetzung mit Pinanyl-substituierten Silazanen  | 105        |
| 5.2.3    | Umsetzung mit Indenyl-substituierten Silazanen  | 110        |
| 5.3      | <b>Reaktionsmechanismus der Silylierung mit Indenyl-substituierten Silazanen</b>              | <b>109</b> |
| 5.3.1    | Modell-Reaktion mit Calix[4]aren  | 113        |
| 5.3.2    | Kinetische Aspekte  | 114        |
| <b>6</b> | <b>Funktionalisierung der Silicaoberfläche durch Grafting von Metallkomplexen</b>             | <b>117</b> |
| 6.1      | <b>Grafting auf Oberflächen</b>   | <b>118</b> |
| 6.1.1    | Die Oberfläche als „Ligand“   | 118        |
| 6.1.2    | Grafting verschiedener Metallkomplexe   | 118        |
| 6.1.3    | Modulares System zur Erzeugung maßgeschneiderter Katalysatoren                                | 121        |
| 6.2      | <b>Grafting von <math>\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4</math> auf mesoporösem Silica</b>             | <b>123</b> |
| 6.2.1    | Allgemeines / Bestimmung der Podalität der Oberflächenkomplexe                                | 123        |
| 6.2.2    | Grafting auf der Silicaoberfläche   | 125        |
| 6.2.3    | Statistische Betrachtung  | 127        |
| 6.2.4    | Kinetische Betrachtung  | 129        |
| 6.2.5    | Umwandlung in eine oxidische Oberfläche und zweiter Grafting-Schritt                          | 131        |
| 6.2.6    | $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen an $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ -behandelten Materialien | 134        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>6.3 Grafting von Ti(OiPr)<sub>4</sub> auf mesoporösem Silica</b>  | <b>137</b> |
| <b>6.4 Grafting von Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] auf mesoporösem Silica</b>                          | <b>139</b> |
| 6.4.1 Vorbemerkungen   | 139        |
| 6.4.2 Charakterisierung des mit Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] umgesetzten Trägers              | 140        |
| <b>6.5 Reaktion von Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit der Silicaoberfläche / Erzeugung einer BiO<sub>x</sub>-Schicht</b> | <b>145</b> |
| <b>6.6 Ge(OEt)<sub>4</sub>-modifiziertes mesoporöses Silica</b>  | <b>148</b> |
| 6.6.1 Modifikation der MCM-48-Oberfläche mit Germanium   | 148        |
| 6.6.2 Grafting von Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> auf einer GeO <sub>x</sub> -modifizierten Oberfläche                                 | 151        |
| <b>6.7 Erzeugung von Titan-Alkoxid-Oberflächenkomplexen</b>  | <b>152</b> |
| <b>7 Olefin-Epoxidierung mit Oberflächen-Titanalkoxiden</b>  | <b>155</b> |
| <b>7.1 Allgemeines</b>   | <b>156</b> |
| <b>7.2 Epoxidierung von Cyclohexen mit TBHP</b>  | <b>158</b> |
| 7.2.1 Titanoxid-modifizierte MCM-48-Materialien  | 158        |
| 7.2.2 Variation der Liganden der Oberflächen-Komplexe  | 159        |
| 7.2.3 Variation der Oberflächen-Oxo-Funktionalität   | 161        |
| 7.2.4 Abschließende Bemerkungen  | 163        |
| <b>8 Experimenteller Teil</b>  | <b>165</b> |
| <b>8.1 Bemerkungen zur Arbeitstechnik</b>  | <b>166</b> |
| <b>8.2 Charakterisierung und Analytik</b>  | <b>167</b> |
| 8.2.1 FTIR-Spektroskopie   | 167        |
| 8.2.2 NMR-Spektroskopie  | 167        |
| 8.2.3 Physisorptions-Messungen   | 168        |
| 8.2.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie  | 168        |
| 8.2.5 Elementaranalysen  | 168        |
| 8.2.6 Gaschromatographie / Massenspektrometrie   | 169        |
| <b>8.3 Arbeitsvorschriften für Tenside und mesoporöse Silicamaterialien</b>  | <b>170</b> |
| 8.3.1 Synthese von Tensiden  | 170        |
| 8.3.2 Synthese von MCM-41-Materialien  | 174        |
| 8.3.3 Synthese von MCM-48-Materialien  | 190        |

|   |            |
|---|------------|
| 8.3.3 Synthese von SBA-x-Materialien                    | 200        |
| <b>8.4 Arbeitsvorschriften für molekulare Vorstufen</b> | <b>203</b> |
| 8.4.1 Metallsilylamide                                  | 203        |
| 8.4.2 Silylamine  | 203        |
| <b>8.5 Arbeitsvorschriften für Hybridmaterialien</b>    | <b>207</b> |
| <b>8.6 Katalyse</b>                                     | <b>215</b> |
| <b>9 Zusammenfassung</b>                                | <b>217</b> |
| <b>10 Literaturverzeichnis</b>                          | <b>223</b> |

## Verwendete Abkürzungen

|   |   |
|---|---|
| Abb.                                    | Abbildung   |
| Ads.                                    | Adsorption  |
| ALPO                                    | Alumophosphat   |
| bdsa                                    | Bis(dimethylsilyl)amid  |
| BEA                                     | Zeolith Beta  |
| BET                                     | Brunauer-Emmett-Teller  |
| BJH                                     | Barret-Joyner-Halenda   |
| BJH <sub>Des</sub> , BJH <sub>Ads</sub> | abgeleitet von der Barret-Joyner-Halenda-Methode, aus dem Desorptions- (Adsorptions-)zweig der Isothermen |
| btsa                                    | Bis(trimethylsilyl)amid   |
| Bu                                      | Butyl   |
| Bz                                      | Benzyl  |
| CIT                                     | Californian Institute of Technology   |
| CMC                                     | Critical Micelle Concentration  |
| CN                                      | Coordination Number   |
| CTMA                                    | Cetyltrimethylammonium  |
| C <sub>x</sub> TEA                      | $C_xH_{2x+1}N(C_2H_5)_3$  |
| C <sub>x</sub> TMA                      | $C_xH_{2x+1}N(CH_3)_3$  |
| C <sub>x-y-z</sub>                      | $C_xH_{2x+1}N(CH_3)_2(CH_2)_yN(CH_3)_2C_zH_{z+1}$   |
| Des.                                    | Desorption  |
| d                                       | Dublett   |
| D <sub>e</sub>                          | Dissoziationsenergie  |
| EA                                      | Elementaranalyse  |
| EO                                      | Ethylenoxid   |
| Et                                      | Ethyl   |
| EXAFS                                   | Extended X-Ray Analysis Fine Structure  |
| FTIR                                    | Fourier-Transformierende Infrarot-Spektroskopie   |
| FCC                                     | Fluid Catalytic Cracking  |
| FER                                     | Zeolith FER   |
| FSM                                     | Folded Sheet Mesoporous Material  |
| GaPO                                    | Gallophosphat   |
| GC(MS)                                  | Gaschromatographie (mit Massenspektrometrie)  |
| HM                                      | Hybridmaterial  |

|           |  |
|-----------|--|
| HMDS      | Hexamethyldisilazan                                |
| Hx        | Hexyl  |
| Ind       | Indenyl  |
| (i)Pr     | ( <i>iso</i> -)Propyl                              |
| ITQ       | Instituto de Tecnologia Quimica                    |
| JDF       | Jilin-Davy-Faraday                                 |
| KIT       | Korean Institute of Technology                     |
| Ln        | Lanthanoid   |
| MALPO     | Metallo-Alumophosphat                              |
| MAO       | Methylalumoxan                                     |
| (MAS-)NMR | (Magic Angle Spinning) Nuclear Magnetic Resonance  |
| MCM-n     | Mobil Composition of Matter (Material n)           |
| Me        | Methyl   |
| MPV       | Meerwein-Ponndorf-Verley                           |
| ms        | mittelstark  |
| MS        | Mesoporöses Silica <i>oder</i> Massenspektrometrie |
| MSU-n     | Michigan State University (Material n)             |
| m         | Multipllett  |
| NaL       | Natriumlaurat                                      |
| (NL)DFT   | Non Local Density Functional Theory                |
| PDV       | Porendurchmesserverteilung                         |
| Ph        | Phenyl   |
| PO        | Propylenoxid                                       |
| RT        | Raumtemperatur                                     |
| s         | Singulett <i>oder</i> stark                        |
| SAPO      | Silico-Alumophosphat                               |
| SBA       | Santa Barbara                                      |
| ss        | sehr stark   |
| t         | Tripllett  |
| TBHP      | <i>tert.</i> -Butylhydroperoxid                    |
| TEM       | Transmissions-Elektronen-Mikroskopie               |
| TEOS      | Tetraethylorthosilicat                             |
| THF       | Tetrahydrofuran                                    |
| TMDS      | Tetramethyldisilazan                               |
| TMAH      | Tetramethylammoniumhydroxid                        |
| TMB       | Trimethylbenzol                                    |

|        |   |
|--------|---|
| TOF    | Turnover Frequency                      |
| TON    | Turnover Number                         |
| Tritox | Tris(tert.-butyl)methoxy                |
| TS     | Titan-Silicalit                         |
| ULM    | University of LeMans                    |
| UCSB   | University of California, Santa Barbara |
| USY    | Zeolith USY (Ultrastable Y)             |
| UTD    | University of Texas Dallas              |
| Vin    | Vinyl                                   |
| VPI    | Virginia Polytechnic Institute          |
| w      | schwach                                 |
| WG     | Wasserglas                              |
| X      | Zeolith X (EMT)                         |
| XRD    | X-Ray Diffraction                       |
| Y      | Zeolith Y (FAU)                         |
| ZSM-n  | Zeolith ZSM-n                           |





# 1

## Poröse Materialien

# 1 Poröse Materialien

## 1.1 Mesoporöse Materialien der M41S- und SBA-Familie

### 1.1.1 Von Zeolithen zu mesoporösen Molekularsieben

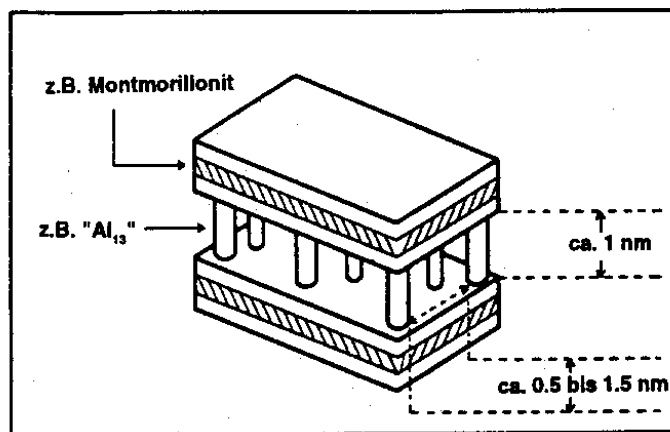
Bis heute sind Zeolithe der weltweit wichtigste Katalysatortyp bezogen auf die Umsatzmengen, die sie in der Summe in chemischen Verfahren leisten. Diesen Umstand haben sie ihren hervorragenden Eigenschaften zu verdanken [1]. Sie besitzen Mikroporen mit Durchmessern von 2.5 bis etwa 12 Å, sind kristallin und haben eine sehr scharfe Porenradienverteilung. Ihre innere Oberfläche ist groß und kann (super-)saure oder basische Eigenschaften besitzen oder mit verschiedensten Elementen des Periodensystems versehen sein. Die Silicium- bzw. Aluminium-Atome des Kristallgefüges können isomorph durch andere Elemente wie Titan substituiert sein [2,3]. Zeolithe sind thermisch und hydrothermal stabil sowie gegen die meisten Chemikalien inert. So können sie beispielsweise bei der Aromatennitrierung in Gegenwart von Salpetersäure [4] genauso wie beim katalytischen Cracken eingesetzt werden, wo sie Wasserdampf bei mehreren hundert Grad Celsius ausgesetzt sind. Desaktivieren diese Katalysatoren aufgrund von Koksbildung, können sie oftmals durch Ausbrennen unbeschadet regeneriert werden. Ihre Grenzen in der Anwendbarkeit haben die mikroporösen Zeolithe in Bezug auf ihre begrenzten Porengröße, was die Bearbeitung größerer Moleküle nicht zuläßt oder oft Anlaß zu entscheidenden Diffusionslimitierungen gibt. Großporige Zeolithe herzustellen war in der jüngeren Vergangenheit daher ein Hauptaspekt der Zeolithforschung [5], aber die Vergrößerung der Poren wurde in vielen Fällen durch andere, für weitere Anwendungen unzureichende Eigenschaften erkauft.

**Tab. 1.1-1** IUPAC-Einordnung von Poren nach ihrem Porendurchmesser.

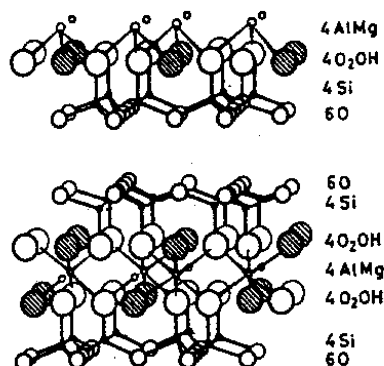
| Porengröße | Porentyp   | Beispiel                                       |
|------------|------------|--|
| < 2 nm     | Mikroporen | Zeolithe, Silica-Gele, Aktivkohle <sup>a</sup> |
| 2 - 50 nm  | Mesoporen  | Silica-Gele, M41S-Materialien, C-Nanoröhren    |
| > 50 nm    | Makroporen | Poröse Gläser, Aktivkohle <sup>a</sup>         |

<sup>a</sup> Aktivkohle besitzt meist Mikro- und Makroporen.

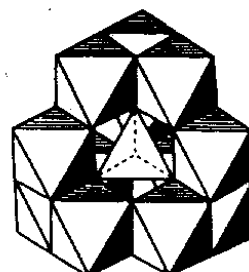
Die gesamte Bandbreite der Mikro-, Meso-, und Makroporosität kann durch unterschiedliche Materialien abgedeckt werden (Tabelle 1.1-1). Herkömmlichen Materialien mit Poren im Mesoporenbereich, beispielsweise Silica-Gele, besitzen eine sehr uneinheitliche Oberfläche bzw. Porosität. Es wurden daher neben dem Versuch großporige Zeolithe herzustellen noch weitere Wege beschritten, geordnete Materialien mit großen Oberflächen, die größere Poren besitzen, zu synthetisieren. Beispielsweise bilden Zeolithe eine gewisse Mesoporosität aus, wenn sie mit  $\text{SiCl}_4$  oder Dampf mehrmals dealuminiert und wieder calciniert werden. Durch Einbau von Säulen in Tone (Schichtsilicate) wie Montmorillonit [6] (Abbildung 1.1-1) bzw. in Zeolithe wie MCM-22 [7-9] können ebenfalls die hier gewünschten Materialeigenschaften erzielt werden. MCM-36 ist hierbei die „gesäulte“ Form von MCM-22 (Abbildung 1.1-2). Solche Materialien sind unter anderem für Anwendungen im Bereich der Weiterverwertung von Erdölrückständen interessant [9,10].



Struktur von Montmorillonit



Das "Al-Keggin-Ion"  
 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7-}$

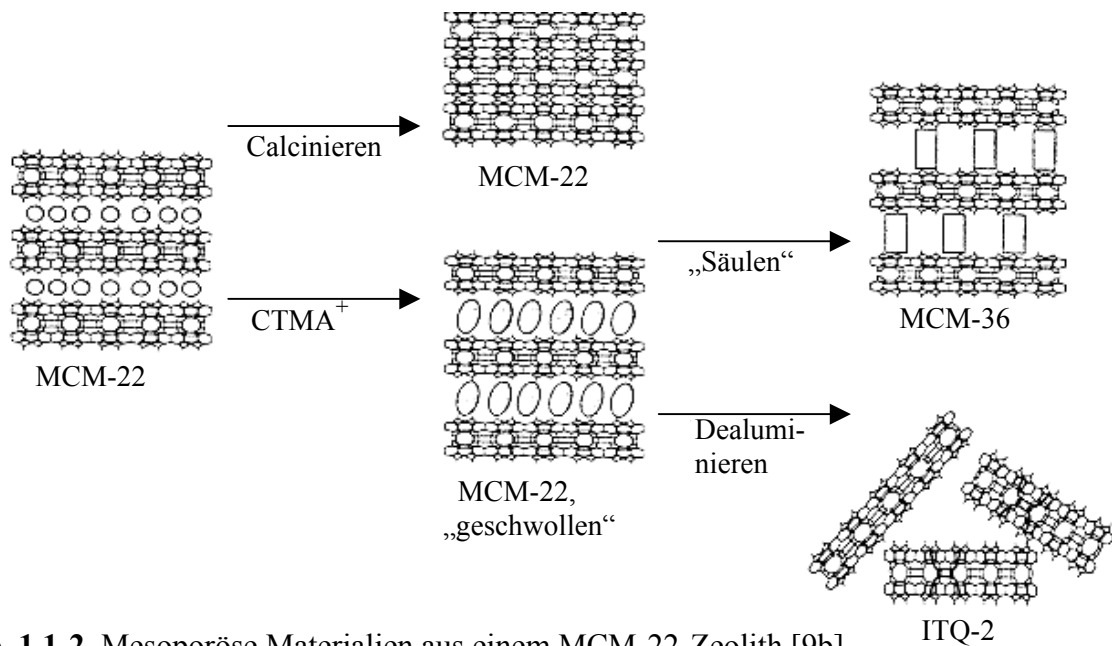



---

Herstellung mit:    - Polyoxokationen    - Metallclusterkationen    - Alkylammoniumkationen  
                          - Metalloxide            - Metallchelate                    - Organometallverbindungen

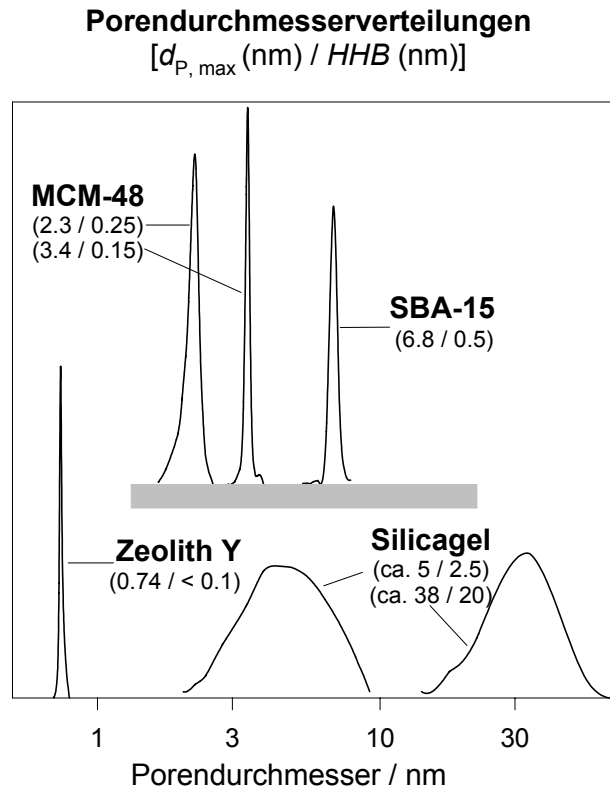
---

Abb. 1.1-1 Bildung und Aufbau von „Pillared Clays“.



**Abb. 1.1-2** Mesoporöse Materialien aus einem MCM-22-Zeolith [9b].

Wenn heute von mesoporösen Materialien gesprochen wird, meint man allgemein die geordneten mesoporösen Silicate oder andere Metalloxide, die zuerst von Forschern der Mobil Oil Company 1992 in den Blickpunkt der Öffentlichkeit gebracht wurden [11]. Einige vorläufige Arbeiten wie die FSM-Materialien von Yanagisawa et al. müssen hier ebenfalls erwähnt werden [12]. Die mesoporösen Materialien haben sich rasch eines wachsenden Interesses in Wissenschaft und Industrie erfreut, was an der hohen Zahl an Publikationen und Patenten ersichtlich ist. Mesoporöse Silica-Materialien besitzen, wenn man eine ausreichend gute Qualität voraussetzt, eine sehr hohe und gleichförmige spezifische BET-Oberfläche von 800 bis über 1500 m<sup>2</sup>/g, eine schmale Porenradienverteilung und eine hohe mesoskopische Ordnung (Abbildung 1.1-3). Die Porenradien sind prinzipiell von 2 nm bis etwa 30 nm einstellbar. Es existieren mehrere morphologische Typen (Tabelle 1.1-2 [11,13-17]). Jedoch war es bisher nur möglich, vom eindimensionalen MCM-41-Typ gut geordnete Materialien mit Porendurchmessern größer 3.5 nm herzustellen [13,14]. Bei den anderen Struktur-Typen mit dreidimensionalem Kanalsystem ist die Synthese großporiger Materialien nach wie vor schwierig. Weitere, in Tabelle 1.1-2 nicht aufgeführte Strukturtypen, sind Materialien mit der Raumgruppe *Im3m* und *Pn3m* [14], sowie ungeordnetere Strukturen wie KIT-1 [18], die L<sub>3</sub>-Phase [19] und MSU-n [20]. Die lamellare Form (MCM-50) ist bislang von geringem Interesse, da die Struktur bei der Templatentfernung kollabiert. Zu erwähnen sind hier ebenso mesoporöse Materialien, die nicht aus SiO<sub>2</sub> bestehen und zum Teil interessante Eigenschaften zeigen [21-23].



**Abb. 1.1-3** Porengröße und Porendurchmesserverteilung von MCM-48 und MCM-41 im Vergleich zu herkömmlichem Silica bzw. zu Zeolithen (hier Zeolith Y).

**Tab. 1.1-2** Einige der wichtigsten mesoporösen Strukturtypen.

| Kanalsystem  | Bezeichnung           | Raumgruppe |
|--|-----------------------|------------|
| Eindimensionale, unverzweigte lange Kanäle [11,13,14]  | MCM-41, SBA-3, SBA-15 | $P6m$      |
| Dreidimensional verzweigtes Netzwerk zweier unabhängiger, sich durchdringender, zueinander enantiomerer Kanalsysteme [11,13]             | MCM-48                | $Ia3d$     |
| Dreidimensional verzweigtes Netzwerk von Kanälen, vermutlich große Käfige in den Verzweigungspunkten, Clathrasilstruktur [13,15]         | SBA-1                 | $Pm3n$     |
| Dreidimensional verzweigtes Netzwerk von Kanälen, große Käfige in den Verzweigungspunkten, hexagonale Packung von Silica-Globuli [13,16] | SBA-2                 | $P6_3/mmc$ |
| Zweidimensionales Netzwerk [17]  | SBA-8                 | $Cmm$      |

## 1.1.2 Anwendungspotential mesoporöser Materialien

Das Interesse, auf den dieser neue Material-Typ gestoßen ist, liegt zum Teil darin begründet, daß man sich vielversprechende und neuartige Anwendungsmöglichkeiten erhofft. Eine Auswahl von Anwendungsaspekten ist in Tabelle 1.1-3 zusammengefaßt und die unten aufgeführten Beispiele sind nur eine willkürliche Auswahl der ganzen Vielfalt. Einen Schwerpunkt bilden katalytische Anwendungen.

**Tab. 1.1-3** Anwendungsbeispiel für mesoporöse Materialien.

|   | Verwendung                                     | Material  | Zitat                                |
|---|--|---|--------------------------------------|
| <b>Katalyse</b>                             | Olefin-Oligomerisation                         | Cr-MS   | Pelrine et al. [28]                  |
|   | Olefin-Epoxidierung                            | Ti / V-MS   | Jaenike et al.[29]                   |
|   | Aromaten-Oxidation                             | Ti-MS   | Pinnavaia et al. [30]                |
|   | Photokatalyse                                  | Ti-MS   | Tatsumi et al. [31]                  |
|   | MPV-Reduktion                                  | Al-MS   | Anwander et al. [32]                 |
|   | Pauson-Khand-Reaktion                          | Co-MS   | Chung et al. [33]                    |
|   | Olefin-Metathese                               | Mo-MS   | Onaka et al. [34]                    |
|   | Heck-Reaktion                                  | Pd-MS   | Ying et al. [35]                     |
|   | Hydrocracking                                  | Ni-Mo-Al-MS   | Corma et al.<br>[9,36]               |
|   | Olefinpolymerisation                           | MAO-MS /<br>Zirconocen                              | O'Hare et al./ Jacobs<br>et al. [37] |
|   | Basische Katalyse,<br>katalytische Alkylierung | (CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> NR <sub>2</sub> -MS | Brunel et al. [38]                   |
| <b>Adsorptionstechnik</b>                   | Schwermetalladsorbens                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> SH-MS               | Pinnavaia et al. [39]                |
| <b>Synthese von „Nano“-<br/>Materialien</b> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanopartikel   | Ferrocen /<br>Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -MS | Ozin et al. / Fröba et<br>al. [40]   |
|   | TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel                 | TiCl <sub>4</sub> -MS                               | Stein et al. [41]                    |
|   | mesoporöser Kohlenstoff                        | Sucrose-MS  | Kim et al. [42]                      |

Die hohe spezifische Oberfläche läßt auf eine hohe Effizienz der entsprechenden Materialien in Katalyse oder Adsorption schließen. Die großen Poren lassen die Umsetzung großer Moleküle zu und erlauben in vielfältiger Weise die chemische Modifizierung der Oberfläche. Verschiedene Immobilisierungstechniken von organischen Gruppen, Metall-

komplexen, großen Molekülen wie Keggin-Heteropolysäuren [24] bis hin zu Enzymen [25] wurden angewendet. Diffusionslimitierungen treten im Vergleich mit Zeolithen oftmals in den Hintergrund. Es ist möglich, Heteroatome verschiedenster Art in die Silica-Porenwände einzubauen, um katalytisch aktive Materialien zu bekommen (Kapitel 1.1-4). Während die Co-Kondensation mit siliciumorganischen Precursoren zur Herstellung von organisch-anorganischen Silicagelen längst etabliert ist [26], konnte diese Methode kürzlich auf mesoporöse Systeme übertragen werden [27,54].

Ein weiterer Vorteil geordneter mesoporöser Materialien mit hoher Oberfläche ist die Möglichkeit der exakteren Erforschung von Oberflächen-Spezies. Aufgrund der hohen Oberfläche und der daraus resultierenden hohen Beladung sind analytische Daten wesentlich zuverlässiger interpretierbar als bei vergleichbaren Silica-Materialien mit verhältnismäßig kleinen Oberflächen. Die exakt definierte Porosität macht zudem eine Charakterisierung der (modifizierten) Oberfläche mittels Physisorption sinnvoll.

Mesoporöse Materialien können weiterhin als Template beispielsweise für die Herstellung von mesoporösem Kohlenstoff dienen. Kohlenstoff kann hierbei in den Poren durch Einlagerung von Sucrose und anschließender Thermolyse hergestellt werden. Die Silica-Komponente wird dann unter stark alkalischen Bedingungen entfernt, wobei der mesoporöse Kohlenstoff zurückbleibt [42].

Auf einige ausgewählte Aspekte in Bezug auf die Anwendung dieser Materialien in der Katalyse wird in Kapitel 1.2-3 näher eingegangen werden.

### 1.1.3 Stabilität mesoporöser Materialien

Mesoporöse Silica-Materialien sind thermisch nahezu so stabil wie Zeolithe und können bis fast 900 °C an Luft behandelt werden [43]. Unter mechanischen Belastungen aber, unter extremen hydrothermalen Bedingungen und selbst bei längerer Lagerung an feuchter Luft wurde eine Abnahme der spezifischer Oberfläche, des Porenvolumens und der strukturellen Ordnung beobachtet [44-47]. Nach der Behandlung in 100 °C heißem Wasser blieb nach wenigen Stunden gewöhnlich nur noch amorphes Silica zurück [18]. Falls die geringe hydrothermale Stabilität nicht behoben werden kann, verringert dies natürlich die Einsatzmöglichkeiten der neuen Materialien, beispielsweise als Katalysator beim Cracken von Erdölderivaten [9]. Verantwortlich für die Instabilität der Porenwände sind gespannte

Siloxan-Einheiten, die von Wasser nucleophil angegriffen und geöffnet werden. Dieser Vorgang ist vor allem bei hoher Temperatur an Luft vermutlich reversibel, jedoch kann schnell das Porengefüge zusammenbrechen, da gewöhnliche mesoporöse Silica-Materialien nur sehr dünne, durchschnittlich 1 nm dicke Wände besitzen.

Es gibt bereits verschiedene Möglichkeiten, die Stabilität zu verbessern (Tabelle 1.1-4 [14,18-20,27,48-58]). So können beispielsweise über den pH-Wert, die hydrothermale Behandlung oder durch Salzzusätze dickere bzw. festere Porenwände erzeugt werden. Heteroelemente können ebenfalls stabilisierend wirken: Fluoridionen sollen feste Fluor-Silicium-Bindungen bilden; wird Aluminium postsynthetisch eingebracht, so sollen die resultierenden Materialien ebenfalls stabiler sein. Die Hydrophobierung, z.B. durch Silylierung, stabilisiert die Porenstruktur und wirkt gleichzeitig als ein Repellent, das Wassermoleküle daran hindert, die Silica-Oberfläche anzugreifen. Die schon angeführten SBA-15-, MSU-n- und KIT-1-Materialien sollen eine deutlich erhöhte hydrothermale Stabilität aufweisen, welche wahrscheinlich durch die dickeren Porenwände bedingt ist.

**Tab. 1.1-4** Synthetische Möglichkeiten zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität von mesoporösen Materialien.

|   |   |
|---|---|
| <b>Verstärkung der Wände</b>            | Synthese im Säuren (SBA-Materialien) [14]<br>Hydrothermale Nachbehandlung [48-50]<br>pH-Wert-Einstellung [18,51]<br>Kochsalzzugabe [18] |
| <b>Hydrophobierung der Oberfläche</b>   | Silylierung der SiOH-Gruppen [52,53]<br>Co-Kondensation mit organisch funktionalisierten Silica-Vorstufen [54,27]                       |
| <b>Einführung von Heteroelementen</b>   | Al-Grafting statt Al-Substitution ins Gerüst [55,56]<br>F-Ionen-Zugabe [57]   |
| <b>Zeolith-MS-Mischphasen</b>           | MFI-MCM-41-Mischphase [58]  |
| <b>Stabilere mesoporöse Materialien</b> | SBA-15, MSU-n, KIT-1 [18-20]  |



## 1.1.4 Gerüst-modifiziertes mesoporöses Silica

Durch das Ersetzen von Gerüst-Siliciumatomen durch Heteroatome oder organische Gruppen können gezielt bestimmte Materialeigenschaften erreicht werden. Diese eingebauten Gruppen wirken hierbei als katalytische Zentren. In Tabelle 1.1-5 sind beispielhaft Vertreter dieser modifizierten Materialien zusammengefaßt [11,18,27,54,59-76].

**Tab 1.1-5** Isomorphe Substitutionen von Gerüst-Si in mesoporösem Silica.

|                           | Eingebautes Element<br>bzw. Einheit                                       | Quelle des Heteroelements<br>bzw. der Einheit                             |
|---------------------------|---|---|
| <b>Hauptgruppen</b>       | Al [11,59,18]   | Na-Aluminat, AlCl <sub>3</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>        |
|                           | B [60]  | Borate  |
|                           | Ga [61]   | Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   |
|                           | Sn [18, 62]   | SnCl <sub>2</sub>   |
| <b>Nebengruppen</b>       | Ti [63,64,67]   | Ti(OiPr) <sub>4</sub>   |
|                           | Zr [65,66]  | Zr(OiPr) <sub>4</sub>   |
|                           | V [67-69]   | VO <sub>2</sub>   |
|                           | Nb[71]  | NbCl <sub>5</sub>   |
|                           | Cr [67,70]  | CrCl <sub>3</sub>   |
|                           | Mo [72,73]  | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , MoO <sub>3</sub>                       |
|                           | W [74]  | WO <sub>3</sub>   |
|                           | Mn / Mn-Al [18, 75]   | Mn(OAc) <sub>2</sub>  |
| <b>Lanthanoide</b>        | Ce, La [76]   | Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>   |
| <b>Organische Gruppen</b> | Si-CH <sub>2</sub> -Si, Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Si<br>[27,54] | (EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> |

Der Einbau von Aluminium dient in erster Linie dazu, saure Zentren zu generieren und die Materialien dann für die Anwendungen, bei denen nur mäßig starke saure Zentren erwünscht sind, zu verwenden. Bei katalytischen Prozessen wie dem katalytischen Cracken, welche auf supersauren Feststoff-Katalysatoren beruhen, ist zwar die intrinsische Aktivität von Al-MCM-41 geringer als bei Zeolithen wie ZSM-5, Y, USY oder BEA, bei größeren Substraten überwiegt aber der Vorteil der großdimensionierten Poren von MCM-41. Wichtig ist hierbei die günstigere Produktverteilung, d.h. weniger Gase und dafür mehr flüssige

Fraktionen [77]. Die Struktur bricht unter den extremen hydrothermalen Bedingungen nach wenigen Stunden zusammen (siehe auch Kapitel 1.2-3).

Die Aktivität und das Produktspektrum solcher Katalysatoren ist ferner nicht nur vom Substrat, sondern auch vom Gehalt an Aluminium abhängig. Der mögliche Anteil des eingebauten Elements im Silica-Gerüst ist jedoch begrenzt, da bei hohen Austauschgraden die Qualität des Material abnimmt oder beim Calcinieren das Elementoxid vom Gerüst an die Oberfläche wandert. Die spezifische BET-Oberfläche und die Ordnung nehmen stark ab, wenn man in die Nähe von  $\text{Si/Al} = 1$  kommt [78]. Nach der Synthese eines mesoporösen Materials mit einem Si/Al-Verhältnisse von etwa 2 waren alle detektierbaren Aluminium-Atome tetraedrisch koordiniert [79]. Allerdings entstand beim Calcinieren von Materialien mit solch niedrigen Si/Al-Verhältnissen immer eine erhebliche Menge von unerwünschtem, oktaedrisch koordiniertem Aluminium. Hartmann et al. stellten bei der Al-MCM-48 Synthese eine Grenze von etwa  $\text{Si/Al} = 80$  fest, ab der auch nach Calcinieren alle Aluminium-Atome tetraedrisch vorliegen [59]. Yashima et al. stellten Al-SBA-15 her, das aufgrund von  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Daten unabhängig vom Aluminium-Gehalt ( $\text{Si/Al} = 17 - 242$ ) einen kleinen Anteil oktaedrisch koordiniertes Aluminium enthielt [80].

Auch für Titan wurde durch UV-VIS, EXAFS und Raman-Spektroskopie der Nachweis erbracht, daß nach der Co-Präzipitation kein Anatas vorliegt ( $\text{CN} = 6$ ), sondern daß Titan im Gerüst Silicium-Atome ersetzt und von Sauerstoff tetraedrisch koordiniert ist [81,82]. Auch im Falle von Vanadium wurde so nachgewiesen, daß kein „außer-Gerüst-Metalloxid“ vorliegt [67]. Chrom und Mangan können nur in verhältnismäßig kleine Mengen wirklich ins Gerüst eingebaut werden, wobei dieses Verhalten bereits beim Einbau in Zeolithe beobachtet worden war [64,83-85].

Modifizierungen, die weniger das Silica-Gerüst, sondern vielmehr die Oberfläche betreffen (Grafting), werden in Kapitel 5 und 6 behandelt.

## 1.1.5 Charakterisierung mesoporöser Materialien

Die in dieser Arbeit routinemäßig verwendeten Methoden sind die Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD), die N<sub>2</sub>-Physisorption und ferner die Transmissions-Elektronen-Spektroskopie (TEM).

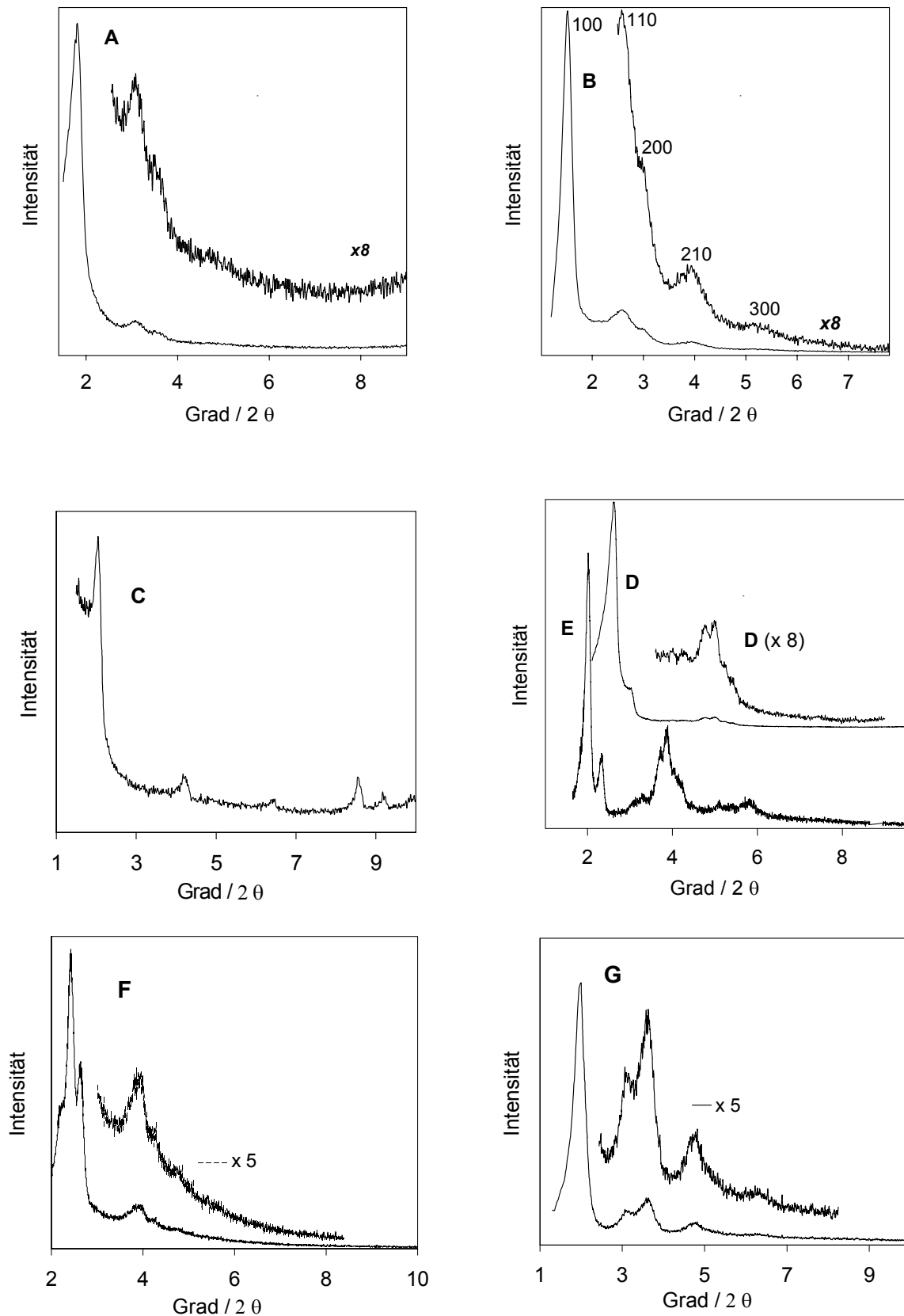
### *Pulver-Röntgendiffraktometrie*

Bei der Charakterisierung mesoporöser Materialien durch Pulver-Röntgendiffraktometrie werden vor allem drei Informationen erhalten:

- Art des Reflexmusters: Symmetrie oder „Fingerabdruck“ einer Phase
- Absolute Lage der Reflexe: Größe der Einheitszelle und des Porensystems
- Qualität des Spektrums: Anzahl der aufgelösten Reflexe, Halbhöhenbreite

Die relative Qualität der Spektren wird außerdem durch die Meßparameter wie Akkumulationszeit oder Schrittweite bestimmt. Eine größere Akkumulationszeit erhöht das Signal-Rausch-Verhältnis, eine enge Schrittweite verbessert die Auflösung und vergrößert gegebenenfalls die statistische Sicherheit insbesondere bei wenig deutlichen Reflexen. Durch Röntgenpulverdaten können ferner auch quantitative Aussagen über Gemische unterschiedlich kristalliner Phasen gemacht sowie die Durchmesser von Kristalliten im sub-Mikrometerbereich abgeschätzt werden (Scherrer-Methode).

In Abbildung 1.1-4 sind die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Phasen MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA-1 und SBA-2 abgebildet. SBA-2 scheint sich auf den ersten Blick nur in den relativen Intensitäten des 2. bzw. 3. Reflexes von MCM-41 zu unterscheiden. Allerdings existiert eine weitere Feinstruktur einiger weniger intensiver Reflexe, die hier schlecht sichtbar ist, aber bei Anwendung anderer Meßparameter besser erkennbar wird. Die relativen und absoluten Reflex-Intensitäten werden auch durch die Anwesenheit bzw. Häufigkeit von streuenden Atomen bzw. Molekülen beeinflusst. So werden durch die Beschaffenheit der Porenwände (Dichtegradienten) die Reflexintensitäten verändert [86].



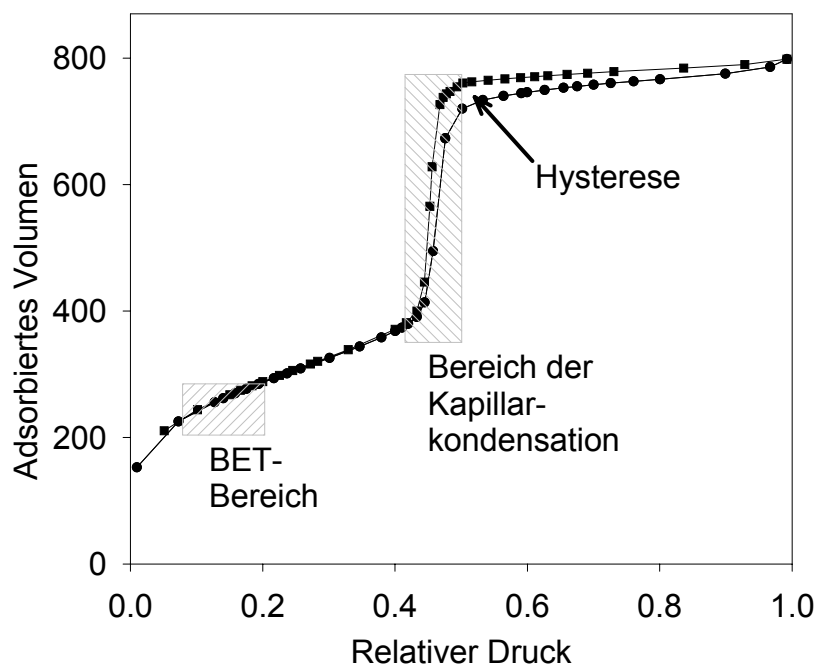
**Abb. 1.1-4** Pulver-Röntgendiffraktogramme: **A, B:** MCM-41; **C:** MCM-50; **D, E:** MCM-48 (große und kleine Elementarzelle); **F** SBA-1; **G:** SBA-2. Alle Materialien weisen eine hohe Qualität auf (fünf oder mehr aufgelöste Reflexe).

*N<sub>2</sub>-Physisorption*

Die Physisorption liefert Sorptionsisothermen, aus deren theoretischer Interpretation verschiedene Kenngrößen, die für die Charakterisierung der Porosität wichtig sind, abgeleitet werden können.

- Spezifische Oberfläche, meist nach dem BET-Modell, das Mono- und Mehrschichtbelegung voraussetzt [87]
- Porenvolumen
- Porenradien bzw. deren Verteilung

Abbildung 1.1-5 zeigt eine typische Isotherme und die Bereiche des relativen Drucks, die für die Ermittlung von Kenngrößen herangezogen werden. Die Physisorption ist, wenn man aus ihr quantitative Daten ableiten will, sehr theorielastig und ihre Interpretation häufig umstritten. Dies gilt insbesondere für die Ermittlung der absoluten Porenradien, die oftmals mittels der BJH-Methode (Barrett, Joyner, Halenda) [88] abgeleitet werden. Daher wurden zunächst für MCM 41 und später für MCM-48 verfeinerte Modelle konstruiert (siehe unten) [89]. Für MCM-41 ergaben sich um etwa 1 nm größere Poren und eine um ein Viertel kleinere Oberfläche als zunächst mit der BJH-Methode errechnet [90].



**Abb. 1.1-5:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme (77K) eines MCM-48-Materials. Die Isotherme besteht aus einem Adsorptions- und einem Desorptionszweig, welche für Materialien mit Porendurchmessern > 3 nm eine Hysterese ausbilden.

Bei der N<sub>2</sub>-Adsorption (77 K) ist für Materialien mit Porendurchmesser > 3 nm das Auftreten einer Hysterese charakteristisch. Die Hysterese wird so erklärt, daß das Adsorptions-Desorptionsverhalten thermodynamisch irreversibel ist [91]. Allerdings ist das Auftreten der Hysterese adsorbens- und temperaturabhängig [92,93].

## *Charakterisierung durch theoretische Methoden*

Da die Ermittlung der Porositätsdaten nach der BET- bzw. der BJH-Methode auf Grundlage der Physisorptionsdaten skeptisch beurteilt wurde, gingen einige Arbeitsgruppen dazu über, mit theoretischen Methoden genauere Aussagen zu erhalten. Demnach wird der BJH-Porendurchmesser um ca. 1 nm unterschätzt und die BET-Oberfläche um ein Viertel überschätzt.

## Geometrische Ansätze

M. Jaroniec und A. Sayari verwenden ein geometrisches Modell, das aus den Daten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und des Mesoporenvolumen  $V_P$  die Porendurchmesser und die Dicke der Porenwände ebenso wie die spezifische Oberfläche zuverlässig ermitteln soll. Sie erarbeiteten Korrelationen zwischen Wandstärke und spezifischer Oberfläche bzw. Mesoporenvolumen, freilich unter der Voraussetzung einiger zumindest hypothetischer Annahmen. Die Basisgleichung (Gleichung 1.1-2) ist auf eine homogene hexagonale (zu MCM-41 isomorphe) Phase anzuwenden, sie kann jedoch mit einigen Veränderungen auch für andere Fälle, z.B. für zusätzliches Mikroporenvolumen, angepaßt werden [90].

$$d_p = cd \left( \frac{\rho V_P}{1 + \rho V_P} \right)^{0.5} \quad \text{Gleichung 1.1-2}$$

mit  $d_p$  = Porendurchmesser,  $c$  = geometrische Konstante (1.213 für runde; 1.155 für hexagonale Porenform),  $d$  = Netzebenenabstand aus 100-Reflex,  $\rho = 2.2 \text{ gcm}^{-3}$  (Dichte der Porenwand für amorphes Silica),  $V_P$  = Mesoporenvolumen aus Physisorptionsdaten.

## Modifizierte Kelvingleichung

Sayari et al. verwenden eine modifizierte Kelvingleichung, deren Porendurchmesser gut mit Ergebnissen des oben genannten geometrischen Modells und DFT-Rechnungen übereinstimmt. Diese modifizierte Gleichung enthält zusätzlich einen Term  $[t (p/p_o) + 0.3 \text{ nm}]$ , wobei  $t$  die statistische Dicke der Mehrschichtbelegung des Adsorbats darstellt, ermittelt an einem makroporösen Material [94].

## DFT-Rechnungen

Ravikovitch et al. ermittelten Porositätsdaten durch Interpretation von experimentellen Physisorptionsdaten mithilfe von NLDFT-Modellen [95]. Sie kamen zu dem Schluß, daß das BJH-Modell die Porendurchmesser um etwa 1 nm unterschätzt. Allerdings wären hier die Porenwände bei Zugrundelegen der geometrischen Methode von Jaroniec / Kruk mit 0.1 bis 0.55 nm deutlich zu klein, während die aus dem BJH-Modell mit 1.24 bis 1.66 nm zu groß sind. Nach dem geometrischen Modell von Sayari et al. sind Porenwandstärken von ca. 0.8 bis 1 nm für Materialien mit über 800 m<sup>2</sup>/g spezifischer Oberfläche angebracht [85]. Sayari et al. stellten diesbezüglich dem Porendurchmesser-Wert eines MCM-41-Materials aus dem klassischen BJH-Modell (1.32 nm) die Daten aus Dichtefunktionalrechnungen (2.4 nm) und der geometrischen Betrachtung mit 2.07 nm gegenüber [96].

### 1.1.6 Bildungsmechanismus

Generell verläuft die Synthese der Komposit-Materialien so, daß Silicat in Gegenwart einer Tensidlösung ausgefällt wird. Wird die Synthese im basischen Milieu durchgeführt, so hat das resultierende Gemisch einen pH-Wert von etwa 12 - 13. Es ist hier entscheidend, daß ohne Tenside bei diesen pH-Werten klare Silicatlösungen mit negativ geladenen, sich abstoßenden Kolloiden oder Oligosilicat-Anionen vorliegen, die eine weitere Agglomeration verhindern. Nur in Gegenwart eines kationischen Tensid bildet sich das nanostrukturierte Komposit-Material. Dieses Phänomen erklärt auch die Wahl des pH-Bereiches. Bei zu hohem pH fällt Silica überhaupt nicht aus, bei zu niedrigem fällt es auch ohne Tensid. Das Tensid wechselwirkt mit dem Silicat über eine Coulomb-Doppelschicht und bildet mit ihm „feste Micellen“. Dieses Komposit-Material fällt dabei in Form eines gelartigen bis „kristallinen“ Feststoffes aus. Die Eigenschaft des Materials in Bezug auf Porendurchmesser und Struktur wird also maßgeblich von der Eigenschaft dieser Micellen beeinflusst. Eine charakteristische Größe ist der „surfactant packing parameter“  $g$ .

Es gilt:

$$g = \frac{V}{a \cdot r} \qquad \text{Gleichung 1.1-3}$$

mit  $V$  = Micellenvolumen,  $a$  = Oberfläche der Micellengrenzschicht,  $r$  = Radius der Micelle.

Dieser Ausdruck stellt im eigentlichen Sinne eine geometrische Kongruenzbedingung dar. Der Faktor  $g$  ist verantwortlich dafür, welche Micellen-Struktur gebildet wird. Es gilt (Tabelle 2.1-6):  $g$  (sphärisch)  $<$   $g$  (zylindrisch)  $<$   $g$  (gyroid / MCM-48)  $<$   $g$  (lamellar). Durch die Wahl der verwendeten Tenside bzw. deren Mischungen kann  $g$  gezielt eingestellt werden, da die Eigenschaften des Tensids, z.B. das Verhältnis der Kopf- und Kettengröße, maßgeblich den Faktor  $g$  beeinflusst. Trotz der Wichtigkeit der verwendeten Tenside für die Herstellung der Materialien spielen auch anderer Faktoren wie pH-Wert und Temperatur eine entscheidende Rolle.

**Tab. 1.1-6:** Der Einfluß des Tensid-Packungs-Parameters auf die Struktur des mesoporösen Komposits.

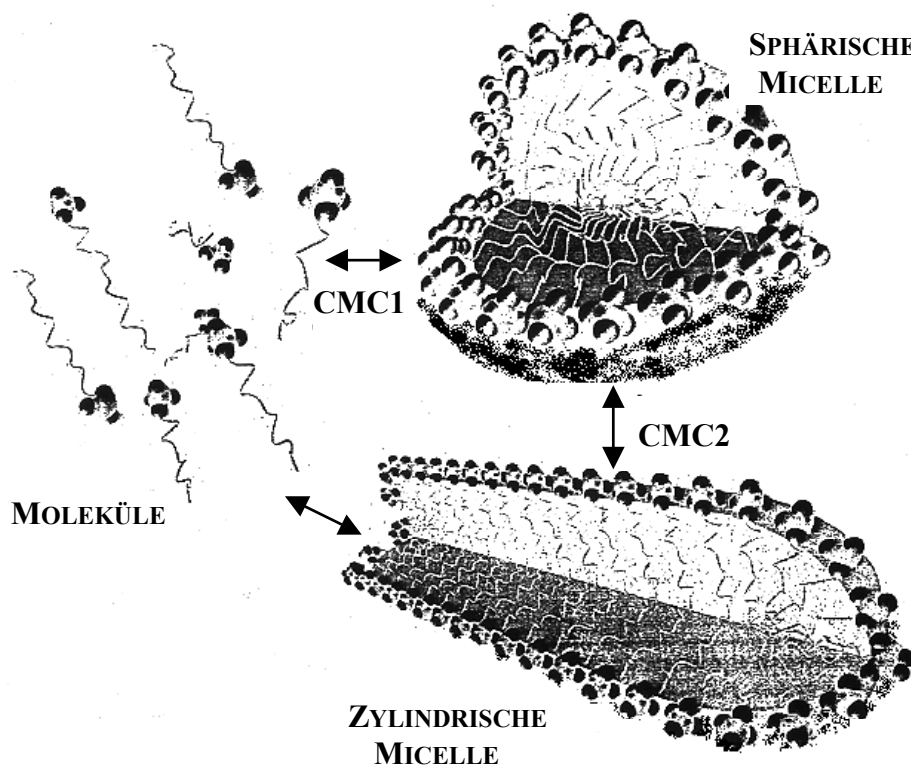
| Wert des Tensid-Packungs-Parameter $g$ | Struktur                           | Micellenform                  |
|--|------------------------------------|-------------------------------|
| 1/3                                    | SBA-1 / kubisch; SBA-2 / hexagonal | sphärisch                     |
| 1/2                                    | MCM-41, SBA-15 / hexagonal         | zylindrisch                   |
| 2/3                                    | MCM-48 / kubisch                   | „minimal surface“<br>/ $Ia3d$ |
| 1                                      | MCM-50 / lamellar                  | lamellar                      |

In der Literatur existieren für die Bildung des Kompositmaterials generell zwei mechanistische Ansätze. Beide wurden bereits von der Mobil-Gruppe [11] formuliert und mit dem Begriff „Liquid Crystall Templating“ verknüpft. Der erste Mechanismus formuliert zuerst ein Zweikomponenten-Gemisch aus Tensid und Wasser, in dem Micellen als das eigentliche Templat vorliegen. Diese Micellen bilden sich nach den allgemeinen Gesetzen der Physikalischen Chemie der Flüssigkristalle [97-99]. Ein wichtiger Begriff ist hier die kritische Micellenkonzentration (CMC), die bezeichnet, ab wann sich in binären Systemen die Micellen bilden (Abbildung 1.1-6). Bei niedriger Konzentration liegen die Tensid-Moleküle unassoziiert gelöst vor. Mit wachsender Konzentration bilden sich sphärische Micellen (erste CMC). Anschließend entstehen zylinderförmige, hexagonale Flüssigkristalle (zweite CMC), gefolgt von Flüssigkristallen mit kubischer Symmetrie und von lamellaren Phasen. Diese Micellenbildungstendenz ist temperaturabhängig und kann mit dem chemischen Gleichgewicht beschrieben werden. Um diese gewissermaßen präformierten Micellen ordnen sich nun Silicat-Anionen an, die zu einem Silicatnetzwerk kondensieren (Abbildung 1.1-7,



[11]). Dieser simple Bildungsmechanismus steht jedoch im Widerspruch zu einigen experimentellen Daten:

- Die Materialien bilden sich schon weit unter der kritischen Micellenkonzentration [13,15].
- Es wurden bereits Silica-Phasen hergestellt, für die keine isomorphe Flüssigkristallstruktur in binären Systemen bekannt ist, wie beispielsweise SBA-2 [16] und SBA-8 [17].
- Die Materialien selbst können nach der eigentlichen Synthese Phasenumwandlungen unterliegen [13,100].
- Es existiert im Hinblick auf diese Phasentransformationen eine pH-, Temperatur-, und Zeitabhängigkeit, wie sie für binäre Flüssigkristallsysteme unbekannt ist.



**Abb. 1.1-6:** Kritische Micellenkonzentrationen CMC aus [101].

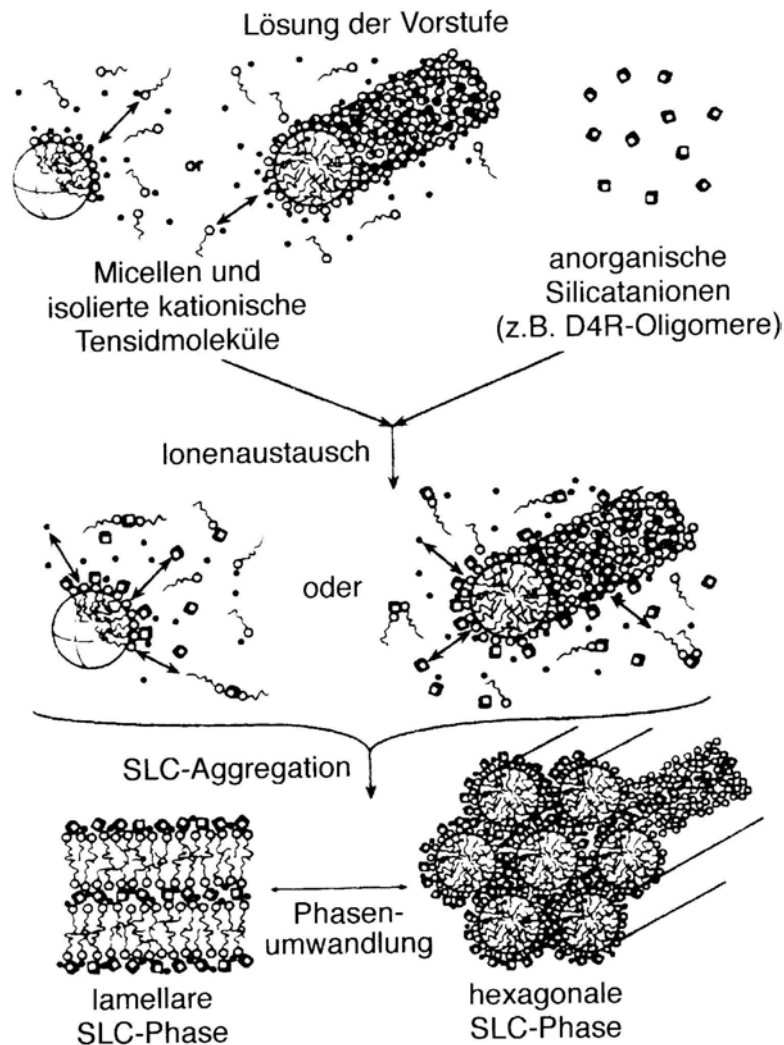


**Abb. 1.1-7:** Bildungsmodell von MCM-41 nach dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus [11].

Aufgrund dieser Unstimmigkeiten hat sich ein „besseres“ Bildungsmodell etabliert, bei dem eine starke, ionische Wechselwirkung zwischen den negativen Oligosilicationen und den Ammoniumkationen die zentrale Rolle spielt. Hier sind die oben erwähnten Gesetze der Flüssigkristall-Bildung sicher noch gültig, allerdings liegen die CMC's in völlig anderen Konzentrationsbereichen. Auch werden zum Teil andere Phasen beobachtet und es kommen, was die Micellenbildung betrifft, neue kinetische Aspekte hinzu, da die Kondensation der SiOSi-Gruppen zumindest makroskopisch irreversibel ist. Der Mechanismus wurde von Huo et al. bzw. Monnier et al. recht ausführlich behandelt und von Biz et al. übersichtlich zusammengefasst (Abbildung 1.1-8) [101-103]. Er wird hier kurz skizziert, da er für das weitere Verständnis wichtig ist.

1. Assoziation von Ammoniumkopfgruppen und Oligo-Silicatanionen, z.B. zu einem kubischen Oktamer (D4R-Oligomere). In diesem Stadium ist die Existenz von Micellen noch nicht notwendig.
2. Die Assoziate ihrerseits lagern sich schichtartig zusammen. Gleichzeitig findet eine Silicat-Kondensation statt, da nun die Silicatanionen räumlich stark konzentriert vorliegen und die negative Ladung, die bei den herrschenden Bedingungen eigentlich die Kondensation verhindert, an der Ladungsdoppelschicht kompensiert wird. Eine intermediäre lamellare Phase entsteht, da  $g$  kurzzeitig sehr hoch ist, weil die hohe negative Ladungsdichte der nur wenig kondensierten Silicatanionen die Ammoniumkationen dicht zusammenhält.
3. Weitere Kondensation verringert die Ladungsdichte an der Grenzschicht. Die Oberflächendichte an Ammoniumkationen geht zurück. Somit wird die Oberfläche  $a$  der Micelle größer und  $g$  somit kleiner; es entsteht zum Beispiel eine hexagonale oder kubische Phase (erste Phasenumwandlung).

Da das Micellenbildungsverhalten stark von der anorganischen Phase und einer kinetischen Zeitskala abhängt, wird der oftmals entscheidende Einfluß von Parametern wie pH-Wert, Zutropfdauer und die Art des Silica-Precursors, Rührgeschwindigkeit und -dauer sowie Temperaturprofil während der Synthese verständlich.

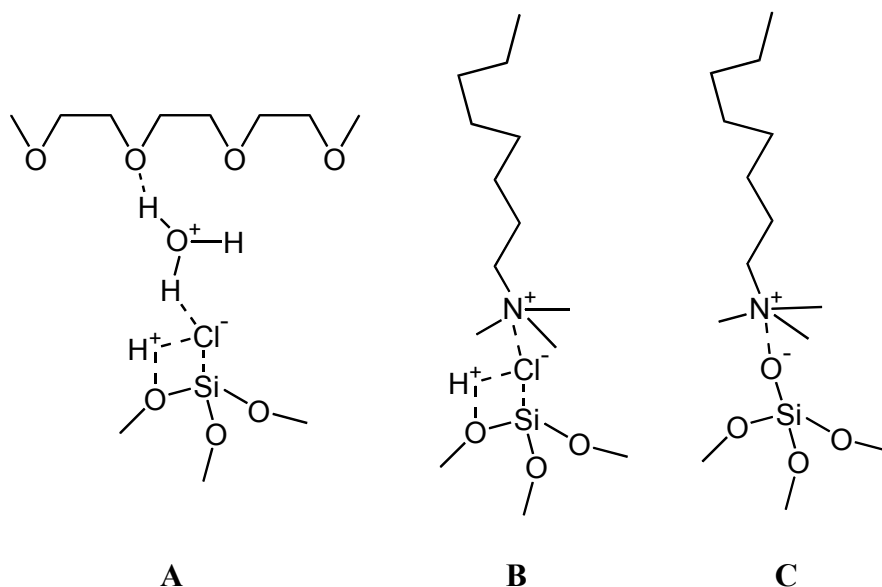


**Abb. 1.1-8** Ammonium-Silicat Templat-Mechanismus. Zunächst bilden sich lamellare Phasen, die dann mit fortschreitender Kondensation zu Phasen mit größerer Krümmung bzw. kleinerem „g“ übergehen.

Die oben erwähnte Synthese bei pH-Werten von 12 bis 13 geht von einer Ladungsdoppelschicht aus positiven Alkylammonium- und negativen Silicatanionen aus. Eine alternative Synthesestrategie ist es, eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen der anorganischen und der Tensidgrenzschicht im Säuren zu ermöglichen.

Dabei ist zu erwähnen, daß Kieselsäure unterhalb des isoelektrischen Punktes protoniert und positiv geladen auftritt. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Synthesen der großporigen, zu MCM-41 isomorphen, SBA-15-Phase und der kubischen SBA-1-Phase [14]. Die Synthesen sind Repräsentanten der beiden Möglichkeiten, die Coulomb-Doppelschichten im Säuren zu erzeugen. Abbildung 1.1-9 zeigt die drei möglichen Coulomb-Doppelschichten, die sich in Gegenwart von Silicat ausbilden. Im ersten Fall verwendet man neutrale Tenside, zum Beispiel Co-Blockpolymere mit Polyethylenoxid-Einheiten, die unter Synthesebedingungen protoniert vorliegen und so vermittelt über Anionen mit den Kieselsäurekationen der starken Coulomb-Wechselwirkung unterliegen (**A**). Im zweiten Falle verwendet man analog zur Synthese im Basischen kationische Ammoniumsalze (**B**). Da man hier zwei kationische Grenzschichten hat, geht man davon aus, daß eine vermittelnde, anionische Schicht aus Chlorid-, Bromid- oder Sulfationen existiert. (**C**) entspricht der Coulomb-Doppelschicht bei einer Synthese im Basischen.

Für die Synthese von mesoporösen nicht-silicatischen Metalloxiden können jedoch zum Teil andersartige Coulomb-Doppelschichten erzeugt werden, und es kommen auch andere (anionische) Template wie beispielsweise langkettige Sulfonate, Phosphate oder Fettsäuresalze zum Einsatz [104,105].



**Abb. 1.1-9:** Drei Möglichkeiten einer elektrostatischen Silica-Tensid-Wechselwirkung.

## 1.1.7 Hydrothermalbehandlung

Bei der Hydrothermalbehandlung wird zunächst eine fortschreitende Kondensation der SiOH-Gruppen erreicht. Hierbei können generell verschiedene Materialeigenschaften verändert bzw. verbessert werden.

1. Verbesserung der Kristallinität bzw. der strukturellen Ordnung [48,106]
2. Verbesserung der hydrothermalen Beständigkeit [18,107]
3. Vergrößerung der Mesoporen bzw. der Einheitszelle [13,48,107]
4. Phasenumwandlungen [13,94,108]

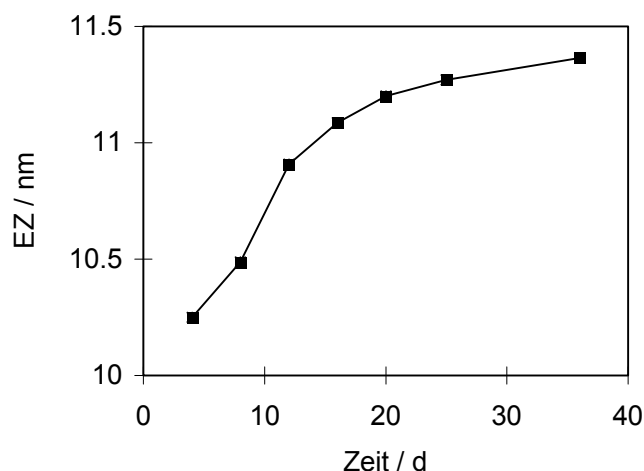
Die Hydrothermalbehandlung wird bei Synthesen mesoporöser Materialien meistens bei Temperaturen zwischen 100 °C und 150 °C durchgeführt. Sie kann zum einen in dem primären Synthesegemisch (Mutterlösung) durchgeführt werden. Für diese Variante wird im Folgenden der Terminus „Direktsynthese“ verwendet. Der pH-Wert liegt hier bei etwa 12 bis 13; oft ist es vorteilhaft, den pH-Wert durch Abstumpfen mit Säuren oder Puffern auf pH 9 bis 11 zu senken [49,109,110]. Eine andere Variante der hydrothermalen Behandlung ist es, nach der Primärsynthese die feste Phase durch Filtration abzutrennen und diese anschließend in destilliertem Wasser zu suspendieren [13]. Man entfernt dadurch überschüssiges, noch gelöstes Silikat genauso wie Co-Solventien oder Nebenprodukte wie Ethanol und senkt gleichzeitig den pH-Wert um mehrere Einheiten. Dieses Verfahren wird hier „Postsynthese“ genannt.

### *Vergrößerung der Poren und Phasentransformationen durch Hydrothermal-Behandlung*

Die Vorgänge bei der Hydrothermalbehandlung sind weit weniger untersucht und verstanden als der Bildungsmechanismus speziell der MCM-41-Phase. Zunächst soll der wichtige Aspekt der Porenvergrößerung durch Hydrothermal-Behandlung näher beleuchtet werden. Es ist prinzipiell möglich, bei Hydrothermalsynthesen allein durch höhere Temperaturen (120 °C bis 165 °C) großporige Materialien zu erhalten (Abbildung 1.1-10). Sayari et al. nennen als Hauptgrund für dieses Phänomen die partielle Zersetzung des Cetyltrimethylammonium-Templats ( $C_{16}Me_3N^+ / Br^-$ , CTMA) zu Hexadecyldimethyamin und Methanol. Es wurde gezeigt, daß Porenvergrößerungen von MCM-41-Materialien durch Zusatz solcher Amine möglich sind [111]. Weiterhin halten die Autoren die Gegenwart bestimmter Kationen wie Tetramethylammonium (TMA) für die Porenvergrößerung für

notwendig. Es soll entweder als Hydroxid in den Poren die  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration erhöhen, was wichtig für die Entstehung des Amins ist oder die durch Zersetzung der langkettigen Ammoniumionen entstandenen Vakanzen ausfüllen. Bei anderen Templaten wie Gemini- oder divalenten Tensiden [4] sollen ebenfalls Amingruppen entstehen. Durch Verwendung der Gemini  $\text{C}_{x-y-1}$ -Template  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{x-1}\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_y\text{NMe}_3^{2+})$  findet die Porenradialerweiterung allerdings schon bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und pH-Werten von 7 bis 9 statt (nachgewiesen für „Spacerlängen“  $y = 3$ ). Allerdings könnte hier ein Eliminierungsprozeß ähnlich der Hoffmanneliminierung durch zwei sehr nahe stehenden Ammoniumgruppen begünstigt sein. Bei solchen Synthesen ist oftmals ein starker Amingeruch zu verzeichnen.

Einige Beobachtungen lassen hingegen einen anderen Mechanismus vermuten. Khushalani et al. hatten die Gegenwart solcher Amine mittels  $^1\text{H-NMR}$  von Extrakten des Kompositmaterials ausschließen können. Die Materialien wurden bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Tage behandelt, wobei eine Vergrößerung der Einheitszelle von  $4\text{ nm}$  auf  $6.2\text{ nm}$  beobachtet wurde [112]. Wang et al. beobachteten bei Direktsynthesen bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , die auf pH 10 bis 12 abgestumpft wurden, bei den *niedrigsten* pH-Werten die größte Ausdehnung des Porendurchmessers [110]. Corma et al. erreichten durch Hydrothermal-Behandlungen von MCM-48-Materialien bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  einen Anstieg der Porendurchmesser von  $2.4$  auf  $3.8\text{ nm}$ . Die Synthesegemische bestanden dabei lediglich aus  $\text{H}_2\text{O}$ , CTMABr/OH und  $\text{SiO}_2$  [63]. Die Kristallinität solcher behandelten Materialien ist sehr hoch und die Porenradialverteilung sehr schmal, wobei die Materialien, deren Poren durch Zusatz langkettiger Amine vergrößert wurden, den gegenteiligen Effekt zeigen [111].



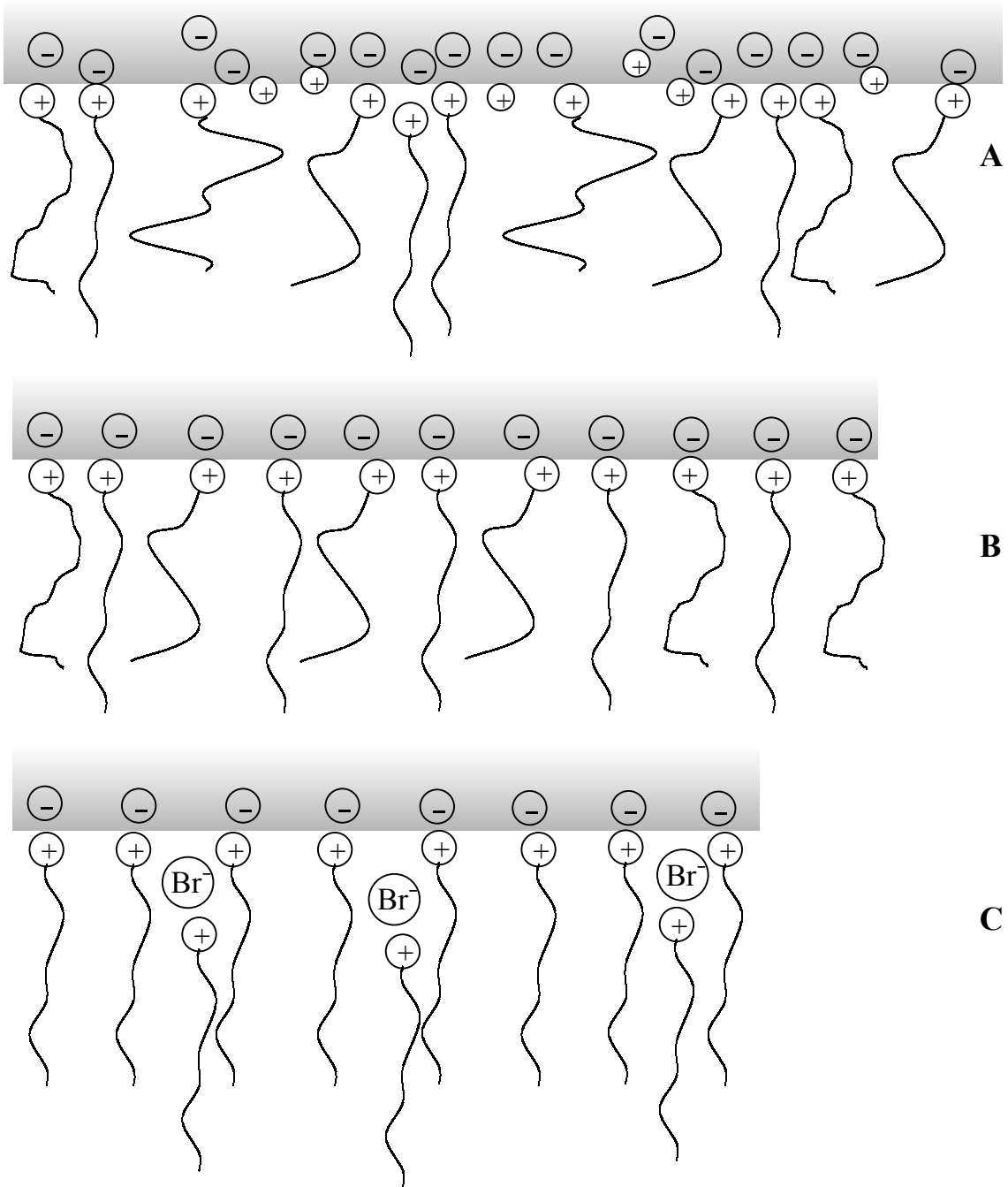
**Abb. 1.1-10:** Zunahme der Größe der Elementarzelle eines MCM-48-Materials

Für die ebenfalls beobachteten Phasentransformationen von hexagonal zu kubisch bzw. lamellar existieren noch keine konkreten Modelle. Kevan et al. [113] machen Ethanolmoleküle, die mit der Zeit in das Micellenvolumen eindringen und  $g$  vergrößern, für die beobachtete Phasenabfolge in CTMA-Systemen verantwortlich. Allerdings wird diese generelle Vergrößerung von  $g$  während der Dauer der Hydrothermalsynthese auch bei anderen Templatsystemen beobachtet [13], selbst dort, wo kein Alkohol vorhanden ist [49,113].

Eine im Rahmen dieser Arbeit aufgestellte Hypothese argumentiert mit der Packung der Ammoniumgruppen in der Grenzschicht und gleichzeitig einer anzustrebenden Minimierung der Coulomb-Energie an der elektrostatischen Grenzschicht. Die elektrostatische Grenzschicht ist nach der Ausbildung der Silicaphase ungeordnet und die Ammoniumgruppen überwiegend statistisch verteilt. Die Ammoniumgruppen können sich hierbei trotz der elektrostatischen Abstoßung sehr nahe kommen, da aufgrund des geringer Kondensationsgrades eine hohe negative Ladungsdichte der anorganischen Oberfläche vorherrscht; überschüssige negative Ladung wird dabei durch  $\text{Na}^+$  oder  $\text{NMe}_4^+$ -Kationen ausgeglichen (Abbildung 1.1-11, A). Mit der Zeit findet eine Orientierung der Ammoniumgruppen statt, da die elektrostatische Abstoßung zwischen ihnen an Bedeutung gewinnt. Durch eine höhere Packungsordnung und möglicherweise eine höhere Koordinationszahl steigt der Abstand zwischen den Ammoniumgruppen. Paradoxiertweise kann hierbei die Flächendichte der Ammoniumgruppen ansteigen, dadurch sinkt die Micellenoberfläche und  $g$  steigt (Abbildung 1.1-11, B). Ein vergleichbares Abstands-Dichte-Paradoxon bei gleichzeitigem Anstieg der Koordinationszahl CN ist aus der dreidimensionalen Festkörperchemie hinlänglich bekannt. Mit zunehmender Kondensation kontrahiert die Oberfläche weiter, während die Tensid-Kationen, die ihr Silicat-Gegenion verlieren, weiter ins Innere der Micelle wandern, was erklärt, daß das Verhältnis Volumen zu Oberfläche ansteigt (Abbildung 1.1-11, C).

Je nach Bedingungen wie pH-Wert, Temperatur etc. kann nun der beschriebene Mechanismus zur Phasenumwandlung oder aber zu einer Vergrößerung der Poren führen. Das Modell kann folgende Beobachtungen, die in Zusammenhang mit der Hydrothermal-Behandlung stehen, erklären.

- Erhöhung von  $g$ , Phasentransformationen.
- Vergrößerung der Porendurchmesser.
- Abnahme der spezifischen Oberfläche bzw. Zunahme der Porenwandstärke.



**Abb. 1.1-11** Auswirkungen der Hydrothermalbehandlung auf die Silicat-Tensid-Grenzschicht.

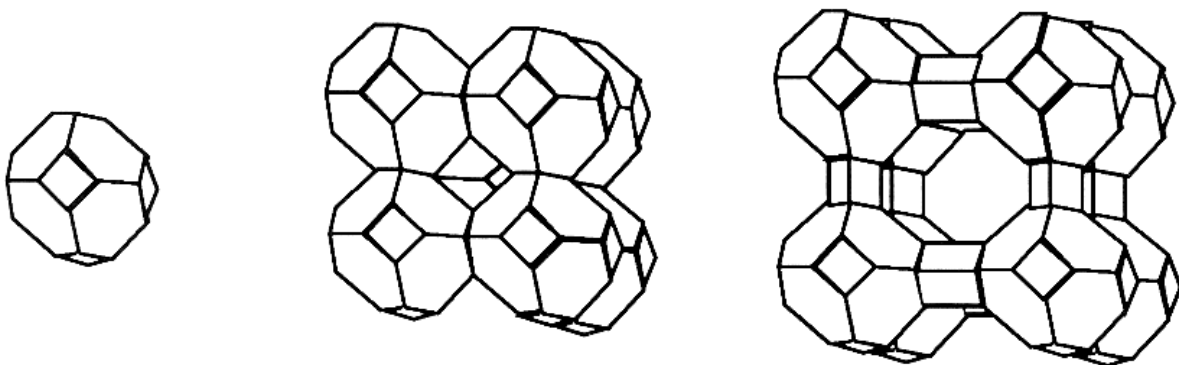


## 1.2 Geordnete Mikroporöse Materialien

Um das Potential der mesoporösen Materialien beurteilen und gegebenenfalls ausschöpfen zu können, sollen sie hier mit einer im Hinblick auf ihren technischen Einsatz besonders leistungsfähigen Materialklasse verglichen werden.

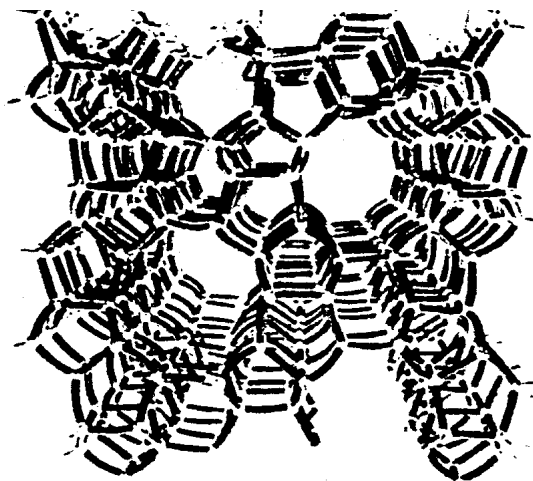
### 1.2.1 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Alumosilicate mit Poren im Nanometerbereich, von denen bisher über 100 Polymorphe bekannt sind, mit weiter steigender Tendenz [1]. Der Bereich der Mikro-Porengröße erstreckt sich von 0.25 nm (Sodalith) bis ca. 1 nm (UTD-1; CIT-5) und liegt somit etwa eine dekadische Größenordnung unter der eines MCM-41- oder SBA-15-Materials. Die Silicium- und Aluminiumatome sind tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert; jedes Aluminiumatom erzeugt daher eine negative Gerüstladung, die von einem Kation kompensiert wird. Die Tetraeder sind ausnahmslos eckenverknüpft. Die allgemeine Zusammensetzung eines dehydratisierten Zeolithen kann unter Vernachlässigung von Wasser somit als  $A_{x/n}[Si_{1-x}Al_xO_2]$  beschrieben werden.  $n$  ist dabei die Ladung des Kations wie  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ln^{3+}$ ,  $(1-x)/x$  beschreibt das Si/Al Verhältnis. Das Kation ist austauschbar, was technisch bei der Anwendung z.B. von Zeolith A als Ionenaustauscher genutzt wird und was auch einer natürlichen Funktion der zeolithischen Mineralien entspricht (Abbildung 1.2-1 [3]). Die sehr niedrigen Si/Al-Verhältnisse bedingen dabei eine hohe Austauschkapazität.



**Abb. 1.2-1** Superkäfig, Sodalith und Zeolith A. Sodalith besitzt 6-Ringkanäle (0.25 nm), A besitzt 8-Ringkanäle.

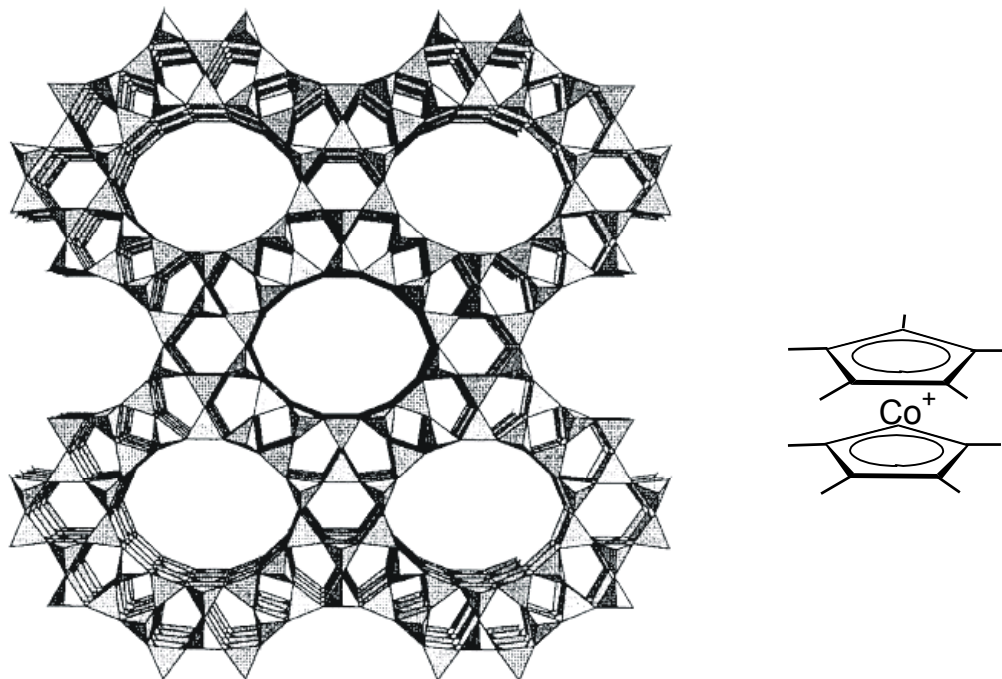
Sehr wichtig ist der Austausch zugunsten von Ammonium-Ionen; der Ammonium-ausgetauschte Zeolith wird durch Calcinieren in die supersaure Form überführt, die in der Katalyse von besonderer Bedeutung ist. Das Si/Al-Verhältnis ist bei natürlichen Zeolith-Mineralien sehr niedrig und liegt etwa zwischen 3 bis maximal 7.6 [2]. Die natürlichen Zeolithe müssen für viele Anwendungen mit Dampf oder mithilfe von  $\text{SiCl}_4$  dealuminiert werden. Auch bei vielen synthetisch zugänglichen Zeolithen ist diese Prozedur oft unumgänglich. Daher wurden direkte Synthesewege zu Zeolithen mit hohem Si/Al-Verhältnis gesucht, zumal bei den Dealuminierungsprozessen Defektstellen und Mesoporosität entstehen [4,5]. Viele Zeolithe werden einfach aus Na-Silicat und Aluminat hergestellt [6], wobei die verhältnismäßig kleinen  $\text{Na}^+$ -Ionen ziemlich viel negative Gerüstladung kompensieren und somit im allgemeinen kleine Si/Al-Verhältnisse bedingen. Ein entscheidender Durchbruch, der anschließend der Synthese neuartiger Zeolithe Auftrieb gab, war die Verwendung organischer Template wie Amine und Ammonium-Verbindungen zur Ladungs-Kompensierung Ende der 60er Jahre [7]. Mit dieser Methode lassen sich viel leichter größere Si/Al-Verhältnisse erzielen. Weiterhin kann hier auf den Kationenaustausch verzichtet werden, wenn man die saure Form erhalten will. Die Entwicklung führte auch zur Synthese von zeotypen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen wie z. B. Silicalit-1 (Abbildung 1.1-2) [8] oder Ferrierit [9] Anfang der 90er Jahre. Diese „Zeosile“ stellen weitere Polymorphe von den bekannten dichten  $\text{SiO}_2$ -Phasen wie Tridymit, Christobalit und Quarz dar. Zu deren Synthese werden  $\text{F}^-$ -Ionen eingesetzt, welche die fehlende negative Gerüstladung ersetzen.



**Abb. 1.2-2** Struktur von ZSM-5 (MFI) mit dreidimensionalen 10-Ringkanälen ( $0.54 \times 0.56 \text{ nm}^2$ ).

Bemerkenswert ist die hohe chemische und mechanische Stabilität vor allem von Aluminium-armen Zeolithen. Dies beruht vor allem auf der hohen kinetischen Stabilität einer Si-O-Bindung ( $D_e = 466 \text{ kJmol}^{-1}$ ) und der Steifheit des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks. Auch die thermodynamische Stabilität von  $\text{SiO}_2$ -Zeotypen kommt der dichter Polymorphe wie Quarz [10,11] relativ nahe, was zeigt, daß mit der richtigen synthetischen Methode zukünftig noch viele weitere zeotype und andere poröse  $\text{SiO}_2$ -Formen gefunden werden können. Der (kleine) Unterschied der thermodynamischen Stabilität unter den  $\text{SiO}_2$ -Polymorphen kann generell mit dem unterschiedlichen Aufbau der „building units“ des Gitters begründet werden und korreliert mit der FD („framework density“), obwohl die dahinter liegenden Ursachen noch nicht vollständig geklärt sind [14]. Die Stabilität der Zeolithe liegt dabei zwischen der von MCM-41 und  $\alpha$ -Quarz.

Speziell vor der Entdeckung der M41S-Familie war es ein Bemühen der Zeolithchemiker, großporige Zeolithe zu synthetisieren. Die herkömmliche Palette an Zeolithen endete bei den Faujasiten und Zeolith Beta, die 12-Ringkanäle mit ca. 0.7 nm Durchmesser besitzen, was ihren Nutzen als Katalysatoren auf kleine und mittlere Moleküle einschränkt.



**Abb. 1.2-3** UTD-1. Dieser mit  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}^+$  als Templat hergestellte Zeolith besitzt 14-Ringkanäle. Es ist der bislang größtporige Zeolith.

Ein Durchbruch war daher 1996 die Entdeckung von UTD-1 durch Balkus et al. (Abbildung 1.2-3) [12] und CIT-5 durch Davis et al. [13]. UTD-1 und CIT-5 wurden durch Cobaltocenium-Ionen in Glycol als Lösungsmittel bzw. durch sperrige Methylsparteinium-Ionen in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ -Ionen hergestellt. Diese Alumosilicate besitzen eindimensionale 14-Ringkanäle und Poren von etwa 1 nm Durchmesser. Anders wie bei UTD-1, ist die Aufarbeitung des Materials zur sauren Form bei CIT-5 wesentlich unkomplizierter, da hier nur das Ammoniumion herausgebrannt werden muß. UTD-1 blieb bislang der Zeolith mit den größten Porenöffnungen [14].

Eine andere Entwicklung ging zu Zeolithen, die anstelle von Aluminium andere dreiwertige und auch zweiwertige Metalle besitzen. Zu nennen sind hier vor allem Ferrosilicate, Zinkosilicate und Gallosilicate [15,16].

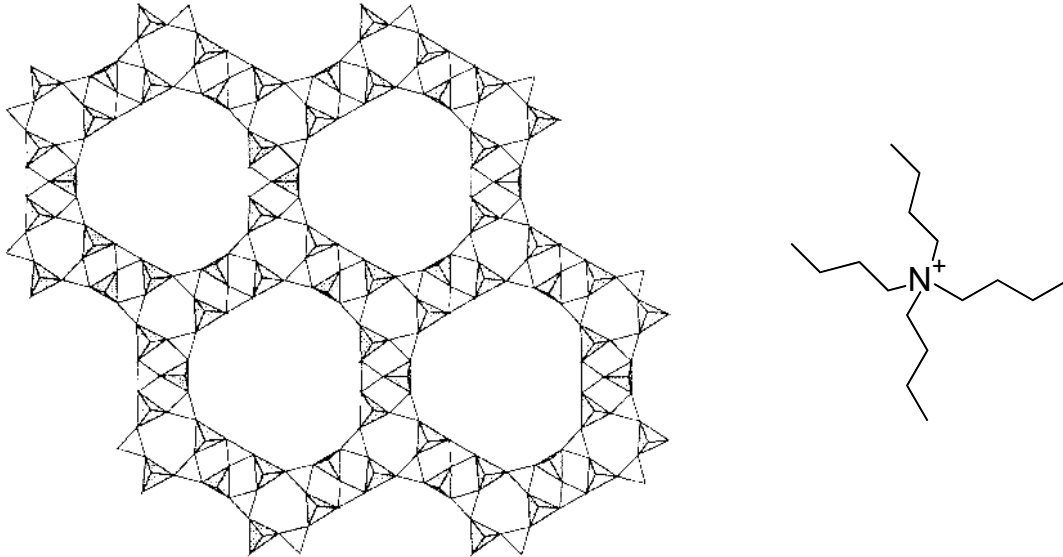
### 1.2.2 Alumophosphate und andere nicht silicatische Zeotypen

Im Bereich der Alumophosphate existieren ebenfalls die dichten Isotypen von  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  wie zum Beispiel Christobalit oder Tridymit. Mikroporöse  $\text{SiO}_2$ - und Zeolith-Analoga konnten in den 80er Jahren von Union Carbide hergestellt werden. Diese Materialien werden generell als ALPO-x bezeichnet [17].

Bei der Synthese wird zunächst ein Aluminiumphosphatgel hergestellt, dem ein Templat zugefügt wird. Verglichen mit den Zeolithen liegt der pH-Wert niedriger, was den Einbau von weiteren Metallzentren erleichtert (Löslichkeit der Hydroxide!). Eine templatfreie Synthese wie bei Zeolithen ist bei AlPO's ebenso möglich. Die Stabilität kann an die der Alumosilicate heranreichen. Aluminium kann hier, anders als bei Zeolithen, seine Koordinationssphäre auf 5 oder 6 erweitern.

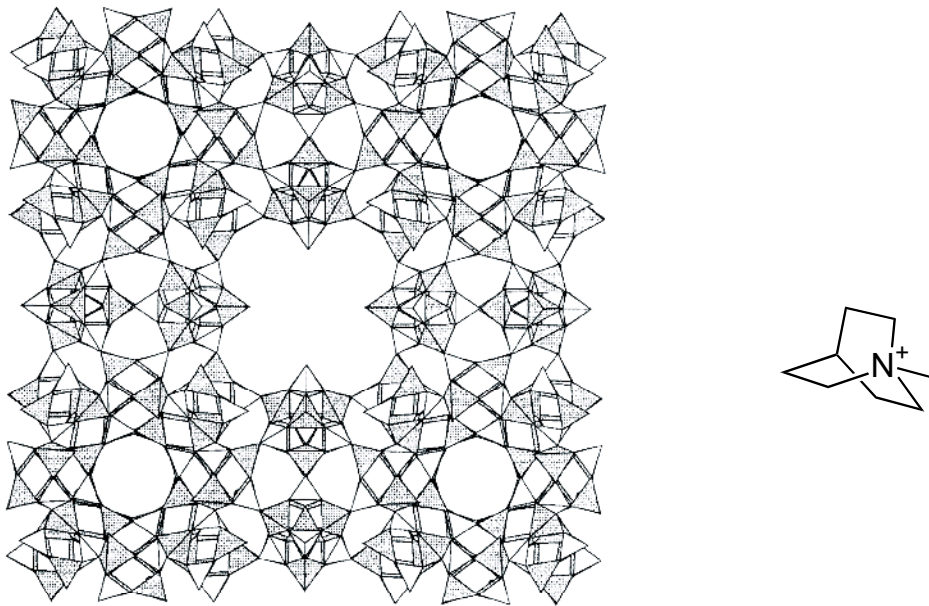
Die  $\text{AlO}_4^-$  und  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten sind grundsätzlich alternierend angeordnet, so daß zum einen zunächst keine Gerüstladungen entstehen können und zum anderen keine Ringe mit ungerader Zahl existieren, was einige Strukturtypen- und „building units“ wie die von MFI mit Pentasileinheiten ausschließt. Trotzdem existieren von den AlPO's viele neuartige Gerüsttopologien. Hier wurden schon sehr früh großporige Materialien synthetisiert; 1982 wurde AlPO-8 (AET, 14-Ringkanäle, Templat: Dipropylamin) entdeckt [18], einige Jahre später der bis dahin „größtporige“ AlPO: VPI-5 (1988, Davis et al., Abbildung 1.2-4) [19]. Er leitet sich von der Tridymit-Struktur ab (6-Ringe), bei der dem Ring 12 weitere Tetraedereinheiten zugefügt wurden. Für die Synthese dieses Materials mit einem

eindimensionalen Porensystem wurden Template wie Tetrabutylammonium-Salze verwendet, sie gelingt aber auch ohne Templat.



**Abb. 1.2-4** VPI-5. Der AlPO-Zeotyp mit den bis dahin größten Poren (ca. 1.2 nm) und eindimensionalen 18-Ringkanälen kann mithilfe von Tetrabutylammonium als Templat hergestellt werden.

Nach den ladungsneutralen AlPO-Gerüsten wurde erfolgreich versucht, in diesen zeotypischen Materialien negative Gerüstladungen zu erzeugen. Union Carbide entwickelte diesbezüglich SAPO's, wo Silicium die Stellen von Phosphor einnimmt; bei den MAIPO's ersetzen zweiwertige Metalle wie Mg, Zn, Mn, Fe, Co teilweise die Aluminium-Zentren [20,21]. Ein Alternative zu AlPO's sind analog zur Entwicklung der Gallosilicate die sogenannten GaPO's, deren Synthesepotential zunächst von Xu et al. untersucht wurde [22]. Durch synthetische Verfeinerungen, die zum Teil auch bei den Zeolithen zum Einsatz kamen, wie der Einsatz nichtwässriger Lösungsmittel und die Verwendung von Fluorid als Mineralisator, stellten sich dann weitere Erfolge ein. Eines der eindrucksvollsten Ergebnisse war die Entdeckung von Cloverit (Abbildung 1.2-5), einem GaPO mit 20-Ringkanälen (ca. 1.3 nm Durchmesser), für dessen Synthese Chinuclidinium-Ionen zum Einsatz kamen [23]. Leider begrenzen OH-Gruppen, die zur Porenmitte zeigen, den wirklichen Durchmesser erheblich.



**Abb. 1.2-5** Cloverit, ein großporiges Gallophosphat, wird mithilfe von Chinuclidiniumionen hergestellt.

Ein weiterer Ansatz, der z.B. auf  $\alpha,\omega$ -Diamine als Template und des Konzept des Ladungsdichteausgleichs zurückgreift, führte zu den Metalloalumophosphaten der UCSB-x Familie, (Stucky 1997) [24]. JDF-20, das Kanäle mit  $0.6 \times 1.4 \text{ nm}^2$  Durchmesser besitzt [25], gehört zu einer Gruppe von Materialien, die in Lösungsmitteln wie Triethylglycol / Triethylamin hergestellt wurden. JDF-20 neigt allerdings zum Kollabieren beim Entfernen des Templats, was prinzipiell ein häufiges Problem vieler dieser großporigen AlPO's ist. So geht die Dehydratisierung von VPI-5 ebenfalls mit einer Phasenumwandlung einher, so daß der wirkliche Porendurchmesser stark sinkt. Caco Xenit, ein natürlich vorkommendes poröses Alumophosphat mit 20-Ringkanälen mit 1.4 nm Durchmesser, ist ebenfalls thermisch instabil [26].

Die von der Gruppe um Thomas zum Teil mithilfe von deNovo-Methoden entdeckten MAIPO's der DAF-Generation basiert auf die Verwendung von Templaten wie  $\alpha,\omega$ -Decamethylenhexamethyldiammonium-Ionen [27,28]. Der Vollständigkeit halber sollen hier noch die fluorhaltigen ULM-x Materialien erwähnt werden (Férey, 1992) [29]. Abbildung 1.2-6 zeigt verschieden Zeolithe und AlPO's im Vergleich [30].

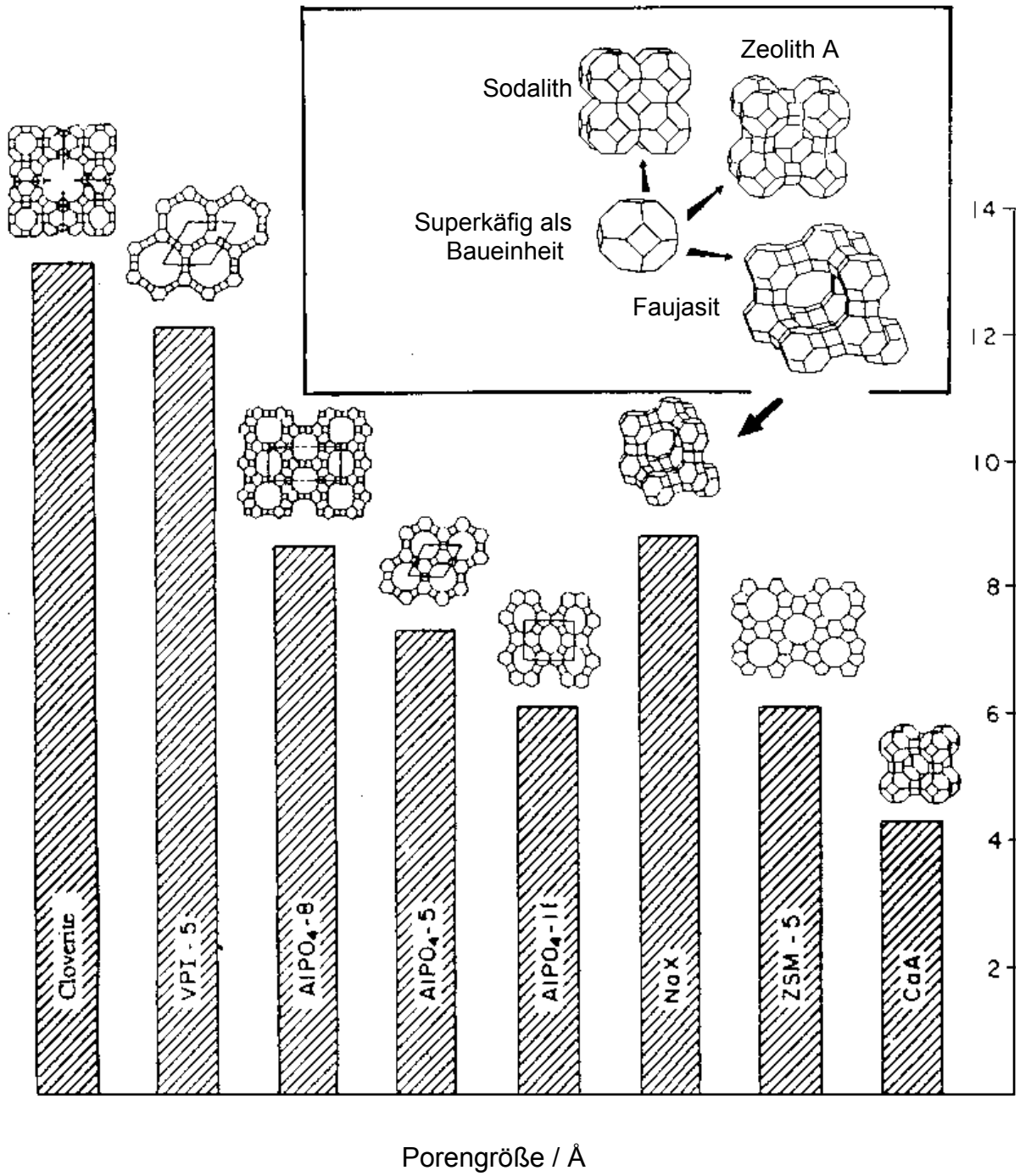


Abb. 1.2-6 Porenradius einiger Zeolithe aus [30].

### 1.2.3 Anwendungsaspekte von Zeolithen und Zeotypen und Alternativen

Es ist sicher nicht übertrieben, saure Feststoffe als den in quantitativer Hinsicht weltweit wichtigsten technischen Katalysatortyp zu bezeichnen. Zeolithe wurden ab den 60er Jahren in der technischen Katalyse eingeführt, nachdem das katalytische Potential ihrer sauren Form erkannt worden war.

**Tab 1.2-1** Einige wichtige Anwendungsfelder von Zeolithen aus [34].

---

#### **Etablierte Anwendungen**

---

##### Ionenaustausch mit hydratisierten Zeolithen

- Waschmittel (z.B. Zeolithe Na-A)
- Wasserenthärter
- Tierfutterzusatz
- Entsorgung radioaktiver Abfälle

##### Molekularsiebanwendungen mit dehydratisierten Zeolithen

- Lufttrennung (Trennung von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mit Li-ausgetauschten Zeolithen)
- Trockenmittel (z.B. in Doppelverglasungen und für Air-Conditioning)
- Schwefelentfernung aus natürlichen Gasen
- Trennung von Fluorkohlenwasserstoffen (FCKW-Ersatz)

##### Katalyse mit dehydratisierten Zeolithen

- Katalytisches Cracken (Benzinherstellung) – Zeolith Y-Derivate
- Xylolisomerisierungen (für Polyester) H-ZSM-5
- Butenisomerisierung – H-FER
- Benzin aus Methanol – H-ZSM-5
- Hydrochinon aus Phenol – Titanosilicate
- DeNO<sub>x</sub> (Cu-ZSM-5, Co-FER)

---

#### **Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten**

---

- Nanokomposite für elektrooptische Anwendungen
  - Sensoren auf Basis dünner Zeolithfilme
  - Stereoselektive Polymerisation
  - Kontraststeigerung in der NMR-Mikroskopie (z. B. Gd-Y)
-



Dies war gleichzeitig der Beginn für eine breite und äußerst intensive Forschung auf diesem Gebiet, wobei ständig neue Anwendungsgebiete erschlossen wurden [31-33]. Einige wichtige Anwendungsfelder sind in Tabelle 1.2.1 zusammengefaßt [34].

Schlüsseleigenschaften der Zeolithe sind ihre hohe thermische und hydrothermale Beständigkeit und überdies die Möglichkeit, sowohl Anzahl als auch Stärke der Lewis- oder Brønsted-sauren Zentren zu kontrollieren. Im allgemeinen steigt die Säurestärke mit sinkender Anzahl an sauren Zentren [35]. Die Eigenschaft, als feste Supersäure aber auch als basischer Feststoff zu wirken, wird oft mit der Sanderson'schen Elektronegativitätsskala in Zusammenhang gebracht [36]. Die thermische Stabilität steigt mit steigendem Si/Al-Verhältnis an. Später wurde auch die Möglichkeit, andere Gerüstatome außer Aluminium und Silicium einzubauen, zunehmend wichtig. Die Porendurchmesser liegen in der Größenordnung von Molekülen (Abbildung 1.2-6) und die Adsorptionskapazität ist für die passenden Moleküle (Ionen) aufgrund der hohen inneren Oberflächen entsprechend hoch. Dadurch erreichen Moleküle im Zeolithen eine sehr hohe Dichte, weiterhin polarisiert die hohe elektrische Feldstärke im Zeolithkanal die Moleküle im Sinne einer Aktivierung.

Ein Beispiel für den Einsatz eines sauren Zeolithen in einem der wichtigsten petrochemischen Großverfahren ist das katalytische Cracken von schweren Erdölfraktionen in leichte Bestandteile wie Olefine, Isoalkane (v.a. Butane), Benzin- und Dieselfraktionen. Der in Sekundenschnelle entstehende Koks muß in einem kontinuierlichen Verfahren bei ca. 750 °C in Gegenwart von Dampf abgebrannt werden, um den Katalysator zu regenerieren (Riserreaktor). Das Herzstück des Katalysators ist ein mittel- bis großporiger Zeolith (wie Zeolith-Y, -Beta, -USY). Neben rein verfahrenstechnischen Faktoren bestimmen die Morphologie des Zeolithen, seine Kristallitgröße und vorhandene Mesoporesität die Zusammensetzung des Produktspektrums empfindlich [37,38]. Das Produktspektrum ist ein Entscheidungsmerkmal für die Ökonomie und Ökologie dieses Prozesses. So war der Wechsel von Silica-Alumina auf Zeolithe ein entscheidender Meilenstein [39,31]. Mit der Entforschung mesoporöser Materialien oder der Pillared Clays wird nun den Zeolithen ihrerseits Konkurrenz gemacht.

Als feste Säure ist ein Zeolith, was die intrinsische Acidität anbelangt, Al-MCM-41 bzw. Silica-Alumina weit überlegen. Sowohl die Menge der sauren Zentren und vor allem die Stärke dieser Zentren sind bei Zeolithen höher. So ähneln die chemischen Eigenschaften des Gerüsts von Al-MCM-41 eher dem von amorphem Silica-Alumina, in Bezug auf die geordnete Porosität sind mesoporöse Molekularsiebe jedoch eher mit Zeolithen vergleichbar

[40]. Die Aktivität ist infolge der hohen Acidität bei Zeolith Y um den Faktor 140 höher als bei Al-MCM-41, wenn kleine Moleküle wie *n*-Heptan eingesetzt werden. Bei größeren Molekülen schlägt sich der Vorteil der großen Mesoporen mehr und mehr in der absoluten Aktivität nieder, die dann sogar die des Zeolithen überflügeln kann. Die Folge davon ist, daß sich mit MCM-41 mehr mittelschwere flüssige Fraktionen (wie Diesel) und weniger gasförmige Produkte und Leichtbenzine bilden als bei Zeolithen, da im Gegensatz zu diesen die Geschwindigkeit des Crackens von kleineren Moleküle zugunsten des Umsatzes großer Teilchen benachteiligt ist. Es bildet sich bei MCM-41 jedoch mehr Koks als bei den Zeoliten, allerdings weniger als bei Silica-Alumina [41,42]. Leider ist die hydrothermale Desaktivierung von MCM-41 enorm, besonders bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen, die jedoch wünschenswert wären (Tabelle 1.2-2, [42,45]). Dabei spielt es auch keine Rolle, ob MCM-41- oder MCM-48-Materialien eingesetzt werden.

**Tab. 1.2-2** BET-Oberfläche in  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  von potentiellen FCC-Katalysatoren (aus [45])

|                | Si/Al | Calciniert | „Steamed“ |
|----------------|-------|------------|-----------|
| MCM-41         | 14    | 840        | 80        |
| MCM-41         | 100   | 1030       | 80        |
| MCM-41         | 143   | 880        | 350       |
| Silica-Alumina | 100   | 550        | 120       |
| USY            | 2.5   | 270        | 210       |

Ein Ausweg könnte jedoch die Verwendung von hydrothermal stabilisierten mesoporösen Materialien sein, wie dickwandige und postsynthetisch behandelte MCM-n, die SBA-15-, MSU- oder KIT-1-Materialien und andere, wie sie in Kapitel 1.1.3 vorgestellt wurden. Eine weitere Alternative, die Pillared Clays, haben bislang ebenfalls eine geringe hydrothermale Stabilität und bilden viel Koks [43], wenn auch in letzter Zeit stabilere Materialien wie Al-Ce gesäulte Rectorite [44] entdeckt wurden.

Das nächste Beispiel beschäftigt sich mit der katalytische Epoxidierung von Olefinen, ein grundlegend anderes Verfahren mit völlig anderen Anforderungen an den Katalysator. Organische Epoxide sind aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität äußerst wichtige Ausgangsprodukte für die Herstellung von Kunststoffen und einer Vielzahl organischer Zwischenprodukte [46]. Da dieser Prozeß unter wesentlich mildereren Bedingungen abläuft wie das FCC-Verfahren, gibt es hier viele Arbeiten auf homogen-katalytischem Gebiet (wie

die Arbeiten von Jacobsen oder Sharpless [47]), hier sollen aber nur heterogen-katalytische Systeme, mit Schwerpunkt Titan-haltige Materialien, diskutiert werden.

Anfang der 70er Jahre wurde ein Katalysator vorgestellt, bei dem es sich um ein auf Silica geträgertes  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Mischoxid handelt (2 %  $\text{TiO}_2$ , alternativ  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ). Dieses Material katalysiert die Epoxidierung von Olefinen mit organischen Hydroperoxiden mit großer Selektivität [48] und wurde in der großtechnischen Herstellung von Propylenoxid im 100000 t Maßstab von der Shell AG über viele Jahre hinweg eingesetzt [49]. Der Kosten verursachende Nachteil dieses Prozesses ist aber die Notwendigkeit der Verwendung organischer Peroxide.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das ein wesentlich attraktiveres Oxidationsmittel ist, desaktiviert aber diese Art von Katalysator und liefert außerdem nicht die gewünschte Selektivität.

Um den Prozeß auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  umstellen zu können, mußte zuerst ein Titan-ausgetauschter, Aluminium-freier Zeolith erfunden werden, der diese Art der Katalyse dadurch revolutioniert und ebenso der Forschung einen kräftigen Schub verliehen hatte. TS-1, bei dem Titan-Atome bis zu ca. 2.5 % der Silicium-Atome isomorph auf den Gitterplätzen substituieren, wurde 1983 von Enichem, Italien, vorgestellt [50]. Er ist isotyp zum ZSM-5, wobei durch den Titan-Einbau die Symmetrie von monoklin zu orthorhombisch wechselt. TS-1 katalysiert in hoher Selektivität die Epoxidierung von Propylen (ebenso Ethylen und andere Olefinen) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Gearbeitet wird vorzugsweise in wässrigem Methanol. Die Selektivität liegt darin begründet, daß TS-1 kein Aluminium enthält; ebenso ist von Bedeutung, daß kein „extra framework“  $\text{TiO}_x$  vorhanden ist, das den Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysiert und andere Nebenreaktionen ermöglicht. Die Reaktion wird bei 313 K durchgeführt, die Selektivität beträgt ca. 85 %, wobei die Gegenwart Brønsted-saurer Zentren Propylenglycol und Glycolether als Nebenprodukte entstehen läßt. Durch Silylierung der OH-Gruppen von TS-1 oder durch Zusätze von Base wie NaOAc wird die Selektivität aber auf ca. 97 % gesteigert. Ferner reagieren nicht endständige Alkene wie 2-Buten unter Retention der (cis, trans-) Konfiguration. TS-1 katalysiert auch andere Reaktionen, z.B. die Beckmann-Umlagerung [51]. Dort ist der Vorteil gegenüber Zeolithen, daß keine (starken) Brønsted-saure Zentren vorliegen, die das Oxim zu Ketonen und hochmolekularen Stoffen umwandeln, was eine schnelle Desaktivierung verursacht. Weitere Substrate für Oxidationsreaktionen mit Ti-Silicaliten / Zeolithen sind Alkohole, Aromaten und sogar Kohlenwasserstoffe [49].

Jedoch erzwingen die relativ kleinen Poren von TS-1 mit ca. 0.56 nm Durchmesser eine Beschränkung auf kleine Substratmoleküle und Oxidantien. So wurde versucht, Titan auch in andere Zeolithe einzubauen. Die ersten Ergebnisse waren TS-2 (ZSM-11, MEL) [52] und Ti-

ZSM-48 [53]. Bei TS-2 und Ti-ZSM-48 können ca. 3 % bzw. 2 % Ti zu Si eingebaut werden, die katalytischen Eigenschaften von TS-1 und TS-2 sind nahezu identisch. Ti-ZSM-48 zeigt gewisse Unterschiede, wohl aufgrund seines eindimensionalen und unverzweigten Porengefüges. Ein echter Fortschritt stellt jedoch die Erfindung von Ti-Beta dar, ein Zeolith mit dreidimensionalem Porensystem und ca. 0.7 nm großen Poren [54]. Die Aktivität von Ti-Beta als Oxidations-Katalysator kommt der von TS-1 recht nahe, jedoch gab es zunächst keinen Weg, bei der Synthese völlig auf Aluminium zu verzichten. Ti-Beta katalysiert die Epoxidierung von Cycloalkenen wesentlich rascher als TS-1, Folgereaktion an den Aluminium-Plätzen bedingen dabei das andere Produktspektrum dieses Katalysators [55], Tabelle 1.2-3. Eine Reaktion an der äußeren Zeolith-Oberfläche erklärt vermutlich das Reaktionsverhalten von Cyclododecen.

**Tab. 1.2-3** Aktivität und Selektivität von TS-1 und Ti-Beta bei der Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aus [55]).

| Olefin       | TS-1 (Ti-Beta)                      |   |                  |          |             |
|--------------|-------------------------------------|---|------------------|----------|-------------|
|              | TON <sup>a</sup> (s <sup>-1</sup> ) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -<br>Umsatz / % | Selektivität / % |          |             |
|              |                                     |   | Epoxid           | Glycol   | Glycolether |
| 1-Hexen      | 50 (12)                             | 98 (80)                                       | 96 (12)          | - (8)    | 4 (80)      |
| Cyclohexen   | 1 (14)                              | - (80)  | 100 (-)          | - (-)    | - (100)     |
| 1-Dodecen    | 110 (87)                            | 83 (80)                                       | 77 (-)           | 23 (100) | - (-)       |
| Cyclododecen | 5 (20)                              | 26 (47)                                       | 66 (80)          | 34 (20)  | - (-)       |

<sup>a</sup> Turn Over Number.

Auch eine Reaktion mit organischen Peroxiden ist bei Ti-Beta möglich, nicht jedoch mit TS-1 [56]. Hier entsteht aber ein Produktspektrum aus Glycolen, Glycolethern, Aldehyden und Ketonen. Die Acidität von Ti-Beta kann aber durch Austausch mit Alkali- oder Erdalkalimetallionen aufgehoben werden, es entsteht in hoher Selektivität das Epoxid. Das koordinierende Lösungsmittel Acetonitril verbessert zusätzlich die Selektivität [57]. Hier sei noch bemerkt, daß Ti-Beta mittlerweile auch ohne die Zuhilfenahme von Aluminium hergestellt werden konnte; solche Materialien können durch die Verwendung maßgeschneiderter Template wie Di(cyclohexylmethyl)dimethylammonium synthetisiert werden [58].

Ohne näherer Betrachtung anderer, für die Epoxidierung interessanter Katalysatortypen, beispielsweise von organisch modifizierten Ti-Aerogelen (Baiker et al. [59]), sollen jetzt

mesoporöse Materialien als alternative Epoxidierungskatalysatoren diskutiert werden, die die Umsetzung besonders großer Substratmoleküle ermöglichen könnten.

Titan-modifizierte mesoporöse Silica-Materialien katalysieren die Epoxidierung von Olefinen relativ problemlos, wenn organische Peroxide als Oxidantien benutzt werden [60,61]. Jedoch ist die Aktivität mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr gering, es gibt beträchtliche Leaching-Probleme und man erhält bestenfalls ein Produktspektrum aus Alkohol, Keton, Epoxid und Diol [61-66]. Die Situation verbessert sich aber, wenn die Oberfläche durch Silylgruppen hydrophob gemacht wird [67,68]. Trotzdem bleibt festzuhalten, daß im Falle der attraktiven Benutzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (oder gar von Luft) der Einsatz zeolithischer Materialien unübertroffen bleibt. Auf der anderen Seite wurden bereits hochaktive Epoxidierungskatalysatoren, die organische Peroxide als Oxidationsmittel benutzen, auf der Basis von MCM-41 oder MCM-48 hergestellt [69]. Da es sich aber bei den Substraten, die an MCM-n oder SBA-n umgesetzt werden würden, in der industriellen Praxis um große Moleküle, d. h. um spezielle und teure Feinchemikalien handelte, ist der wirtschaftliche Aspekt  $\text{H}_2\text{O}_2$  versus organisches Peroxid unter Umständen unerheblich und würde dann möglicherweise durch die hohe Selektivität und Aktivität solcher Katalysatoren aufgehoben.

Alles in allem zeigt sich auch bei der Epoxidierung, daß sich die intrinsischen katalytisch-chemischen Eigenschaften der mesoporösen und „ordinären“ Silica-Materialien kaum unterscheiden und prinzipiell denen der kristallinen Zeolithe unterlegen sind. Die Vorteile von MCM-41 und vergleichbaren Systemen müssen sich dann aufgrund ihrer hohen Oberfläche und ihres geordneten Mesoporensystems herausstellen. Dies ist Aspekt, der vor allem dann wichtig wird, wenn weniger die Funktionalisierung der Silica-Wand als die Oberfläche selbst in den Mittelpunkt des Interesses tritt. In dieser Arbeit soll sich daher die Nützlichkeit dieser Materialien in der Herstellung neuer modifizierter Oberflächen und deren Charakterisierung herausstellen.



# 2

## **Aufgabenstellung und Zielsetzung**

## 2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

In den vorhergehenden Kapiteln wurden einige Eigenschaften der mesoporöse Silica-Materialien vorgestellt sowie ihr Potential in der technischen Katalyse diskutiert. Ein grundsätzlicher Vorteil dieser Materialien in der Katalyse gegenüber „ordinären“ Silica-Materialien bzw. Zeolithen konnte bisher nicht klar manifestiert werden. So stellt sich zunächst die provozierende Frage nach dem wirklichen Fortschritt der Erfindung. Dazu sollen die wichtigsten Eigenschaften dieser Materialklasse betrachtet werden.

- Prinzipiell gleiche Gerüststruktur wie bei amorphen Silica-Materialien und damit sehr ähnliche chemische Eigenschaften.
- Geringe hydrothermale und mechanische Stabilität, oftmals höhere Tendenz zu Leaching (siehe z.B. TS-1 versus Ti-MCM-41, L. J. Davies et al., *J. Mol. Catal. A* **2001**, 165, 243).
- Im allgemeinen kein den Zeolithen ähnliches Selektivitätsverhalten.

aber:

- Sehr große und homogene Oberfläche.
- Geordnetes Mesoporensystem, gute Zugänglichkeit der gesamten Oberfläche.

Durch die gezielte Nutzung der zuletzt aufgeführten Eigenschaften sollte es möglich sein, diese Art von Materialien erfolgreicher einzusetzen, als es die Zeolithe einerseits und die amorphen Silicagele andererseits ermöglichen. Die mesoporösen Materialien erlauben:

- Eine sehr hohe Konzentrationen von Oberflächenspezies.
- Vorliegen der Oberflächen-Spezies in geordneter „mesoporöser Umgebung“.

Dies wird in zunächst neue Ansätze in der Charakterisierung von Oberflächen eröffnen. Ein mit Dimethylsilylgruppen besetztes Silicamaterial ( $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) besitzt nur ca. 2 % Kohlenstoff. Es ist leicht zu ersehen, daß der absolute Fehler der Elementaranalyse bei einem Material mit  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  um ein Vielfaches niedriger liegt. Ähnliche Argumente gelten in Bezug auf MAS-NMR-Spektroskopie und andere Charakterisierungsmethoden. Eine scharfe Porendurchmesserverteilung sollte es außerdem erlauben, den Raumanspruch und die Größe der Oberflächenspezies durch Physisorption zu untersuchen. Trotzdem wurde dieses Potential bislang wenig genutzt, um Aussagen über modifizierte Oberflächen zu machen.

Es sollen in dieser Arbeit Methoden erarbeitet bzw. ausgebaut werden, die es erlauben, nicht nur einen Zugang zu vielfältigen Oberflächenspezies zu erhalten, sondern diese auch mit



einfachen Mitteln zu charakterisieren. Eine Schlüsselrolle kann hierbei die Elementaranalyse spielen, die aufgrund der hohen Beladung, die diese Materialien erlauben, zuverlässige Aussagen zuläßt.

Wichtig für die Herstellung „gut charakterisierbarer“ Oberflächen sind einerseits geeignete metallorganische Verbindungen wie Metall(silyl)amide und Silylamine, die mit der Silica-Oberfläche kontrolliert abreagieren. Daher sollen hier Syntheserouten zu diesen Verbindungsklassen erarbeitet werden. So erzeugte Oberflächen-(Silyl)amide und organische Funktionalitäten können ferner die Grundlage für Einführung einer Vielzahl anderer chemischer Gruppen auf der Oberfläche darstellen.

Für zuverlässige Aussagen sind Materialien von hoher Qualität notwendig, bei denen die gesamte Oberfläche gleichermaßen für die Precursoren zugänglich ist. Eine möglichst enge Porendurchmesserverteilung soll gewährleisten, daß die Oberflächenreaktionen über die damit gleichzeitig stattfindenden Änderungen des Porendurchmesser charakterisiert werden können. Große Porendurchmesser (über 3 nm) sollen eine „raumintensive“ Intraporenchemie gewährleisten. Die mesoporösen Silica-Materialien dienen dabei nicht nur als eigentliches Objekt der Oberflächenchemie, sondern können durchaus auch als Modellsysteme für andere oxidische Grenzflächen, wie die von Gläsern oder Zeolithen angesehen werden.

Neben der Charakterisierung sollen in dieser Arbeit rationale Synthesewege zu einer möglichst großen Vielfalt von funktionalisierten Oberflächen erarbeitet werden.

- Einführung organischer Gruppen
- Einführung anorganischer (oxidischer) Einheiten
- Einführung metallorganischer Komplexverbindungen

Damit soll letztendlich eine Basis geschaffen werden, maßgeschneiderte mesoporöse Feststoff-Katalysatoren entwickeln zu können. Der Anwendungsaspekt kann hier aber weit über die Katalyse hinausgehen.

Als Modellsystem für die Einführung anorganischer und metallorganischer Einheiten, wird zunächst das Metall Titan gewählt. Titan ist in der Homogen- wie in der Heterogen-Katalyse von besonderer Bedeutung und daher liegen viele Vergleichsdaten vor. Ferner existieren bekannte, stabile und gut zugängliche Amide bzw. Alkoxide. Titan(IV) ist ein  $d^0$ -System, eine starke Lewisäure und relativ redoxstabil. Daher soll dieses Metall auch als eine logische Fortsetzung und Ergänzung der auf diesem Sektor bereits durchgeführten Arbeiten mit Lanthanoid-Komplexen verstanden werden.



# 3

---

## **Synthese Mesoporöser Silica-Materialien**

## 3 Synthese Mesoporöser Materialien

### 3.1 Allgemeines / Einführung des Mesoporositätsindex $M$

In diesem Kapitel sollen Synthesewege zu mesoporösen Silica-Materialien, insbesondere MCM-41, MCM-48 und SBA-15 von hoher Qualität und mit variablen Porendurchmessern aufgezeigt werden. Neben der Charakterisierung der Mesoporosität soll auch die Mikroporosität der Materialien behandelt werden, sowie weitere Merkmale, wie die Dichte der Oberflächen-Hydroxylgruppen. Für die Standardcharakterisierung wurde die Physisorption in den meisten Fällen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie vorgezogen, da erstere wesentlich detailliertere Informationen über das Material liefert. Für die Untersuchung der Porosität wurde hier der Mesoporositätsindex  $M$  eingeführt, der indirekt den Anteil der Mesoporen (mit Porengrößen um die Hauptverteilung) im Vergleich zu Mikroporen oder einer anderen sekundären Porosität anzeigen kann (Gleichung 3.1-1).

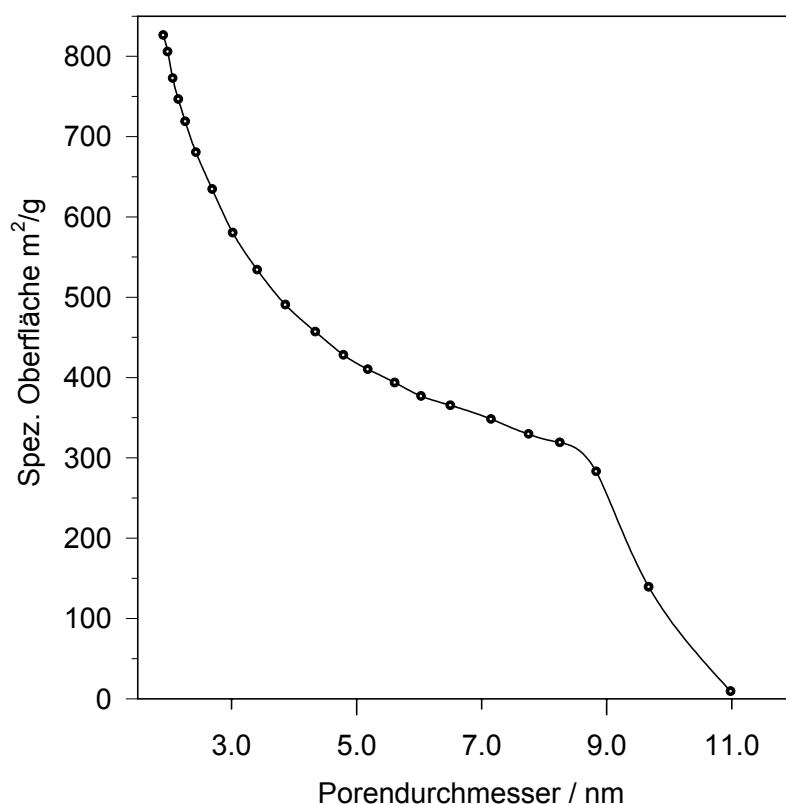
$$M = \frac{V_p}{a_{s,BET} \cdot d_p^{\max}} \quad \text{Gleichung 3.1-1}$$

Mit  $d_p^{\max}$  = Maximum der Porendurchmesserverteilung, ermittelt nach der BJH-Methode (Desorptionszweig, im Bereich zwischen 1.5 nm und 6.5 nm, für SBA-15 zwischen 1.5 nm und 12.0 nm),  $a_{s,BET}$  = spezifische BET-Oberfläche und  $V_p$  = kumulatives Porenvolumen (Bedingungen siehe  $d_p^{\max}$ ).

Der Wert entspricht eine geometrischen Kongruenzbedingung und müßte bei zylindrischen Poren genau 0.25 sein, weicht aber beispielsweise für MCM-41 leicht ab, da die Physisorptionsdaten systematisch vom entsprechenden geometrischen Wert abweichen. So werden beispielsweise die Porendurchmesser von MCM-41, aber auch von MCM-48 im allgemeinen von der BJH-Methode um ca. 1 nm unterschätzt [1,2], während die spezifische Oberfläche überschätzt wird. Empirisch zeigte sich in der vorliegenden Arbeit dennoch, daß der  $M$ -Wert Aussagen über die Porosität zuläßt und sogar in vielen Fällen erlaubt, die Phasen MCM-41 und MCM-48 zu unterscheiden. Für MCM-41-Materialien von guter Qualität ergab sich ein Wert von etwa 0.29 bis 0.31, für ein qualitativ hochwertiges MCM-48-Material ist  $M > 0.33$ . Ist der Wert atypisch klein, so sind Poren vorhanden, die kleinere Porenradien haben, als es der Hauptverteilung entspricht. Dies können kleinere Mesoporen sein oder auch Mikroporen.

Bei den SBA-15 Materialien wurden sowohl in dieser Arbeit als auch in fremden Arbeiten bemerkenswert niedrige  $M$ -Werte festgestellt [3]. Das Erscheinungsbild der Isothermen, eine spezifischen BET-Oberfläche bis über  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine sehr schmalen Porenradienverteilung sowie Transmission-elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM), zeigen, daß die Ordnung des hexagonalen Porensystems sehr hoch ist.

Es lag aufgrund des  $M$ -Wertes der Schluß nahe, daß es sich um eine sekundäre Porosität von Mikroporen und / oder kleineren Mesoporen handelte. Eine genauere Betrachtung der Physisorptionsdaten bei einem SBA-15 Material zeigte dann auch, daß nur ca. ein Drittel der spezifischen Oberfläche den eigentlichen Mesoporen (zur Hauptverteilung gehörend) zugehörig sind. Abbildung 3.1-1 zeigt die (kumulative) spezifische BET-Oberfläche in Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Man erkennt hierbei, daß nur ein Teil der gesamten Oberfläche zu den primären Mesoporen (ca. 8 – 10 nm) gehören. Der Rest der Oberfläche gehört zu kleineren Mesoporen oder zu Mikroporen.

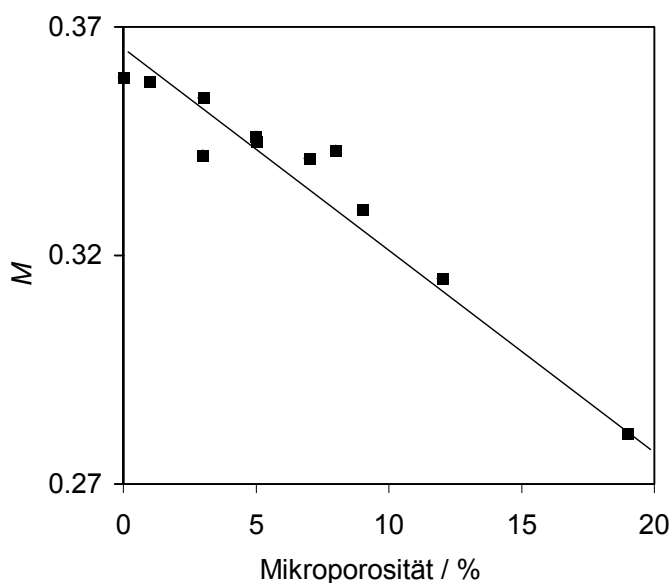


**Abb. 3.1-1** Kumulative spezifische Oberfläche (BET) eines SBA-15 Materials. Nur ca.  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  der insgesamt  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  gehören zu den eigentlichen Mesoporen (mit 8.8 nm Durchmesser). Der Rest gehört zu kleinen Meso- bzw. Mikroporen.

So liegt der Schluß nahe, daß die eigentlichen Mesoporen von ca. 5 – 10 nm Durchmesser Zugang zu weiteren Poren in den Porenwänden bieten, die möglicherweise als Querverbindungen zwischen den Mesoporen fungieren. Die Existenz von Querverbindungen wird von R. Ryoo [4] vermutet, nachdem er SBA-15 als Templat für mesoporösen Kohlenstoff eingesetzt hatte. Kürzlich wurde von Impéror-Clerc et al. auf der Grundlage von Simulationen von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen vorgeschlagen, daß SBA-15-Materialien eine Korona von Mikroporen im äußeren Bereich der Porenwand besitzen sollen [5].

Weiterhin wurden für verschiedene in dieser Arbeit synthetisierte MCM-48-Materialien die  $M$ -Werte gegen den Mikroporen-Anteil in % (aus t-plot:  $a_{s,BET, \text{Mikro}}$  und  $a_{s,BET, \text{Meso}}$ ) aufgetragen. Hier ergab sich eine eindeutige, lineare Korrelation (Abbildung 3.1-2).

Trotzdem muß aber gesagt werden, daß der Mesoporositätsindex sehr bedacht angewandt werden soll, da generell eine gewisse Fehleinschätzung der Porositätsdaten nach den zur Zeit verwendeten Methoden angenommen werden kann (Kapitel 1.1-5).



**Abb. 3.1-2**  $M$ -Wert gegen Mikroporosität (t-plot). Man erkennt einen eindeutigen, mathematischen Zusammenhang. Ferner sieht man, daß  $M$  meist zwischen 0,33 und 0,37 liegt.

### 3.2. MCM-41

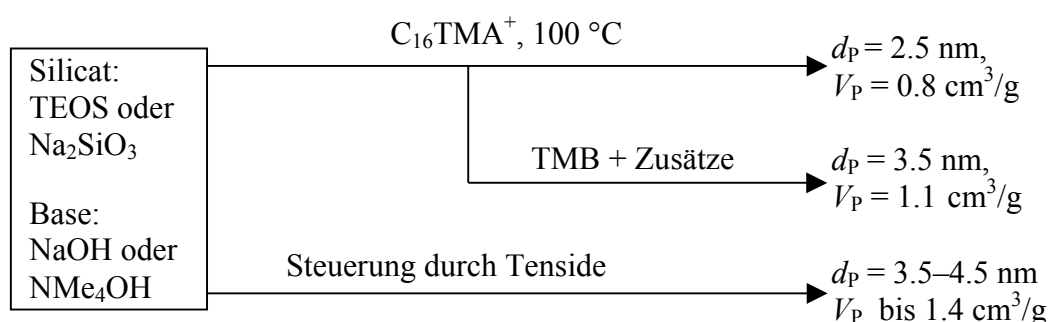
#### 3.2.1. Bekannte Synthesen von MCM-41-Materialien

Die klassische Herstellung von MCM-41 nach Beck et al. (1992) ergibt ein Material mit Poren von einem Durchmesser von ca. 2.5 nm, abgeleitet nach der BJH-Methode [1]. Dabei wurden Hexadecyltrimethylammonium-Salze verwendet, die je nach molekularem Si/Tensid-Verhältnis die hexagonale Phase, die kubische Phase oder die lamellare Phase ausbilden. Die erste Anstrengung, die Porenradien zu beeinflussen wurde schon in dieser Veröffentlichung beschrieben. Dazu wurden hydrophobe Verbindungen wie Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol, TMB) oder andere verwendet. Diese sorgen quasi als Expandermoleküle für eine Erweiterung des Porendurchmessers bis ca. 6 nm, indem sie sich in das Innere der Micelle einlagern. Jedoch erfahren hierbei die MCM-41-Materialien Qualitätseinbußen.

Als eine weitere Möglichkeit, größere Poren zu erhalten, empfiehlt sich die Verwendung von langkettigen Ammoniumsalzen wie Docosyl-substituierte Kationen. Allerdings ist dabei die Tendenz zur Ausbildung lamellarer Phasen sehr ausgeprägt [2]. Abhilfe schaffen kann entweder die Senkung des pH-Wertes während der Hydrothermalsynthese (Namba et al.) [3] oder die Senkung des Packungsparameters  $g$  (siehe 1.1.6 / 1.1.7). Hierfür können spezielle Template verwendet werden wie  $C_{22}NMe_xEt_{3-x}$  (mit  $x = 0 - 2$ , eigene Untersuchungen) oder auch Gemini-Tenside mit einem  $C_xH_{2x}$ -„Spacer“ ( $x = 4 - 10$ ) [2]. Bei einer anderen Methode ist werden Template so gemischt, daß ein geeigneter  $g$ -Wert resultiert. Beispiele sind Mischungen divalenter Template mit langkettigen Alkyltrimethylammoniumsalzen [2] und anderen, die auch in dieser Arbeit eingehend untersucht wurden. Die Mischung von Trimethyl- und Triethylalkylammoniumsalzen wurde ebenfalls von Ryoo et al. kürzlich beschrieben [4].

Neuere Entwicklungen von Sayari et al. tendieren zu langkettigen Aminen, die entweder der Synthese direkt zugesetzt oder durch postsynthetische Behandlung eingeführt werden. Dadurch bekommt man die bis dato „größtporigen“ MCM-41, mit Porendurchmessern von über 10 nm [5-7]. Diese Materialien besitzen nach wie vor hohe spezifische Oberfläche, sie haben sehr große Porenvolumina und damit meist auch passende  $M$ -Werte, nicht aber die enge Porendurchmesserverteilung wie man sie von guten, nicht expandierten MCM-41-Materialien kennt. Die Verwendung von Alkanen als Schwellungs-Reagenzien scheint jedoch weniger erfolgversprechend zu sein [8-9].

Durch Anwendung drastischerer Hydrothermalbedingungen ( $> 120\text{ °C}$ ) bekommt man ebenfalls Materialien mit vergrößerten Poren [10,11], insbesondere bei verminderten pH-Werten [12]. Weil dabei die Wandstärke sowie der Kondensationsgrad zunimmt, steigt auch die hydrothermale Stabilität [13]. Allerdings sinkt dabei die spezifische Oberfläche manchmal beträchtlich [10]. Auf jeden Fall haben Methoden, die Temperaturen  $T > 110\text{ °C}$  benötigen, den Nachteil, daß man für eine zuverlässige Synthese druckfeste und dichte (Metall-)Autoklaven benötigt. Abbildung 3.2-1 zeigt die in dieser Arbeit untersuchten Synthesestrategien zu großporigen MCM-41-Materialien.



**Abb. 3.2-1** Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesen von MCM-41-Materialien mit vergrößerten Poren und Quantifizierung der erzielten Ergebnisse. Es wurden dabei spezifische BET-Oberflächen von  $1000 - 1100\text{ m}^2/\text{g}$  erreicht. Die Porositätsdaten wurden vom Desorptionsast ermittelt, die BJH-Porendurchmesser aus den Adsorptionsdaten liegen ca.  $0.5\text{ nm}$  höher.

### 3.2.2. Untersuchungen zum pH-Einfluß

Hier wurden vier verschiedene pH-Werte eingestellt durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an Pufferzusatz (Glycin). Eine typische molare Zusammensetzung ist hierbei  $1\text{ TEOS} : 0.55\text{ CTMAB} : 112\text{ H}_2\text{O} : 0.4\text{ Na}_2\text{O} : 0.3 - 0.6\text{ Glycin}$ . Es folgt eine verhältnismäßig lange Hydrothermalbehandlung von  $10\text{ d} / 100\text{ °C}$  beim originären pH-Wert.

Eine wässrige Glycinlösung (in  $1/3$  des gesamten Wassers) wird dabei in eine klare Lösung von Tensid, TEOS und NaOH in Wasser zugetropft. In Tabelle 3.2-1 ist zu sehen, daß bei hohem pH-Wert und  $10\text{ d}$  Hydrothermalbehandlung lamellare Phasen (Material **MS-4**) bzw. qualitativ eher schlechte Materialien entstehen. Material **MS-3** besitzt eine kleine spezifische Oberfläche, während Material **MS-1** wahrscheinlich eine ungeordnete MCM-48-Phase oder eine Mischphase darstellt. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm dieses

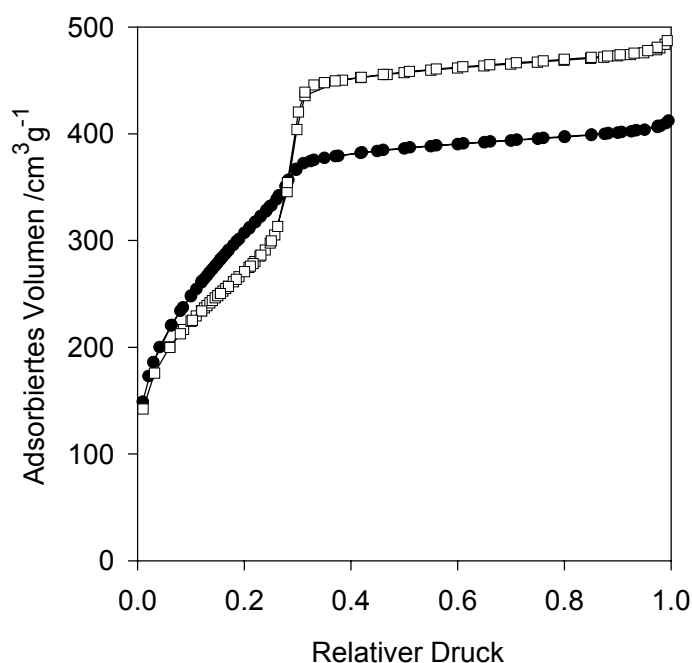


Materials zeigte zwei relativ breite Reflexe bei  $2\theta = 2.44^\circ$  und  $2.86^\circ$ . Nur das am stärksten gepufferte System mit einem pH-Wert von ca. 11 ergab ein gutes MCM-41-Material mit enger Porendurchmesserverteilung und einer spezifischen Oberfläche von  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (Abbildung 3.2-2, Tabelle 3.2-1).

**Tab. 3.2-1** Synthesen mit langer direkter Hydrothermalsynthese. Einfluß des pH-Wertes auf die Synthesergebnisse.

| Material | Molarer Anteil an Puffer <sup>a</sup> ,<br>resultierender pH-Wert | $a_{s, \text{BET}} /$<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_P /$<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_p / \text{nm}$ | $M$               |
|----------|---|--|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| MS-1     | 0.6 Glycin, pH = 11   | 1000   | 0.67                                  | 2.3               | 0.29              |
| MS-2     | 0.5 Glycin, pH = 11.5   | 1160 <sup>b</sup>                                  | 0.67 <sup>c</sup>                     | 2.4 <sup>d</sup>  | 0.34 <sup>e</sup> |
| MS-3     | 0.4 Glycin, pH = 12   | 750  | 0.51                                  | 2.2               | 0.31              |
| MS-4     | 0.3 Glycin, pH = 12.5   |  |                                       | lamellare Phase   |                   |

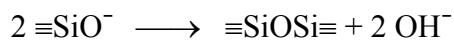
<sup>a</sup> Relativ zu 0.8 NaOH, 1.0 TEOS. <sup>b</sup> Zu hoher Wert, da Kapillarkondensation mit BET-Bereich überlappt. <sup>c</sup> Porenbereich 1.0 – 6.5 nm. <sup>d</sup> Sehr breite Verteilung, durchschnittlicher Porenradius (Des.) 17.0 nm. <sup>e</sup> Abgeleitet vom durchschnittlichen  $\text{BJH}_{\text{Des}}$ -Porendurchmesser.



**Abb. 3.2-2**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen von Material MS-1 (oben) und Material MS-2 (unten). Nur die Isotherme von MS-1 zeigt eine deutliche und steile Kapillarkondensation.

Diese Ergebnisse zeigen die Wichtigkeit, den pH-Wertes während der Synthese mesoporöser Materialien zu kontrollieren, und somit den nützlichen Effekt von zugesetzten Puffersystemen. Bei hohen pH-Werten laufen die Öffnung und die Bildung von Siloxanbrücken wesentlich rascher ab, ebenso steigt die Löslichkeit von Silicat in Wasser mit steigender Basizität stark an, lösungsvermittelte Phasenumwandlungen werden dadurch erleichtert.

Thermodynamisch ist die Kondensation der SiOH-Gruppen bei niedrigerem pH-Wert favorisiert.



**Schema 3.2-1**

Die Erniedrigung des pH-Werts bei der Synthese mesoporöser Materialien wird von verschiedenen Autoren empfohlen, um Phasenumwandlungen zu vermeiden [3] oder den Kondensationsgrad der Silicawand zu erhöhen [12,14,15].

## 3.2.3. Verwendung hydrophober Co-Solventien

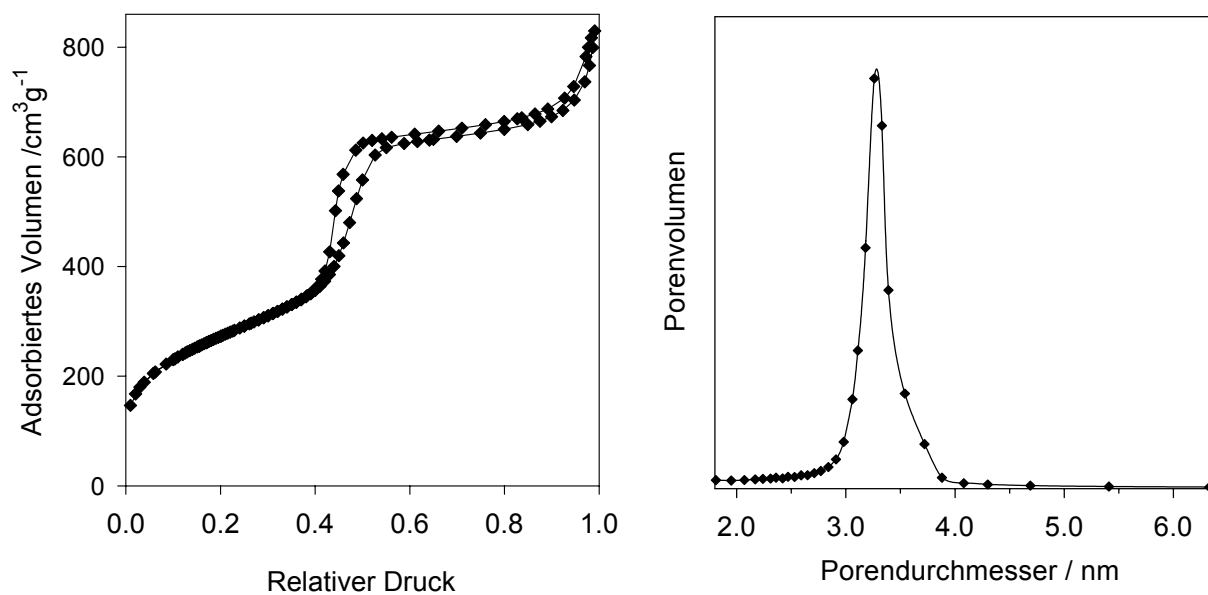
Die Basis für diese Synthese-Strategie wurde von C. Palm und R. Anwender gelegt, die bereits beträchtliche Optimierungsarbeit geleistet hatten. Während die Synthese nach Beck et al. [1] bei Mesitylenzusatz Qualitätseinbußen mit sich bringt, führt hier die Verwendung von Kochsalz und gleichzeitiger pH-Einstellung auf ca. 11 zu Materialien von akzeptabler Qualität (Tabelle 3.2-2, Abbildungen 3.2-3 und 3.2-4).

**Tab. 3.2-2** zeigt überwiegend Ergebnisse der Synthesen mit C<sub>16</sub>TMABr. Typische molare Zusammensetzung ist hierbei 1Si: 0.585 CTMAB: 67 H<sub>2</sub>O: 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0.55 TMB: 1.08 NaCl. Direkte Hydrothermalbehandlung ca. 24 h. Hier liegt *M* bei 0.29 – 0.31, während MCM-48 im allgemeinen bei 0.33 – 0.37 liegt.

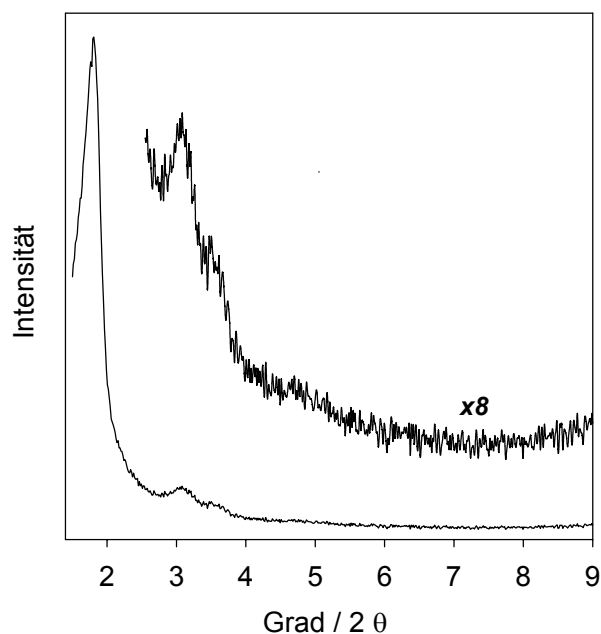
| Material     | Bemerkungen   | $a_{s, \text{BET}} /$<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_P /$<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_P /$<br>nm    | <i>M</i> |
|--------------|---|--|---------------------------------------|------------------|----------|
| <b>MS-5</b>  |   | 1070   | 1.16                                  | 3.5              | 0.31     |
| <b>MS-6</b>  | + Postsynthese 10 d                                 | 1110   | 1.07                                  | 3.2              | 0.30     |
| <b>MS-7</b>  |   | 980  | 0.92                                  | 3.2              | 0.29     |
| <b>MS-8</b>  | Hydrothermal: 34 h <sup>a</sup>                     | 950  | 0.94                                  | 3.3              | 0.30     |
| <b>MS-9</b>  | Wasserglas mit Wasser 2:1 verdünnt                  | 1000   | 0.95                                  | 3.3              | 0.29     |
| <b>MS-10</b> | Hydroth.: 50 h, 0.18 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 950  | 0.90                                  | 3.2              | 0.30     |
| <b>MS-11</b> | 1.5 fache Menge TMB                                 | 780  | 0.68                                  | 3.1              | 0.28     |
| <b>MS-12</b> | statt TMB: Tri( <i>tert.</i> -Butyl)benzol          | 1120   | 1.07                                  | 3.1              | 0.31     |
| <b>MS-13</b> | statt TMB: Tri( <i>iso.</i> -Propyl)benzol          | 1010   | 0.96                                  | 3.2              | 0.30     |
| <b>MS-14</b> | statt TMB: Dimethylhexadecylamin <sup>b</sup>       | 950  | 1.09                                  | 3.7 <sup>c</sup> | 0.31     |

<sup>a</sup> Geringere Texturmesoporosität. <sup>b</sup> Ebenfalls mit NaCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. <sup>c</sup> deutlich breitere Porenradienverteilung als z.B. bei Material **MS-5** bis **MS-10**, **MS-12**, **MS-13**.

Typische molare Zusammensetzung ist bei dieser Synthese: 1 Si : 0.585 CTMAB : 67 H<sub>2</sub>O : 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.08 NaCl. Die Dauer der Hydrothermalbehandlung beträgt allgemein 22 h. In die Tensidlösung werden nacheinander, im zeitlichem Abstand von 5-20 min, die einzelnen Reagenzien in der folgenden Reihenfolge langsam zugetropft: Wasserglas, TMB, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (verdünnt), NaCl. Man wählt möglichst hohe Rührerdrehzahlen.



**Abb. 3.2-3**  $\text{N}_2$ -Physisorptions-Isotherme (77 K) und Porendurchmesserverteilung des mit TMB modifizierten MCM-41-Materials **MS-9**. Charakteristisch sind die beiden Kapillarkondensationsbereiche: Der steile Anstieg bei  $p/p_0 = 0.42$  und der zweite Anstieg zwischen  $p/p_0 = 0.9$  und  $1.0$  (texturbedingte Porosität).



**Abb. 3.2-4** Typisches Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines mit Wasserglas, CTMAB, TMB, Puffer und NaCl hergestellten MCM-41-Materials (**MS-10** as synthesized). Die Reflexe erscheinen relativ breit, was als Hinweis auf recht kleine Kristallit-Bezirke interpretiert werden kann.

Der präparative Aufwand ist bei dieser Synthesevariante relativ hoch. Da bei hohen Templatkonzentrationen gearbeitet wird, gibt es oft Löslichkeits- und Durchmischungsprobleme. Die Zugabedauer und -zeit genau einzuhalten ist bei vier Komponenten (Natrium-Silicat, TMB, Puffer, Kochsalz) im realen Laborbetrieb schwierig. Am problematischsten ist wohl die Verwendung von Natronwasserglas, dessen Zusammensetzung stark schwanken kann. Weiterhin ist die Aufarbeitung des recht zähen Gels manchmal schwierig (Verstopfung des Filters). Um dies zu vermeiden wurde das gelartige Produkt nach der Hydrothermalsynthese direkt mit zusätzlichem, fast siedendem Wasser vermischt und gegebenenfalls kurz gerührt. Nach dieser Prozedur ist das Material meist ausreichend filtrierbar. Als qualitätsverbessernd und präparativ praktisch, hat sich das Verdünnen des Wasserglases mit der halben Menge Wasser bewährt. Dadurch geht die Viskosität der Natriumsilicat-Lösung deutlich zurück. Eine Möglichkeit, den unerwünschten, sonst oft kaum zu verhindernden Schaum zu zerstören, ist die Zugabe von einigen Tropfen TEOS. Der Hauptvorteil dieser Synthese liegt in der Möglichkeit der Verwendung von kostengünstigen und käuflichen Reagenzien.

Ein interessantes Phänomen sind die sich mehrmals schlagartig ändernden rheologischen Eigenschaften bei der Synthese. So ist beispielsweise nach ca. 25 % des zugetropften Wasserglases das Gemisch so zäh, daß es selbst bei sehr hohen Rührerdrehzahlen in den Randbezirken nicht mehr durchmischt werden kann. Während der Zugabe der letzten 30 % der Wasserglaslösung nimmt die Viskosität langsam wieder ab. Eine plötzliche Änderung von viskos bis dünnflüssig erfolgt auch bei der Zugabe des Puffers.

Die Qualität des Materials **MS-5** konnte trotz mehrerer Versuche (z.B. **MS-7**, **MS-8**, **MS-9**) nicht mehr ganz reproduziert werden. Die genaue Ursache für die überdurchschnittliche Qualität dieser ersten Synthese ist letztlich unbekannt. Die Postsynthese verbessert die Qualität geringfügig, verringert aber die Porengröße, möglicherweise durch „Leaching“ von Mesitylen (Material **MS-6**). Mit Ausnahme von Material **MS-5**, zeigen die Materialien **MS-7** bis **MS-9**, daß die Reproduzierbarkeit dieser Synthesemethode, trotz vieler Syntheseparameter, in der Praxis eher gut ist. Der steigende räumliche Anspruch des Benzolderivats scheint keine nennenswerten Vorteile im Hinblick auf die Porengröße zu bringen, die Qualität der mit dessen Hilfe erzeugten Materialien ist aber sehr gut (Material **MS-11**). Will man durch größere Mengen an TMB größere Porenradien erzwingen, wie es in [1] berichtet wurde, so bekommt man mit dieser Methode ungeordnetes Material mit eher kleineren Poren. Die Verwendung von langkettigen Aminen bringt große Poren, aber auch eine sehr breite Porenradienverteilung mit sich.

Weitere Ansätze mit beispielsweise  $C_{18}$ -Templaten führten zu deutlich schlechteren Materialien. Auch die Verwendung von anderen Puffersystemen wie  $NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4$ ,  $NH_4^+ / NH_3$  brachten keine entscheidende Verbesserung.

Die spezifische Oberfläche der mit dieser Methode synthetisierten Materialien liegt bei  $900 - 1100 \text{ m}^2$ . Zum Teil etwas niedrige  $M$ -Werte ( $0.29 - 0.30$ ) zeigen eine moderate Mikroporosität an. Die so hergestellten Materialien weisen auch eine sekundäre, texturbedingte Mesoporosität auf, die aber unter 5 % der spezifischen Oberfläche ausmacht. Gerade letzteres könnte ein Hinweis dafür sein, daß das Material etwas amorphes Silica enthält, das bereits durch die pH-Erniedrigung ohne die Induktion des Tensids ausgefallen ist, was ein gewisser Nachteil dieser Synthesemethode sein kann.

Die Porendurchmesserverteilungen sind in der Regel recht schmal, der nach der BJH-Methode aus dem Desorptions-Ast abgeleitete Porendurchmesser liegt zwischen 3.0 und 3.5 nm. Bei Material **MS-9** wurde die Anzahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen nach Dehydratisierung bei  $300 \text{ °C} / 6 \text{ h} / 10^{-5} \text{ mbar}$  mit  $2.80 \text{ mmol/g}$  oder  $1.69 \text{ nm}^{-2}$  bestimmt und liegt damit in einem unteren bis mittleren Bereich. Solche Werte für SiOH-Gruppen-Dichten scheinen für die oben beschriebenen Materialien typisch zu sein [14] und werden möglicherweise durch die Gegenwart von Salz bei der Synthese beeinflusst, welches die Kondensation der Hydroxylgruppen vorantreibt [15]. Die so synthetisierten Materialien sind ferner sehr feinkristallin und verursachen daher manchmal langwieriges Abfiltrieren. Sie lassen sich aber gut in Lösungsmitteln wie Hexan zentrifugieren und bilden dann einen relativ festen, schlammartigen Bodensatz, der nicht zum Wiederaufwirbeln neigt.

## 3.2.4 Verwendung von Spezial-Tensiden

Unter der Bezeichnung „Spezial-Tenside“ sollen hier kationische Tenside verstanden werden, die andere Kopfgruppen haben als die herkömmlichen und meist käuflichen Trimethylalkyl-ammoniumsalze. Erstere müssen demnach synthetisiert werden und verringern daher die Attraktivität der mit ihrer Hilfe ausgeführten Synthesen deutlich, was an der geringen Menge an Publikationen ersichtlich ist. Die Tenside sollen die Direktion des Tensid-Packungs-Parameters  $g$  in den gewünschten Bereich ermöglichen (Tabelle 3.2-3, Abbildung 3.2-5). Die wichtigsten Grundlagen für die unten beschriebenen Experimente sind in einem Übersichtsartikel von Huo et al. beschrieben [2].

**Tab. 3.2-3** Einfluß der Tenside auf die Bildung mesoporöser Silicaphasen.

| Typ des Tensids / Konstitution  | Mit dem Tensid produzierbare Silica-Phasen  |
|---|---|
| Divalentes Tensid $[C_mH_{2m+1}NMe_2(CH)_nNMe_3]^{2+}$                  | SBA-2 für $n = 3-7$   |
| Tensid mit großen Kopfgruppen $[C_mH_{2m+1}NR_3]^+$ ; R = Ethyl, Propyl | SBA-1 im Säuren mit HCl, auch SBA-3 oder MCM-41 möglich                             |
| Gemini-Tensid $[C_mH_{2m+1}NMe_2(CH)_nNMe_2C_xH_{2x+1}]^{2+}$           | Lamellar für $n = 2, (3), >14$<br>MCM-41 für $n = (3), 4-10$<br>MCM-48 für $n = 12$ |



**Abb. 3.2-5** Gemini- und divalente Tenside für die Synthesen von MCM-48-, SBA-2- oder MCM-41-Materialien.

Abgesehen von der Herstellung der Tenside ist die Standardsynthese für ein großporiges MCM-41-Material, verglichen mit der in 3.2.3 beschriebenen Methode, recht einfach. Die Synthesen benötigen aber insgesamt mehr Zeit. Die Daten der Materialien, die von Huo et al.

beschrieben wurden ( $V_P = 1.6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1} / d_P = 6 \text{ nm}$ ,  $\text{BJH}_{\text{Ads}}$  [2]), konnten jedoch nicht ganz erreicht werden, trotzdem wurden sehr zufriedenstellende Ergebnisse erhalten (Tabelle 3.2-4).

Für eine Standardsynthese werden die Template in Wasser gelöst, dann wird die Base ( $\text{NMe}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) und anschließend  $\text{TEOS}$  zugegeben. Nach der Rührzeit wird das Material abfiltriert und in destilliertem Wasser wieder suspendiert. Die darauffolgende Hydrothermalbehandlung dauert mehrere Tage bis Wochen. In einem folgenden Teil dieser Arbeit werden aufwendigere Synthesen vorgestellt. Besonders dann wird der rein akademische „Nutzen“ solcher komplizierter Synthesen deutlich, zumal die MCM-Phasen schon längst von anderen mesoporösen Trägern wie  $\text{SBA-15}$  an Attraktivität überboten wurden.

*Alkyltrimethylammoniumsalze + divalente Tenside, Standardsynthese*

Hier wurden verschiedene Kombinationen von  $\text{C}_{16}\text{TMA}$  ( $\text{C}_{18}\text{TMA}$ ,  $\text{C}_{22}\text{TMA}$ ) und divalenten Tensiden ( $\text{C}_{x-3-1}$ ,  $x = 16, 18, 22$ ) zur Synthese von MCM-41 untersucht. Tabelle 3.2-4 zeigt diese Standardsynthesen (ohne weitere Zusätze wie TMB, Salz, Puffer etc.), die alle postsynthetisch hydrothermal behandelt wurden, also nach Filtrieren und Re-Suspendieren in Wasser. Diese Prozedur hat zur Folge, daß der pH-Wert von ca. 12.5 auf 8-11 sinkt, da der Großteil der Base entfernt wird. Es hat sich herausgestellt, daß nach kurzer Rührzeit der pH-Wert in der zweiten wässrigen Suspension größer ist als nach langen Rührzeiten. Nach kurzem Rühren ist der Kondensationsgrad noch sehr niedrig, die weitere Kondensation findet nach der Filtration statt. Die bei der Kondensation von Silanol-Gruppen frei werdenden Hydroxylionen erhöhen so die Basizität der Suspension.

**Tab. 3.2-4** Gegenüberstellung zweier Synthesemethoden zu großporigem MCM-41

| Methode  | Porositätsdaten   | Texturporosität,<br>Kristallinität,<br>(XRD-Reflexe)  | Präparation,<br>Dauer der<br>Hydrothermal-<br>Behandlung |
|--|---|---|--|
|  | $a_s, \text{BET} / V_P / d_P / M$   |   |  |
| gemischte Tenside +<br>$\text{TEOS}$ , Postsynthese                            | 1000 bis 1100 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ / bis<br>1.4 $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ / 3.3 bis 4.4 nm /<br>0.29 - 0.32 | keine vorhanden,<br>kristallin (fünf)                 | sehr einfach,<br>1 - 3 Wochen                            |
| $\text{CTMA}$ , Wasserglas +<br>Puffer, TMB, $\text{NaCl}$ ,<br>Direktsynthese | 950 bis 1100 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ / bis<br>1.1 $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ / 3.1 bis 3.5 nm /<br>0.28 - 0.30  | stets vorhanden,<br>feinkristallin<br>(drei bis vier) | schwieriger,<br>1 - 2 Tage                               |



**Tab. 3.2-5** Verschiedene Synthesen mit divalenten und Alkyltrimethylammonium-Tensiden

| Material     | Tenside<br>x: Äq. C <sub>x</sub><br>y: Äq. C <sub>y-3-1</sub> | Äq. Base<br>/ Äq. H <sub>2</sub> O | Rührzeit<br>/ min | Hydrothermalzeit <sup>a</sup> / d | Eigenschaften                          |                                   |                   |      |
|--------------|---|------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------|------|
|              |   |                                    |                   |                                   | $a_{s,BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_P / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_P / \text{nm}$ | $M$  |
| <b>MS-15</b> | 22: 0.11<br>16: 0.09  | 0.5 NaOH /<br>150                  | 60                | 10                                | 1020                                   | 1.39                              | 4.1               | 0.33 |
| <b>MS-16</b> | 22: 0.11<br>18: 0.09  | 0.5 NaOH /<br>150                  | 120               | 18                                | 990                                    | 1.19                              | 4.4               | 0.28 |
| <b>MS-17</b> | 22: 0.08<br>16: 0.08  | 0.47 TMAH<br>/ 150                 | 60                | 7                                 | 1000                                   | 1.22                              | 3.9               | 0.32 |
| <b>MS-18</b> | 16: 0.07<br>16: 0.065   | 0.5 NaOH /<br>130                  | 30                | 8                                 | 950 <sup>b</sup>                       | 0.97 <sup>b</sup>                 | 3.3               | 0.31 |
| <b>MS-19</b> | 16: 0.09<br>16: 0.08  | 0.5 TMAH /<br>120                  | 40                | 12                                | 1110                                   | 1.23                              | 3.6               | 0.31 |
| <b>MS-20</b> | 18: 0.09<br>16: 0.06  | 0.45 TMAH<br>/ 120                 | 60                | 20 (2x)                           | 1080                                   | 1.25                              | 3.7               | 0.31 |
| <b>MS-21</b> | 16: 0.07<br>22: 0.065   | 0.5 NaOH /<br>130                  | 30                | 8                                 | 1100                                   | 1.30                              | 4.1               | 0.29 |
| <b>MS-22</b> | 18: 0.07<br>22: 0.065   | 0.5 NaOH/<br>150                   | 30                | 26 (2 x)                          | 1000                                   | 1.24                              | 4.2               | 0.30 |
| <b>MS-23</b> | 18: 0.07<br>22: 0.06  | 0.4 TMAH /<br>100                  | 20                | 5 <sup>c</sup> + 17               | 970                                    | 1.18                              | 4.1               | 0.30 |
| <b>MS-24</b> | 16: 0.10<br>22: 0.12  | 0.47 TMAH<br>/ 150                 | 12                | 35 (3x)                           | 1070                                   | 1.39                              | 4.1               | 0.32 |
| <b>MS-25</b> | 22 : 0.07<br>22: 0.065  | 0.5 NaOH /<br>130                  | 30                | 8                                 | 450                                    | 0.4                               | -                 | -    |

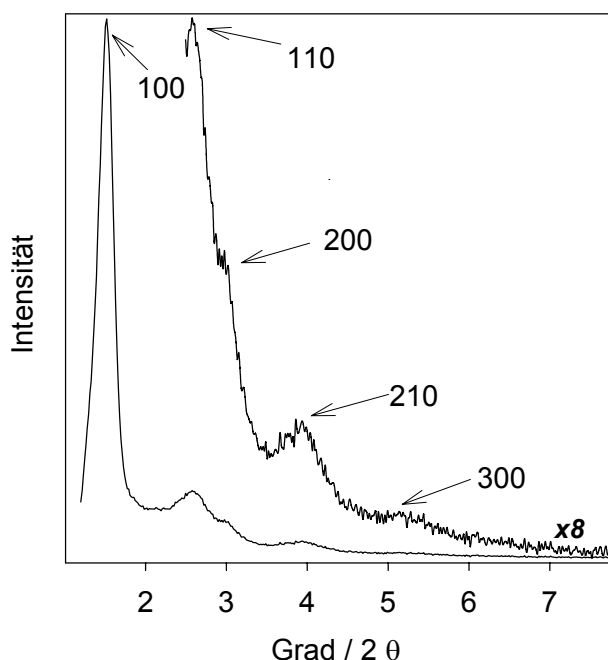
<sup>a</sup> Postsynthese. <sup>b</sup> Wert wahrscheinlich zu niedrig aufgrund von Wägefehler. <sup>c</sup> 5 d bei 110 °C.

Die so hergestellten Materialien weisen durchschnittlich eine sehr hohe Qualität auf, problematisch ist jedoch die Verwendung des langkettigen und in kaltem Wasser schwerlöslichen C<sub>22</sub>TMABr. Hier muß das Tensid zuerst in heißem Wasser gelöst werden, anschließend läßt man die Lösung auf ca. 40 °C abkühlen. Unter 35 °C ist dieses Tensid in Wasser schwer löslich. Speziell Synthesen, die ohne dieses Tensid durchgeführt wurden, erwiesen sich im allgemeinen als sehr leicht durchführbar und ergaben fast ausnahmslos sehr gute Materialien mit BET-Oberflächen oftmals bis 1100 m<sup>2</sup>/g. Die Porenradienverteilung ist

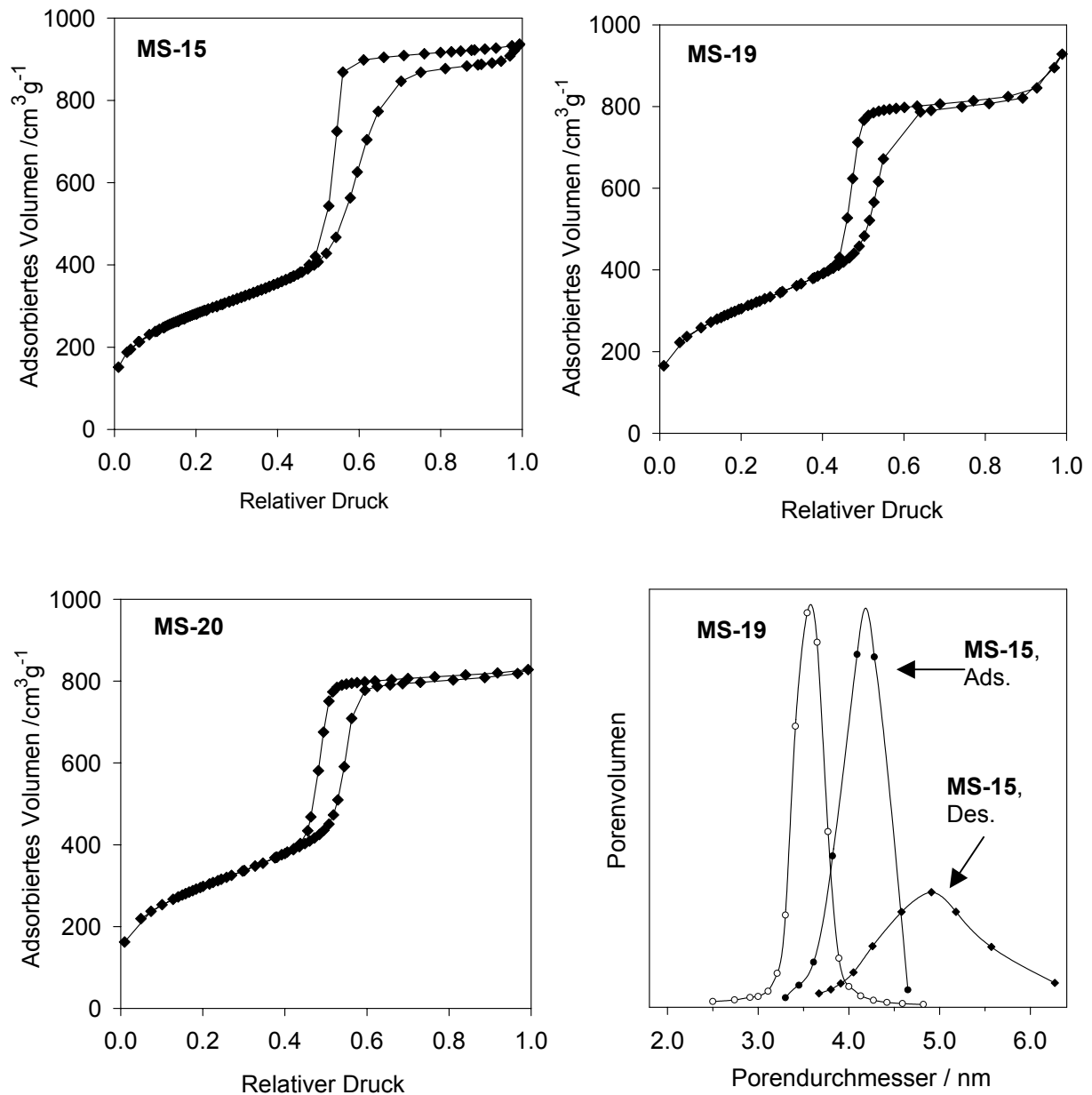
mäßig schmal und besitzt eine Halbhöhenbreite von etwa 0.4 bis 0.5 nm, wenn die Desorptionsdaten zugrunde gelegt wurden. Nur bei Material **MS-18**, welches in dieser Reihe die kleinsten Poren hat, ist die Verteilung schmaler (ca. 0.2 nm, Desorption)

Schmalere Porendurchmesserverteilungen werden jedoch bei MCM-41-Materialien besonders häufig beobachtet, wenn Materialien mit Poren  $< 3.5$  nm (Desorptionszweig) vorliegen. Da der Porengrößenbereich von ca. 3 nm bis 3.5 nm gleichzeitig ein kritischer Bereich ist, in dem ab ca. 3 nm zuerst Dreiecks- und dann rechteckige Hysteresen entstehen, könnten hier auch Artefakte vermutet werden. Das Erscheinen schmaler Porenradienverteilungen dieser Materialien könnte damit begründet sein, daß sich die Poren verzögert, dann aber ab einem bestimmten relativen Druck sehr rasch entleeren.

Die  $M$ -Werte sind hier generell höher als bei den oben beschriebenen Materialien, was ein weiterer Hinweis auf die gute Qualität darstellt. Auch existiert bei jenen Materialien kaum texturbedingte Porosität, die bei den Materialien **MS-5** bis **MS-14** grundsätzlich auftritt. Die Porengröße liegt zwischen 3.3 und 4.4 nm (Desorption) und ist bis etwa 0.7 nm größer als bei den mit Expander-molekülen hergestellten Materialien, die in Kapitel 3.2.3 vorgestellt wurden.



**Abb.3.2-6** Im Pulverdiffraktogramm von **MS-20** sind mindestens fünf Reflexe sichtbar, was auf die hohe Qualität dieser Materialien und größere Kristallbezirke hinweist (vgl. Kap. 3.2.3, Abb. 3.2-5).

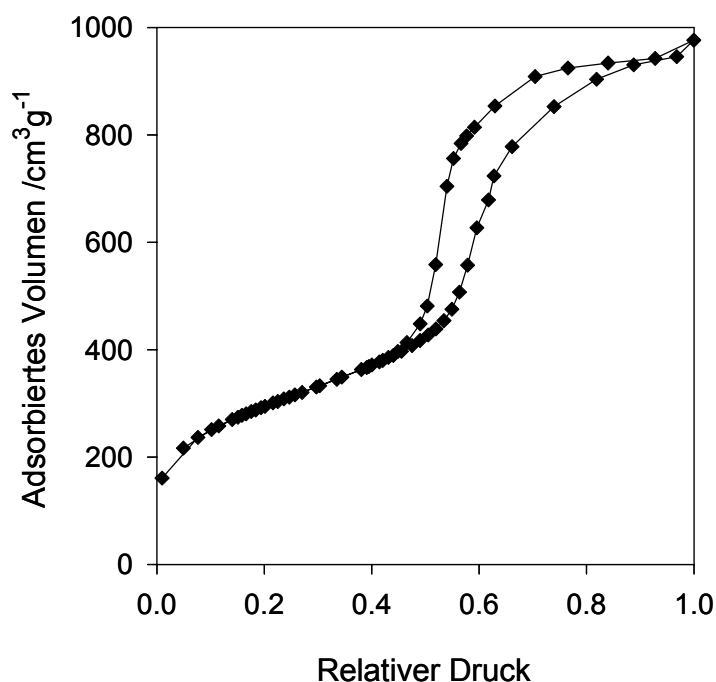


**Abb.3.2-7** Oben: Isothermen von Material **MS-15** und **MS-19**. **MS-19** besitzt eine geringe texturbedingte sekundäre Porosität. Unten: Isotherme von **MS-20** und PDV von **MS-19** (Des.) und **MS-15** (Des. und Ads.). **MS-20** besitzt eine nahezu ideal parallele Hysterese und keinerlei texturbedingte Mesoporosität.

Zum Vergleich hierzu erreichte Huo et al. [2] einen BJH-Porendurchmesser von bis zu 6 nm, der aus Adsorptionsdaten ermittelt wurde, und daher gut 1 nm größere Poren anzeigt. Dieses Material hatte außerdem ein Porenvolumen von ca. 1.6 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

Ein deutlicher Effekt der Vergrößerung der Elementarzelle durch hydrothermale Behandlung wurde auch hier beobachtet. So änderte sich der  $2\theta$ -Wert des 100-Reflexes bei

**MS-24** von 1.68 ( $d = 5.26$  nm) nach 24 h Hydrothermalbehandlung auf 1.54 ( $d = 5.85$  nm) nach einer Woche. Nach weiteren vier Wochen wurden aber nur noch  $d = 5.70$  nm gemessen. Material **MS-23** hatte nach 24 h (110 °C) einen  $d_{100}$ -Abstand von 6.23 nm und „wuchs“ nach weiteren 4 Tagen auf 6.64 nm. Material **MS-21** erfuhr eine Vergrößerung seiner Elementarzelle um über 30 % während acht Tagen bei 100 °C verglichen mit dem thermisch völlig unbehandelten Material. Ein möglicher Mechanismus dieser Porenaufweitung wurde bereits in Kapitel 1.1.7 diskutiert.



**Abb. 3.2-8** N<sub>2</sub>-Physisorptions-Isotherme (77 K) von Material **MS-24**. Neben einer für geordnete mesoporöse Materialien typischen Kapillarkondensation, existiert noch eine ungeordnete Mesoporosität, die jedoch weniger als 10 % der spezifischen Oberfläche ausmacht.

Die SiOH-Gruppendichte der so hergestellten Materialien scheint in einer ähnlichen Größenordnung zu liegen **MS-5** bis **MS-14**. Während Material **MS-9** ( $d_p = 3.3$  nm) 1.68 SiOH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> besitzt, liegen Material **MS-20** ( $d_p = 3.7$  nm) 1.69 SiOH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> vor. Die so hergestellten Materialien erscheinen kristalliner als die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen und lassen sich auch viel besser aufarbeiten bzw. filtrieren.

Die Abbildungen 3.2-6 und 3.2-7 zeigen typische Röntgen-Pulverdiffraktogramme und N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sind bei sehr guten Materialien fünf Reflexe zu erkennen. Bei den Isothermen fällt die extrem ausgeprägte Kapillarkondensation auf, die auf hohe Porenvolumina hinweist. Manche Materialien, z.B. **MS-15**, zeigen trotz großer Poren eine dreiecksförmige Hysterese; dieses Material fällt außerdem durch seinen ungewöhnlich hohen *M*-Wert auf. Die BJH-Porendurchmesser-Verteilung aus den Adsorptionsdaten ist wesentlich breiter als die aus den Desorptionsdaten (Flaschenhalssporen). Material **MS-24**, das ein ähnlich hohes Porenvolumen wie **MS-15** besitzt, weist eine ungeordnete sekundäre Porosität im Bereich großer Mesoporen auf (Abbildung 3.2-8).

#### *Alkyltrimethylammoniumsalze + divalente Tenside, Co-Solvens-modifizierte Synthesen (TEOS als Silicatquelle)*

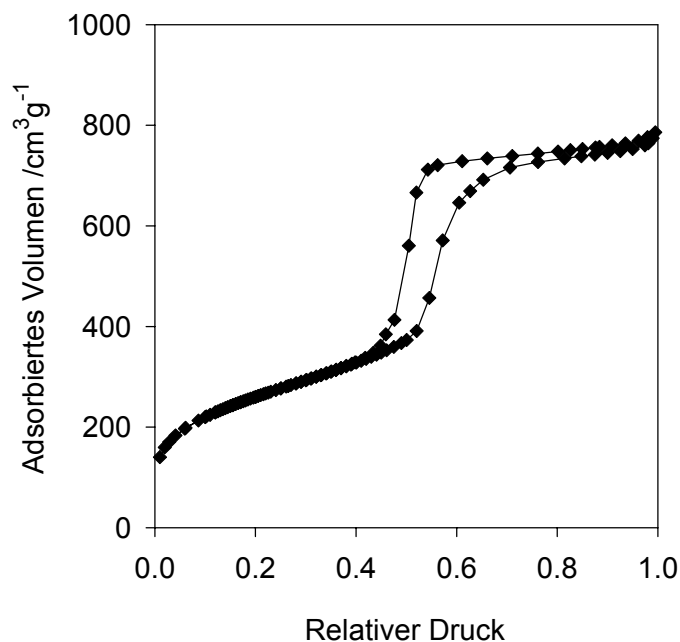
Es wurden Synthesen durchgeführt, bei denen Bestandteile der vorher besprochenen Methoden kombiniert wurden. Im allgemeinen wurden Co-Solventien, die den Porenradius beeinflussen sollen, benutzt. Zunächst sollen Synthesen betrachtet werden, bei denen wie in Unterkapitel 3.2.4.1 vorgegangen wurde, indem man die beiden Tenside in Verdünnung in Wasser löst, Base zusetzt und schließlich TEOS zugesetzt. Hier wird noch zusätzlich der Einfluß von Zusätzen wie TMB oder NaCl betrachtet. Der Zusatz von NaCl soll ein „Leaching“ des Co-Solvens verhindern und gleichzeitig die Qualität des Materials verbessern [13].

Die Daten zeigen, daß der Zusatz der „Expander-Moleküle“ nicht den gewünschten Erfolg bringt. Material **MS-26** und **MS-27** haben nahezu dieselbe Porengröße wie das ohne TMB hergestellte Material **MS-18**. Auch der Zusatz von Kochsalz bringt hier nicht den gleichen Erfolg wie bei den Materialien **MS-5** bis **MS-14**. Es tritt dafür der unerwünschte Effekt ein, daß Porenvolumen und spezifische Oberfläche sinken. Dagegen verhilft eine Hydrothermalbehandlung bei 120°C den Poren zu einem etwas größeren Durchmesser, aber auch zu einem höheren Anteil an Mikroporosität (Material **MS-30**). Die Ergebnisse sind nicht im Einklang mit denen, die von Huo. et al. erhalten wurden und die mit wenig veränderten Syntheseparametern durch TMB-Zusatz bei MCM-41-Materialien die Elementarzelle um ca. 1/3 vergrößern konnten (Molare Zusammensetzung: 0.025 C<sub>20-3-1</sub>: 0.036 C<sub>20</sub>TMA : 1.16 TMB : 0.5 NaOH: 1 TEOS: 150 H<sub>2</sub>O, [2]). Die Röntgenpulverdaten und die Physisorptionsisothermen unterscheiden sich prinzipiell nicht von den oben vorgestellten Materialien.

**Tab. 3.2-6** Standardsynthesen mit Alkyltrimethylammonium- und divalenten Tensiden mit Co-Solvenzien: Der Einsatz von Kochsalz verringert die spezifische Oberfläche, hohe Templatkonzentrationen sind eher unvorteilhaft, der Einsatz des Co-Solvens bringt keine Porendurchmessererweiterung.

| Material     | Tenside<br>x: Äq. C <sub>x</sub><br>y: Äq. C <sub>y-3-1</sub> | Äq. Base /<br>Äq. H <sub>2</sub> O / Co-<br>Solvent | Rühr-<br>zeit /<br>min | Hydro-<br>thermalzeit <sup>a</sup><br>/ d | Eigenschaften                                      |  |                        |      |
|--------------|---|---|------------------------|---|--|--|------------------------|------|
|              |   |   |                        |   | $a_{s, \text{BET}} /$<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} /$<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{\text{p}} /$<br>nm | $M$  |
| <b>MS-26</b> | 16: 0.07  | 0.5 NaOH /<br>130 / 1.0                             | 130                    | 11  | 1070   | 1.11   | 3.4                    | 0.31 |
|              | 16: 0.065   | TMB früh <sup>b</sup>                               |                        |   |  |  |                        |      |
| <b>MS-27</b> | 16: 0.07  | 0.5 NaOH /<br>130 / 1.0                             | 90                     | 8   | 1050   | 1.10   | 3.3                    | 0.32 |
|              | 16: 0.065   | TMB spät <sup>b</sup>                               |                        |   |  |  |                        |      |
| <b>MS-28</b> | 18: 0.1   | 0.5 NaOH /<br>150 / 0.55                            | 80                     | 8, in 4 % ig<br>NaCl                      | 830  | 0.93   | 3.9                    | 0.29 |
|              | 18: 0.15  | TMB spät <sup>b</sup>                               |                        |   |  |  |                        |      |
| <b>MS-29</b> | 22: 0.043   | 0.5 NaOH /<br>150 / 0.08                            | 120                    | 9, in 4 % ig<br>NaCl                      | 945  | 1.11   | 3.8                    | 0.31 |
|              | 18: 0.03  | TTB, früh <sup>b</sup>                              |                        |   |  |  |                        |      |
| <b>MS-30</b> | 18: 0.1   | 0.5 NaOH /<br>150 / 0.55                            | 60                     | 5, 120 °C,<br>wie <b>MS-28</b>            | 850  | 0.94   | 4.1                    | 0.27 |
|              | 18: 0.15  | TMB spät <sup>b</sup>                               |                        |   |  |  |                        |      |

<sup>a</sup> „Postsynthese“. <sup>b</sup> Zugabezeit des Co-Solvens vor (früh) oder nach (spät) der Zugabe der Silicatquelle.



**Abb. 3.2-9** N<sub>2</sub>-Physisorptions-Isotherme (77 K) von Material **MS-29**.

*Alkyltrimethylammoniumsalze + divalente Tenside, Co-Solvens-modifizierte Synthesen  
(Natriumsilicat als Silicatquelle)*

Als nächstens wurden Synthesen betrachtet, in denen statt TEOS Wasserglas benutzt wurde. Diese Reaktionen wurden zum Teil ähnlich zu den in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Umsetzungen durchgeführt, wobei die Templatkonzentrationen dort deutlich höher waren als bei den in diesem Kapitel besprochenen Synthesen. Es ist signifikant, daß bei den Synthesen die Verwendung von Wasserglas zunächst zu schlechteren Ergebnissen führt (vgl. Tab. 3.2-5). So zeigt Material **MS-31** deutlich schlechtere Qualitätsmerkmale als **MS-21**. Durch Pufferzusätze und 1 bis 4 Tage (direkte) Hydrothermalbehandlung können jedoch trotzdem Materialien mit befriedigenden Porositätsdaten erhalten werden (Material **MS-32**, **MS-35**). Die Porenerweiterung mit TMB gelang bei diesen gemischten Tensiden nur in einem Falle, namentlich bei Material **MS-34**. Hier wurde fast exakt die in Kapitel 3.2.3 beschriebene Synthesemethode verwendet. Die Rührzeit war mit 2 h recht lang; dafür wurde auf die direkte Hydrothermalbehandlung verzichtet und stattdessen die Postsynthese angewandt, die sich bei den gemischten Templaten in jedem Fall als vorteilhaft erwies. Ein Ausbau dieser Synthesestrategie ist sicher noch lohnenswert. Hat man die divalenten Tenside zur Verfügung, ist diese Synthesemethode sicherlich eine Alternative zu den oben besprochenen. Abbildung 3.2-10 zeigt die Isotherme von Material **MS-34**. Sie zeichnet sich durch einen

hohen und recht steilen Kapillarkondensationsbereich aus; die texturbedingte Mesoporosität ist nur sehr schwach ausgeprägt.

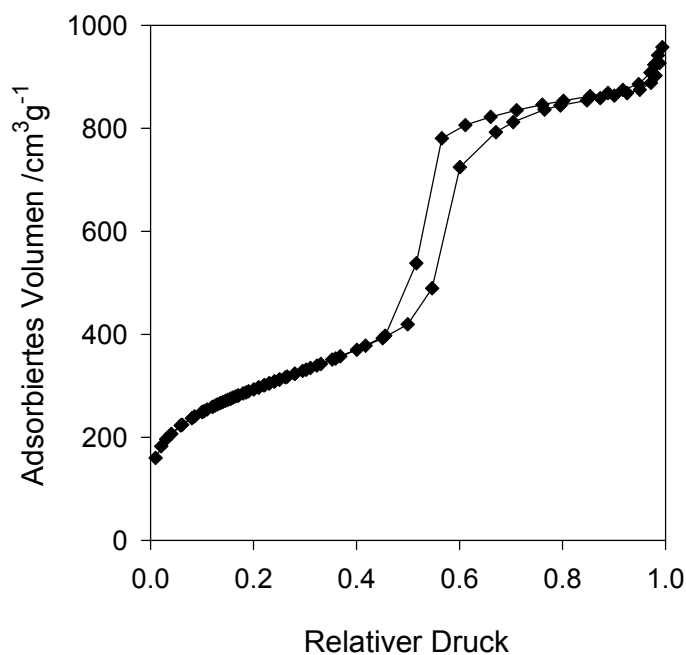
**Tab. 3.2-8** Synthesen mit gemischten Tensiden und Wasserglas. Es liegt 1 Äquivalent Wasserglas zugrunde.

| Material     | Tenside<br>x: Äq. C <sub>x</sub><br>y: Äq. C <sub>y-3-1</sub> | Äq. H <sub>2</sub> O /<br>Co-Solvent /<br>Puffer                     | Rühr-<br>zeit /<br>min | Hydro-<br>thermalzeit <sup>a</sup><br>/ d       | Eigenschaften                 |                          |               |      |
|--------------|---|--|------------------------|---|-------------------------------|--------------------------|---------------|------|
|              |   |  |                        |   | $a_{s,BET} /$<br>$m^2 g^{-1}$ | $V_p /$<br>$cm^3 g^{-1}$ | $d_p /$<br>nm | $M$  |
| <b>MS-31</b> | 16: 0.07<br>22: 0.065   | 130 / -  | 90                     | 11  | 1010                          | 1.2                      | 3.7           | 0.32 |
| <b>MS-32</b> | 22: 0.06<br>18: 0.05  | 90 /<br>0.2 Glycin <sup>b</sup>                                      | 60                     | 4 D <sup>a</sup>                                | 950                           | 1.14                     | 4.3           | 0.28 |
| <b>MS-33</b> | 22: 0.06<br>18: 0.05  | 90 /<br>0.2 Glycin   | 150                    | 4 D <sup>a</sup> , 20<br>post                   | 880                           | 1.05                     | 3.8           | 0.31 |
| <b>MS-34</b> | 16: 0.3<br>16: 0.2  | 70/ 0.55 TMB<br>/ 0.17 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>1.05 NaCl | 120                    | 10  | 1060                          | 1.23                     | 4.1           | 0.28 |
| <b>MS-35</b> | 16: 0.3<br>22: 0.15   | 60/ 0.55 TMB<br>/ 0.14 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>1.0 NaCl  | 25                     | 1 D <sup>a</sup>                                | 1010                          | 0.9                      | 3.8           | 0.24 |
| <b>MS-36</b> | 16: 0.34<br>18: 0.2   | 80/ 0.55 TMB<br>/ 0.13 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>1.23 NaCl | 45                     | 10 in 6 % ig<br>NaCl                            | 780                           | 0.78                     | 3.8           | 0.26 |
| <b>MS-37</b> | 18: 0.34<br>18: 0.2   | 70/ 0.55 TMB<br>/ 0.17 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>1.05 NaCl | 120                    | 4 D <sup>a</sup> ,<br>4 / 120 °C<br>5 % ig NaCl | < 600                         | 0.55                     | 3.5           | 0.29 |
| <b>MS-38</b> | 22: 0.26<br>18: 0.24  | 90/ 0.55 TMB<br>/ 0.12 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>1.05 NaCl | 60                     | 11  | 750                           | 0.82                     | 4.1           | 0.27 |

<sup>a</sup> Allgemein: Postsynthese; D: Direktsynthese. <sup>b</sup> Zusatz von 0.012 Äq. Natriumlaurat.

Synthesen mit dem langkettigen C<sub>22</sub>TMA-Tensid erwiesen sich besonders bei hohen Tensid-Konzentrationen aufgrund der hohen Viskosität der Lösung als schwierig. Postsynthesen mit NaCl-Zugabe führten zu keinem positiven Ergebnis, ebensowenig wie die Anwendung drastischerer Hydrothermalbedingungen.





**Abb. 3.2-10** N<sub>2</sub>-Physisorptions-Isotherme (77 K) von Material **MS-34**.

#### *Suche nach alternativen Tensidmischungen*

Gemini-Tenside und Tenside mit ethylsubstituierten Kopfgruppen scheinen geeignet zu sein, den Tensid-Packungsparameter in Tensidgemischen genau zu justieren. Tenside mit größeren Kopfgruppen werden herangezogen um SBA-1, eine kubische Phase mit Raumgruppe  $Pm3n$ , zu synthetisieren. Diese Synthese wird im Sauren durchgeführt. Hier sollen diese Tenside aber erstmals auch im Basischen eingesetzt werden, um unter diesen Bedingungen ihre strukturdirigierende Wirkung zu untersuchen. Während dieser Arbeit ist zudem von Ryoo et al. eine Arbeit publiziert worden, in der ebenso triethylsubstituierte Tenside für MCM-41 Synthesen verwendet wurden [4].

Wird C<sub>22</sub>TMAB bei einer gewöhnlichen Synthese im Basischen verwendet, so entsteht eine lamellare Phase; auch bei C<sub>20</sub>- oder C<sub>18</sub>-Ketten ist diese Tendenz noch ausgeprägt. Wie schon in Kapitel 3.2.1 gezeigt, konnte die Verwendung von Puffern (pH-Wert ca. 11 und kleiner) das Entstehen von Phasen mit kleinerer Micellen-Oberflächenkrümmung wie MCM-48 und MCM-50 verhindern. Bei diesen Templaten ist offensichtlich der Tensid-Packungsparameter  $g$  zu hoch. Ähnlich wie bei der Verwendung der divalenten Tenside kann mithilfe von Tensiden, bei denen Methyl- durch größere Kopfgruppen wie Ethylgruppen ersetzt wurden,  $g$  entsprechend gesenkt und somit eingestellt werden. Hierbei kann  $g$  soweit erniedrigt werden, daß kein MCM-41, sondern eine Phase mit sehr hoher relativer

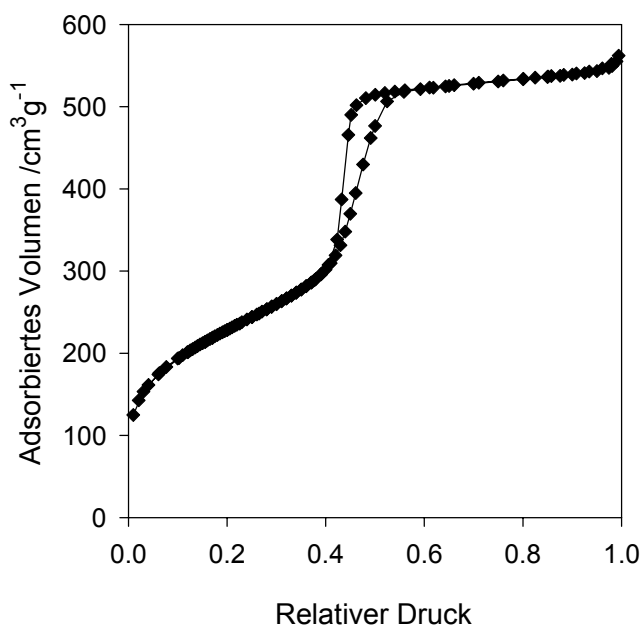
Micellenkrümmung entsteht, nämlich SBA-1. Die Entstehung dieser Phase wurde aber bisher nur bei Synthesen im Sauren beschrieben, außerdem wurde SBA-1 nur bis zu einer Kettenlänge von C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> erhalten [16].

**Tab. 3.2-9** Synthesen mit Tensiden mit unterschiedlich großen Tetraalkylammoniumkopfguppen.

| Material     | Tenside <sup>a</sup><br>C <sub>22</sub> E <sub>p</sub> M <sub>q</sub> : x<br>C <sub>r</sub> TMA: y | Äq. H <sub>2</sub> O /<br>Co-Solvent/<br>Puffer                                    | Rühr-<br>zeit /<br>min | Hydro-<br>thermal-<br>zeit <sup>b</sup> | Eigenschaften  |   |                        |       |
|--------------|--|--|------------------------|---|--|---|------------------------|-------|
|              |  |  |                        |   | a <sub>s,BET</sub> /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | V <sub>P</sub> /<br>cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | d <sub>P</sub> /<br>nm | M     |
| <b>MS-39</b> | C <sub>22</sub> : 0.35   | 82 /- / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>WG <sup>c</sup> , pH = 9               | 30                     | 4 D                                     | 950  | 0.80  | 3.8                    | 0.22  |
| <b>MS-40</b> | E <sub>3</sub> : 0.5   | 90 / 0.12<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /                                      | 40                     | 10 D                                    | 810  | 0.75  | 3.8                    | 0.245 |
| <b>MS-41</b> | E <sub>2</sub> M <sub>1</sub> :<br>0.09 <sup>d</sup>   | 58 / 0.2<br>Glycin / WG <sup>c</sup>   | 40                     | 3 D                                     | 750  | 0.68  | 3.2                    | 0.28  |
| <b>MS-42</b> | E <sub>3</sub> : 0.13  | 150 / TEOS /<br>0.5 NaOH   | 60                     | 4                                       | 1210   | 0.90  | 3 <sup>e</sup>         | -     |
| <b>MS-43</b> | E <sub>2</sub> M <sub>1</sub> :<br>0.10  | 150 / TEOS /<br>0.47 TMAH  | 40                     | 13                                      | 1060   | 0.75  | - <sup>e</sup>         | -     |
| <b>MS-44</b> | E <sub>3</sub> : 0.25<br>C <sub>16</sub> : 0.25  | 75/ 0.55 TMB<br>/ 0.14 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /<br>WG <sup>c</sup> 1.0NaCl | 60                     | 1 D, 17                                 | 830  | 0.78  | 3.2                    | 0.29  |

<sup>a</sup> Äquivalente C<sub>22</sub>Ethyl<sub>p</sub>Methyl<sub>q</sub>ammoniumbromid bzw. C<sub>r</sub>trimethylammoniumbromid; E = Ethyl, M= Methyl. <sup>b</sup> Allgemein: Postsynthese; D: Direktsynthese. <sup>c</sup> WG = Wasserglas <sup>d</sup> Zusatz von 0.01 Äq. Natriumlaurat. <sup>e</sup> Form der Isotherme und sehr breite Porenradienverteilung ebenso wie hohe spezifische Oberfläche lassen auf ungeordnete SBA-1-Phase oder Mischphase schließen.

Aus Tabelle 3.2.9 ist zu erkennen, daß der Einsatz von Puffern immer geordnete Materialien vom Typ MCM-41 liefert. Verwendet man TEOS als Silicatquelle, filtriert nach der Synthese ab und suspendiert für die Hydrothermalsynthese wieder, so erhält man nach dieser Postsynthese ein Material mit zwar hoher Oberfläche (>1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), aber einer kaum definierten Porenradienverteilung (**MS-42**, **MS-43**). Erfahrungsgemäß handelt es sich hierbei um Mischphasen oder ungeordnete Phasen, die nicht vom Typ MCM-41 sind (hier wohl SBA-1). Aufgrund der geringen Kristallinität ist eine röntgenographische Phasenbestimmung jedoch nicht möglich.



**Abb. 3.2-11** N<sub>2</sub>-Physisorptions-Isotherme (77 K) von Material **MS-44**.

Wird C<sub>22</sub>TEA hingegen im Sauren verwendet, erhält man ebenfalls ungeordnete Phasen, die in Bezug auf ihre Porosität **MS-42** oder **MS-43** sehr ähnlich sind (siehe Kapitel 3.4). Die Synthesergebnisse der gut ausgebildeten MCM-41 Phasen **MS-40** und **MS-44** finden ihre Bestätigung in der Arbeit von Ryoo et al., der ebenfalls zeigte, daß bei der Synthese Puffer eingesetzt werden müssen [4]. Die Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigt auch gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der dort beschriebenen Synthesen. Der Ansatz **MS-39** entspricht einer Vorschrift von Namba et al., die auch gut nachvollzogen werden konnte [17]. Durch die starke Senkung des pH-Werts ist anscheinend eine gewisse Menge an amorphem Silica (nicht Templat-induzierte Präzipitation) ausgefallen, wie der besonders niedrigen *M*-Wert belegt.

Tabelle 3.2-10 zeigt Synthesen, bei denen Gemini-, divalente und ethylsubstituierte Tenside verwendet wurden, mit dem Ziel, MCM-41 darzustellen.

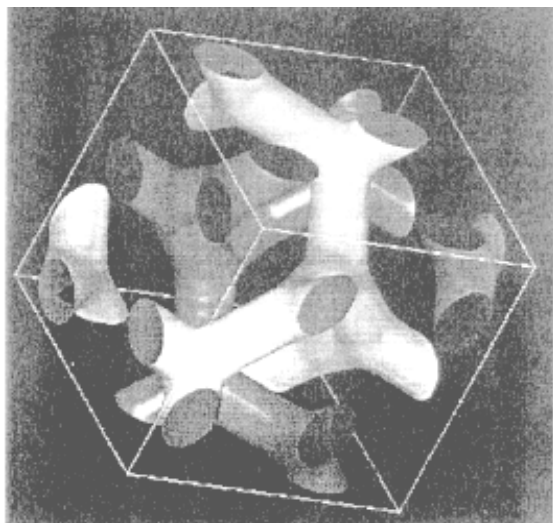
Bis auf Material **MS-45** sind die Eigenschaften der Materialien unterdurchschnittlich. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß die Mischung zweier Tenside mit sehr niedrigem Tensidpackungsparameter in der Kombination doch wieder MCM-41 bilden (**MS-45**, **MS-46**). Bei Material **MS-48** bildete sich mit hoher Wahrscheinlichkeit eine ungeordnete MCM-41 / MCM-48-Mischphase.

**Tab. 3.2-10** Synthesen mit Gemischen verschiedener kationischer Tenside.

| Material     | Tenside<br>C <sub>22</sub> E <sub>p</sub> M <sub>q</sub> : x<br>C <sub>r</sub> TMA: y | H <sub>2</sub> O<br>Äq. | Rühr-<br>zeit / min | Hydro-<br>thermal-<br>zeit <sup>a</sup> | Eigenschaften   |  |                  |                   |
|--------------|---|-------------------------|---------------------|---|---|--|------------------|-------------------|
|              |   |                         |                     |   | $a_{s, \text{BET}}$<br>/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | $V_p$ /<br>cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | $d_p$ /<br>nm    | $M$               |
| <b>MS-45</b> | 0.05C <sub>18-3-1</sub><br>0.08C <sub>22</sub> E <sub>3</sub>                         | 150                     | 90                  | 8                                       | 1100  | 1.23                                       | 3.9              | 0.29              |
| <b>MS-46</b> | 0.11 C <sub>18-3-1</sub><br>0.12 C <sub>22</sub> E <sub>2</sub> M <sub>1</sub>        | 150                     | 40                  | 12                                      | 720   | 0.61                                       | 2.9              | 0.29              |
| <b>MS-47</b> | 0.03C <sub>18-3-1</sub><br>0.02 C <sub>22-12-22</sub>                                 | 150                     | 60                  | 8                                       | 900   | 0.70 <sup>b</sup>                          | 3.8 <sup>b</sup> | 0.20              |
| <b>MS-48</b> | 0.02C <sub>18-3-1</sub><br>0.032 C <sub>16-12-16</sub>                                | 150                     | 60                  | 10                                      | 960   | 0.81 <sup>b</sup>                          | 2.4 <sup>b</sup> | 0.35 <sup>c</sup> |
| <b>MS-49</b> | 0.03 C <sub>22</sub> E <sub>3</sub><br>0.03 C <sub>22-12-22</sub>                     | 150                     | 40                  | 10 in 5 %<br>NaCl                       | 910   | 0.87                                       | 3.3              | 0.30              |

<sup>a</sup> Hier nur postsynthetische Nachbehandlung. <sup>b</sup> Sehr breite Porendurchmesser-  
<sup>c</sup> möglicherweise Anteile von kubischer Phase.

### 3.3 MCM-48



**Abb. 3.3-1**

Strukturmodelle von MCM-48

MCM-48 besitzt die Struktur einer dreifach periodischen minimierten Oberfläche, mit Symmetrie  $Ia3d$ . Von diesen gibt es vier unterschiedliche Untertypen. Für MCM-48 wird der gyroide Typ vorgeschlagen (Schoen et al. [1]).



#### 3.3.1 Herkömmliche Syntheserouten zur MCM-48-Phase

Die erste öffentliche Beschreibung der Synthese von MCM-48 findet man in den viel zitierten Pionierarbeiten der Mobil-Gruppe, in denen prinzipiell über das molare Templat-Silicium-Verhältnis die Ausbildung der jeweiligen Phase bestimmt werden konnte [2-4]. Bald darauf entdeckte man den Einfluß der Silica-Quelle, wie beispielsweise Tetraethylorthosilicat (TEOS) oder Wasserglas, auf die Phasenbildung, dem aber ursächlich die Gegenwart eines Co-Solvens wie Ethanol oder eines anderen Alkohol zugrunde liegt [5, 15]. In Gegenwart von Ethanol wird zunächst MCM-41 gebildet, welches dann bei 150 °C nach ca. 3 h eine Metamorphose zu MCM-48 durchläuft [6]. Das Co-Solvens soll dabei mit der Zeit in die äußeren Bezirke der Micelle eindringen, so daß das Micellenvolumen und der Packungsparameter  $g$  ansteigen. Li et al. verwendeten für die MCM-48 Synthese erstmals anionische Tenside wie  $C_{11}H_{23}COONa$  im Gemisch mit herkömmlichem

Cetyltrimethylammoniumbromid [7]. Hier sorgen die negativ geladenen Kopfgruppen der Carboxylate für eine Kontraktion der Micellenoberfläche, wobei  $g$  ansteigt. Eine andere vielversprechende Möglichkeit ist der Einsatz von kationisch-neutralen Tensidgemischen. So konnten Ryoo et al. qualitativ hochwertige MCM-48-Materialien herstellen, die noch dazu in der Porengröße variabel sind [8]. Mit ionenausgetauschten Tensiden synthetisierten Corma und Rey et al. erstmals ohne Co-Solvens oder Alkali-Ionen MCM-48 bei einem Tensid-Silica-Verhältnis von 0.18 bis 0.35. Dadurch wurde gezeigt, daß in der Dreikomponenten-Matrix  $\text{Si}/\text{OH}^-/\text{CTA}^+$  bestimmte Gebiete ohne Zusatz von Co-Solvens die MCM-48-Phase hervorbringen. Diese Gruppe erreichte damit außerdem den zwischenzeitlichen „Rekord“ von 3.8 nm Porendurchmesser bei Verwendung von Synthesebedingungen von 150 °C / 5d. Allerdings wies dieses Material schon einen hohen Anteil an lamellarer Phase auf [9].

Alle diese Syntheseansätze wurden auf der Basis herkömmlicher Alkyltrimethylammonium-Tenside, meist CTMA, und unter dem Zwang der Einhaltung spezieller Bedingungen (Co-Solvens, Templat / Silicat-Verhältnis, Zeit, Temperatur, usw.) durchgeführt. Eine Unabhängigkeit von vielen Syntheseparametern würde vermutlich aber dann entstehen, wenn ein Tensid zur selektiven Synthese von MCM-48 bereitstünde. Dies wurde von Stucky et al. durch Verwendung sogenannten Gemini-Tenside mit einer Kettenlänge von  $x = 14 - 22$  wie  $(\text{C}_x\text{H}_{2x-1}\text{NMe}_2\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NMe}_2\text{C}_x\text{H}_{2x-1})^{2+}$  realisiert [10-12]. Auch ein anderes Tensid, Benzalkoniumchlorid, soll selektiv MCM-48 liefern [12,13].

In diesem Kapitel soll nach synthetischen Ansätzen zu qualitativ hochwertigen MCM-48-Materialien mit einstellbarer Porengröße gesucht werden.

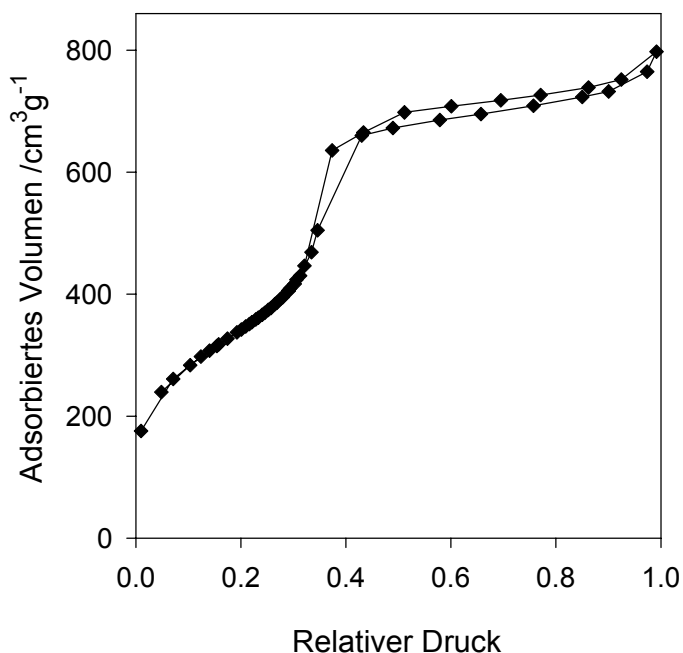
**Tab. 3.3-1** Wichtigste Synthesen von MCM-48.

| Methode / Tensid                        | Synthesebedingung   | Jahr [Referenz] |
|---|---|-----------------|
| <b>A</b> CTMA                           | sehr hohe Tensid-Konzentration  | 1992 [2-4]      |
| <b>B</b> CTMA                           | Ethanol als Co-Solvens  | 1993 [15]       |
| <b>C</b> CTMA                           | exaktes Verhältnis $\text{Si}/\text{OH}^-/\text{CTA}^+$<br>$T^d > 120$ °C | 1998 [9]        |
| <b>D</b> CTMA + NaL <sup>a</sup>        | Tensidmischung, exakte molare<br>Verhältnisse der Tenside                 | 1998 [7]        |
| <b>E</b> CTMA + NIT <sup>b</sup>        |   | 2000 [8]        |
| <b>G</b> Gemini ( $\text{C}_{x-12-x}$ ) | niedrige Konzentration an Tensid  | 1995 [10]       |
| <b>F</b> BCDAB <sup>c</sup>             | niedrige Konzentration an Tensid  | 1996 [13]       |

<sup>a</sup> Natriumlaurat. <sup>b</sup> Nichtionische Tenside. <sup>c</sup> Benzylcetyldimethylammoniumbromid. <sup>d</sup> Hydrothermalbedingung.

## 3.3.2 Gemische kationischer und anionischer Tenside

Die Versuche, die Synthese von Li et al. [6] nachzuvollziehen, lieferten mesoporöses Silica mit einer sehr breiten Porengrößenverteilung und zugleich sehr hoher Oberfläche. Letztere wird zum Teil dadurch suggeriert, daß der Kapillarkondensationsbereich den BET-Bereich der Isotherme überlappt. Daß es sich hierbei um die kubische Phase handelt, ist wahrscheinlich, kann aber aufgrund der schlechten Ordnung nicht verifiziert werden. Durch Zutropfen von verdünntem Wasserglas (z.B. Wasserglas / Wasser = 2/1) und durch Einstellen des pH-Wertes (ca. 11, Glycin) konnte qualitativ gutes MCM-48 Material mit Porendurchmesser von ca. 2.6 nm ( $\text{BJH}_{\text{Des}}$ ) und  $1250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erhalten werden (Tabelle 3.3-2, Abbildung 3.3-2). Das Porenvolumen ist mit ca.  $1.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  recht hoch, ebenso die SiOH-Gruppen-Dichte ( $3.69 \text{ mmolg}^{-1}$  bzw.  $1.75 \text{ nm}^{-2}$ ). Durch zusätzliche Kochsalz-Zugabe schrumpft die Oberfläche um ca. 40 % und der Porendurchmesser um 0.5 nm, wobei die Struktur aber erhalten bleibt. Auch hier zeigt sich, daß Salzeffekte die Silica-Kondensation beschleunigen und sich wahrscheinlich dickere Porenwände bilden, der Porendurchmesser aber selbst schrumpft.



**Abb 3.3-2** Physisorptions-Isotherme von **MS-52**. Dieses Material besitzt 2.6 nm Poren und ein hohes Porenvolumen. Im Adsorptionszweig sind die Meßpunkte leider weit auseinander, was eine Hysterese vortäuscht.

*Verwendung längerkettiger Tenside*

Die Ausdehnung dieser Strategie durch Verwendung längerkettiger Tenside (z.B. mit Docosylresten) oder Tensidgemischen (analog zur MCM-41-Synthese) lieferte nur MCM-41, was anhand der Porositätsdaten bzw. der Form der Isotherme festgestellt wurde. Möglicherweise wurde nicht der richtige Bereich der Komponenten-Matrix gefunden. Auch erhöhte Zugaben des Fettsäuresalzes (bis 1:3) bei gemischten kationischen Tensiden ( $C_{22-3-1} / C_{16}$ ) waren erfolglos, es ergaben sich MCM-41 Phasen mit oftmals schlechter Qualität. Dies erstaunt insbesondere dort, wo statt  $C_{16}$ TMA einfach  $C_{22}$ TMA verwendet wurde, da hier der Tensid-Packungsparameter  $g$  steigen sollte. Die Porositätsdaten sind in Tabelle 3.3-2 dargestellt.

**Tab. 3.3-2** Synthesen mit Gemischen verschiedener kationischer Tenside mit Natriumlaurat. Material **MS-32** und **MS-41** wurden bereits oben vorgestellt.

| Material                   | Tenside   | Zusätze      | Eigenschaften                                 |   |                            |      |
|----------------------------|---|--------------|---|---|----------------------------|------|
|                            |   |              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P}} / \text{nm}$ | $M$  |
|                            | CTMA :<br>NaL                                       |              |   |   |                            |      |
| <b>MS-50</b>               | 0.15 : 0.012  | -            | 1600  | 0.52                                      | ca. 1.5 <sup>b</sup>       | -    |
| <b>MS-50B</b>              | 0.15 : 0.012  | Glycin, NaCl | 790   | 0.48                                      | 2.0                        | -    |
| <b>MS-51</b>               | 0.15 : 0.012  | Glycin       | 1270  | 1.11                                      | 2.6                        | 0.34 |
| <b>MS-52</b>               | 0.15 : 0.012  | Glycin, TMB  | 710   | 0.50                                      | 2 Max <sup>b</sup>         | -    |
| <b>MS-53</b> <sup>c</sup>  | 0.15 $C_{22}E_3$ :<br>0.045 NaL                     | Glycin       | 820   | 0.70                                      | 3.2                        | 0.27 |
| <b>MS-54</b> <sup>c</sup>  | 0.06 $C_{22}$ :<br>0.05 $C_{18-3-1}$ :<br>0.036 NaL | Glycin       | 910   | 1.09                                      | 3.7                        | 0.32 |
| <b>MS-54B</b> <sup>c</sup> | 0.08 $C_{22}$ :<br>0.04 $C_{18-3-1}$ :<br>0.045 NaL | Glycin       | 740   | 0.67                                      | 4.3                        | 0.21 |
| <b>MS-55</b> <sup>c</sup>  | 0.12 $C_{22}$ :<br>0.014 NaL                        | Glycin       | 490   | 0.45                                      | 3.6                        | 0.26 |

<sup>a</sup> Postsynthetische Nachbehandlung. <sup>b</sup> Sehr breite Porendurchmesserverteilung. <sup>c</sup> hexagonale Phase.



### 3.3.3 Verwendung von Gemini-Templaten

Wie in den Originalarbeiten schon angedeutet, zeigte sich bei dieser Synthesestrategie die Wichtigkeit der hydrothermalen Nachbehandlung. Optimierungsarbeit auf diesem Gebiet wurde bereits von Van Der Voort et al. geleistet [15]. Die hydrothermale Behandlung wurde hierbei in der originären Synthesuspension 4 d bzw. 10 d durchgeführt, anschließend wurden die Materialien 1 bis 2 d in Wasser behandelt. Dabei wurde beim besten Material, hergestellt mit dem C<sub>18-12-18</sub>-Tensid, ein Porenvolumen bis 1.4 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> bei 1600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> spezifischer Oberfläche gemessen. Jedoch war der Porendurchmesser dieses dünnwandigen Materials mit 2.6 nm recht klein. Die Verwendung von C<sub>x-10-x</sub> statt C<sub>x-12-x</sub>-Templaten führte zu einer geringeren Qualität, und mit Octamethylen-Spacern wurde MCM-41 erhalten. Die Form der Isothermen sowie Porenradienverteilung wurden in [15] nicht abgebildet. In einer früheren Arbeit wurde ebenfalls mit C<sub>18-12-18</sub>-Tensiden nach einer 10-tägigen Behandlung in der primären Synthesuspension und anschließender Behandlung in Wasser ein Material mit einer Elementarzelle von 8.9 nm, 2.8 nm weiten Poren, 1030 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> Oberfläche und 0.95 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> Porenvolumen hergestellt [13]. Da diese Gemini-Tenside für MCM-48 nahezu optimal strukturdirigierend zu sein scheinen, liegt die Verwendung von C<sub>22-12-22</sub> nahe, um größere Poren zu erhalten. Dies wurde von Huo et al. zwar bereits publiziert [10], die Elementarzelle des bei Raumtemperatur hergestellten MCM-48-Materials hatte allerdings nur eine Abmessung von  $a = 9.21$  nm. In einer weiteren Veröffentlichung derselben Gruppe wurde nach 30 d Hydrothermalbehandlung bei 100 °C in Wasser ein Material mit  $a = 10.5$  nm beschrieben („as synthesized“), ohne daß jedoch Porositätsdaten veröffentlicht wurden.

Nach aktuellem Kenntnisstand existieren keine neueren weiterführenden Arbeiten zu Synthesen von großporigen MCM-48 Materialien mit diesem Tensid. Dieser Ansatz wurde daher aufgegriffen. Neben dem Einsatz dieser Tenside, insbesondere C<sub>22-12-22</sub>, sollte auch untersucht werden, was in diesem Falle Hydrothermalbedingungen bei 110 - 130 °C leisten können. Dafür wurden eigens Teflongefäße (PTFE) konstruiert, deren Zuverlässigkeit allerdings bei diesen Temperaturen nur bedingt gewährleistet war. Dies kann vor allem auf die geringe Härte des Werkstoffs zurückgeführt werden.

Für die Synthese wurde zunächst Tensid in warmem Wasser gelöst und Base (meist TMAH, Tetramethylammoniumhydroxid) zugegeben, dann unter Rühren TEOS zugetropft. Für die Hydrothermal-Behandlung wurde entweder das originäre Gemisch eingesetzt (Direktsynthese) oder das Material abfiltriert und mit destilliertem Wasser resuspendiert (Postsynthese).

Verwendung von  $C_{16-12-16}$ 

Um kleinerporige Materialien (ca. 2 nm Porendurchmesser) herzustellen, wurden hier ähnliche Prinzipien verfolgt, wie von Van Der Voort et al. [13]. Tabelle 3.3-3 zeigt einige dieser Synthesen, bei denen vor allem die Art der hydrothermalen Behandlung variiert wurde.

Die Porengrößen variieren hier zwischen 1.6 und 2.2 nm. Bei den Materialien mit sehr kleinen Poren wurden abnorm hohe BET-Oberflächen errechnet, z.B. für Material **MS-57**  $2400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Der Kapillarkondensations-Bereich überlappt hier in den BET-Bereich (Abbildung 3.3-3). Daher wurden die  $M$ -Werte gleich 0.34 gesetzt und mit dem Porenvolumen und dem mittleren Porendurchmesser die spezifische Oberfläche abgeschätzt.

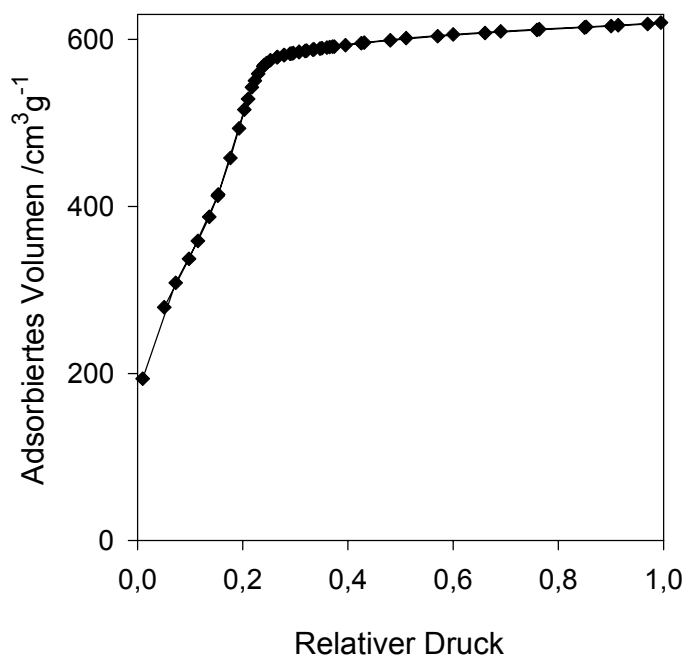
**Tab. 3.3-3** Synthesen von kleinporigen MCM-48 mit  $C_{16-12-16}$  Gemini-Tensiden.

| Material     | Rührzeit<br>/ min | Hydrothermalzeit <sup>a</sup><br>T/t       | Eigenschaften                                      |                                       |                               |                               |      |
|--------------|-------------------|--|--|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
|              |                   |  | $a_{s, \text{BET}} /$<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_P /$<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{P, \text{Des}} /$<br>/ nm | $d_{P, \text{Ads}} /$<br>/ nm | $M$  |
| <b>MS-56</b> | 90                | 100/6d                                     | 1450 <sup>d</sup>                                  | 0.80                                  | 1.6                           | 1.9                           | -    |
| <b>MS-57</b> | 50                | 100/3w <sup>b</sup>                        | 1500 <sup>d</sup>                                  | 0.92                                  | 1.8                           | 2.1                           | -    |
| <b>MS-58</b> | 40                | 100/3w <sup>b</sup> + TMB <sup>c</sup>     | 1450 <sup>d</sup>                                  | 0.96                                  | 1.9                           | 2.1                           | -    |
| <b>MS-59</b> | 30                | 110/3w <sup>b</sup>                        | 1550 <sup>d</sup>                                  | 1.05                                  | 2.0                           | 2.2                           | -    |
| <b>MS-60</b> | 30                | <b>MS-59</b> + 100/2 w <sup>b</sup>        | 1350   | 0.97                                  | 2.1                           | 2.3                           | 0.34 |
| <b>MS-61</b> | 60                | 100/11d <sup>c</sup> + 100/1w <sup>b</sup> | 1250   | 0.89                                  | 2.1                           | 2.2                           | 0.34 |
| <b>MS-62</b> | 60                | 100/10d <sup>c</sup> + 100/2w <sup>b</sup> | 1350   | 0.97                                  | 2.2                           | 2.3                           | 0.33 |

<sup>a</sup> (Abfolge der) Hydrothermalbehandlungen. <sup>b</sup> Postsynthese. <sup>c</sup> Direksynthese. <sup>d</sup> geschätzter Wert, siehe Text. <sup>e</sup> Zusatz von Trimethylbenzol.

Die Halbhöhenbreite der Porendurchmesserverteilung (HHB) ist mit 0.5 nm bei **MS-56** bis **MS-59** recht breit. Vorliegende Röntgen-Pulverdaten zeigen, daß die Elementarzelle bei diesen Materialien nach Calcinieren stark geschrumpft und ebenso die Qualität gesunken ist (Diffraktogramme nicht abgebildet). Dies kann, neben den hohen spezifischen Oberflächen, als Hinweis auf recht dünne Porenwände interpretiert werden (siehe Kapitel 1.1.7). Durch eine zweite Hydrothermalbehandlung sank bei Material **MS-59** zwar die Oberfläche (**MS-60**), die HHB wurde aber deutlich schärfer, der Porendurchmesser größer. Die höchste Ordnung wies **MS-62** auf. Hier wurde zunächst eine zehntägige direkte Hydrothermalbehandlung durchgeführt. Höhere pH-Werte und Temperaturen sowie längere Hydrothermal-

Behandlungen scheinen daher dickere Wände und somit eine höhere Ordnung zu ermöglichen. Bei Material **MS-56** wurden durch kurze Hydrothermal-Behandlungen bewußt dünne Porenwände und somit ein starkes Schrumpfen der Pore während des Calcicieren erreicht. **MS-56** ist wahrscheinlich das „kleinstporige“ bisher veröffentlichte MCM-48-Material. Nach Zusatz von Trimethylbenzol wurde keine Erweiterung der Pore festgestellt.



**Abb 3.3-3** Isotherme von **MS-57**. Dieses Material besitzt 1,8 nm Poren, das Porenvolumen ist recht hoch. Die nach BET errechnete Oberfläche ist fälschlicherweise ca. 2400 m<sup>2</sup>/g, da BET- und Kapillarkondensationsbereich sich überlappen.

#### *Großporige MCM-48-Materialien*

Die Erweiterung der Synthesen auf die langkettigen Gemini-Tenside bringt wie erwartet eine signifikante Erweiterung des Porendurchmessers (Tabelle 3.3-4, Abbildung 3.3-4). Hier kann fast nahtlos an den Porendurchmesserbereich der mit den C<sub>16-12-16</sub>-Templaten hergestellten Materialien angeknüpft werden. Material **MS-73** besitzt überdies den größten Porendurchmesser [3,8 nm / 4,1 nm (BJH<sub>Des</sub> / BJH<sub>Ads</sub>)] und die größte Elementarzelle ( $a = 12,2$  nm) der bislang veröffentlichten MCM-48 Materialien. Das bis dahin „größte“ MCM-48-Material wurde von Corma et al. synthetisiert und hatte 3,8 nm große Poren (BJH<sub>Ads</sub>), während die Elementarzelle 11,5 nm maß [8]. Wie dieses Material besitzt **MS-73** relativ viel Mikroporosität, ersichtlich am verhältnismäßig niedrigen  $M$ -Wert. Sowohl aus  $M$  als auch aus dem t-Plot lassen sich ca. 20 % der spezifischen Oberfläche Mikroporen zuordnen.

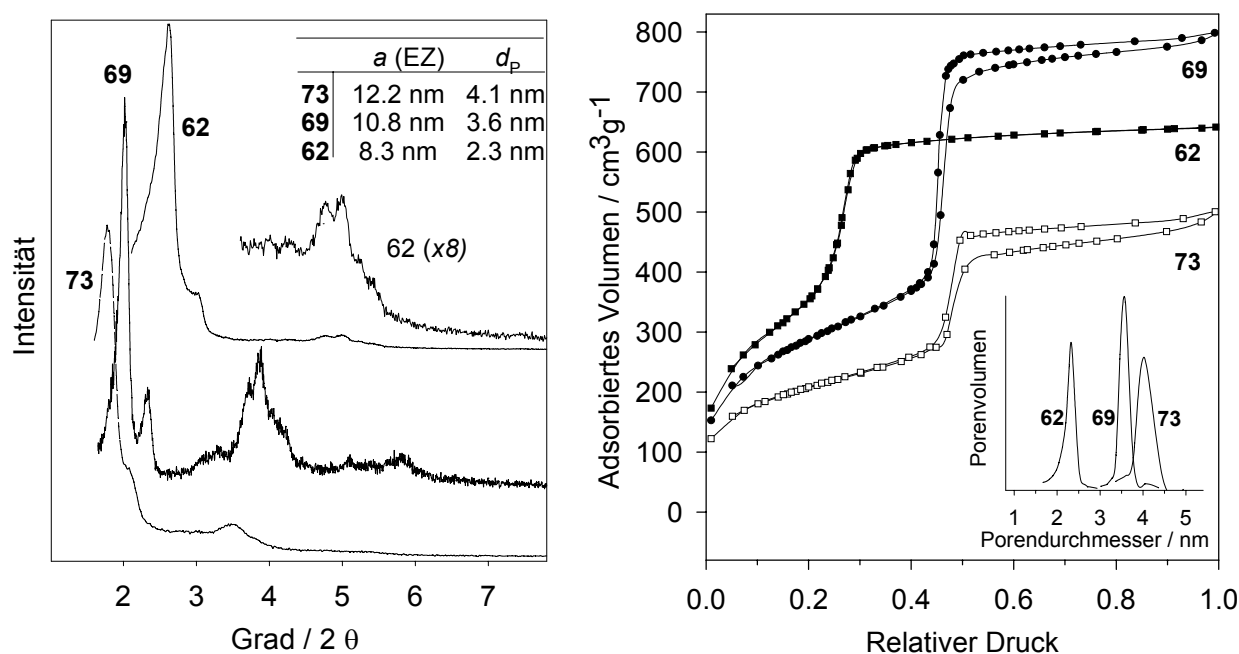
**Tab. 3.3-4** Synthesen von MCM-48 mit großen Poren mithilfe von C<sub>22-12-22</sub> Gemini-Tensiden.

| Material                  | Rührzeit /<br>min | Hydrothermalzeit <sup>a</sup><br>T/Zeit oder T/pH/Zeit | Eigenschaften   |   |                            |                            |      |
|---------------------------|-------------------|--|---|---|----------------------------|----------------------------|------|
|                           |                   |  | $a_{s, \text{BET}}$ /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | $V_{\text{P}}$ /<br>cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | $d_{\text{P,Des}}$ /<br>nm | $d_{\text{P,Ads}}$ /<br>nm | $M$  |
| <b>MS-63</b>              | 30                | 16/22 <sup>b</sup> - 100/3w <sup>c</sup>               | 1380  | 1.19  | 2.5                        | 2.6                        | 0.34 |
| <b>MS-64</b>              | 30                | 100/3w <sup>c</sup>                                    | 1340  | 1.35  | 2.8                        | 2.9                        | 0.36 |
| <b>MS-65</b>              | 30                | 100/3w <sup>c</sup>                                    | 1220  | 1.18  | 2.9                        | 3.0                        | 0.34 |
| <b>MS-66</b>              | 40                | (100/11 <sup>d</sup> /12d) + 100/30d <sup>c</sup>      | 1090  | 1.10  | 3.0                        | 3.1                        | 0.34 |
| <b>MS-67</b>              | 30                | (110/3d) + 100/18d <sup>c</sup>                        | 1060  | 1.18  | 3.2                        | 3.3                        | 0.34 |
| <b>MS-68</b>              | 40                | 110/3w <sup>c</sup>                                    | 1250  | 1.33  | 3.3                        | 3.4                        | 0.33 |
| <b>MS-69</b>              | 15                | 110/6d + 100/20d <sup>c</sup>                          | 1050  | 1.21  | 3.4                        | 3.6                        | 0.34 |
| <b>MS-70</b>              | 15                | 110/6d <sup>c</sup>                                    | 1180  | 1.03  | 2.9                        | 3.0                        | 0.31 |
| <b>MS-71</b>              | 40                | 110/8d <sup>c</sup>                                    | 930   | 0.55  | 2.1                        | 2.3                        | 0.28 |
| <b>MS-72</b>              | 60                | 110/10/4d + 120/8d +<br>110/12d + 100/8d <sup>c</sup>  | 950   | 1.02  | 3.5                        | 3.7                        | 0.31 |
| <b>MS-73</b>              | 90                | 130/4d <sup>c</sup>                                    | 750   | 0.74  | 3.8                        | 4.1                        | 0.26 |
| <b>MS-74</b> <sup>e</sup> | 40                | 130/6d <sup>c</sup>                                    | 600   | 0.69  | 3.4                        | 3.6                        | 0.34 |
| <b>MS-75</b> <sup>f</sup> | 15                | 110/6d + 100/25d <sup>c</sup>                          | 1190  | 1.31  | 3.3                        | 3.4                        | 0.34 |
| <b>MS-76</b> <sup>f</sup> | 15                | 110/6d <sup>g</sup> + 100/14d <sup>c</sup>             | 1240  | 1.36  | 3.3                        | 3.5                        | 0.34 |

<sup>a</sup> (Abfolge der) Hydrothermalbehandlungen. <sup>b</sup> Templatgemisch aus C<sub>16-12-16</sub> und C<sub>22-12-22</sub>. <sup>c</sup> Postsynthese. <sup>d</sup> pH = 11 durch Carbonat-Puffer. <sup>e</sup> C<sub>16-12-16</sub> als Templat. <sup>f</sup> Höhere Verdünnung mit Wasser (80 g Wasser auf 1 g Templat). <sup>g</sup> Direksynthese.

Wie auch bei den Synthesen mit C<sub>16-12-16</sub> schon festgestellt, sind Materialien, die speziell bei 100 °C unmittelbar nach der Primärsynthese bei niedrigen pH-Werten hydrothermal behandelt wurden (Postsynthese), ungeordneter, sie weisen eine breitere Porendurchmesserverteilung auf und geben außerdem schlechter aufgelöste Diffraktogramme (z.B. **MS-63** bis **MS-65**). Material **MS-66** und **MS-67**, die zuerst bei pH = 11 bzw. direkt gealtert wurden, zeigen hingegen eine hohe Ordnung (sehr schmale Porendurchmesserverteilung), weniger Schrumpfung beim Calcinieren und größere Porendurchmesser, oft aber geringere Oberflächen bzw. Porenvolumina. Dies wird auf eine Umstrukturierung der Silicawand unter gleichzeitiger Ausbildung dickerer Porenwände zurückgeführt (Kapitel 1.1.7). Diese Umstrukturierung kann durch eine höhere Flexibilität der Silicawand ermöglicht werden, welche durch den pH-Wert, eine höhere Temperatur und die Dauer der Hydro-

thermalbehandlung beeinflusst wird. Höhere Temperatur *oder* ein höherer Anfangs-pH-Wert von 10 bis 12, der durch Zusatz von Puffer oder kurze Rührzeiten eingestellt werden kann, sowie eine ausreichende Zeit der Alterung sind daher entscheidend für die Qualität und die Porengröße dieser Materialien. Beispiele sind die Materialien **MS-69** und **MS-70** (Dauer der Hydrothermal-Behandlung), bzw. **MS-70** und **MS-73** (Temperatur). Trotz Einhalten dieser Kriterien wurden jedoch in seltenen Fällen aus bislang unbekanntem Gründen schlechtere Materialien erhalten. Materialien, die bei höherem Anfangs-pH-Wert, höheren Temperaturen oder längere Zeit behandelt wurden und daher dickere Porenwände besitzen, weisen jedoch manchmal einen höheren Mikroporenanteil auf.

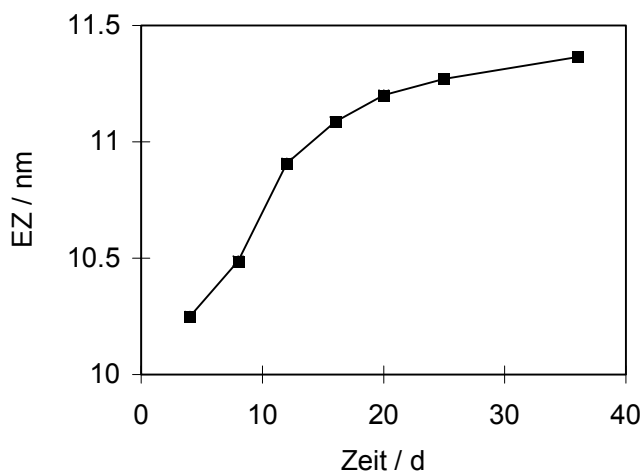


**Abb. 3.3-4** Drei MCM-48 Materialien mit unterschiedlich großen Porendurchmessern bzw. Elementarzellen (EZ). Alle drei Materialien weisen steile Kapillarkondensationsstufen auf. Material **MS-62** wurde mit  $C_{16-12-16}$ -Tensiden hergestellt.

Ein Vergleich der Porenwandstärke (aus Pulver-Röntgendaten und dem BJH-Porendurchmesser) ist aber angesichts der Schwierigkeit, exakte absolute Porositätsdaten zu erhalten, recht problematisch, weswegen auf eine solche Diskussion verzichtet wurde. Besonders bei MCM-48-Materialien ist auch eine einfache geometrische Behandlung nicht möglich.

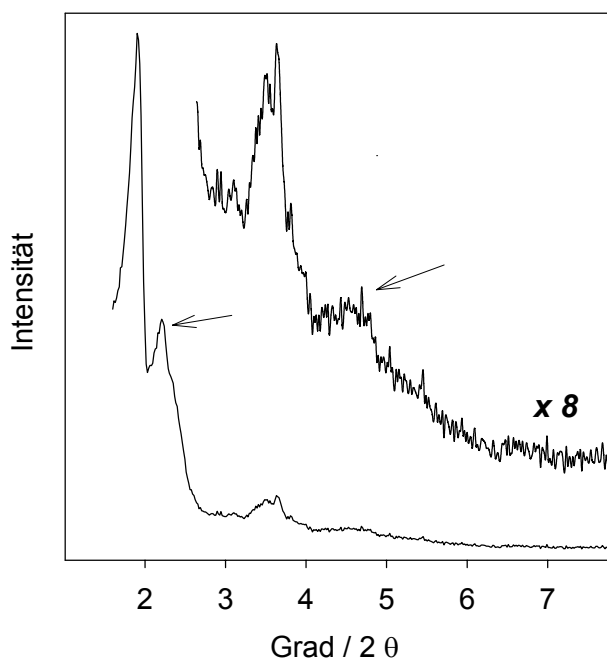
Die Qualität der Materialien **MS-75** oder **MS-76** ist sehr hoch und die Eigenschaften sind recht ähnlich. Im Vergleich zu den Standard-synthesen wurde hier eine niedrigere Tensidkonzentration gewählt. **MS-75** wurde postsynthetisch nach kurzer Rührzeit behandelt,

während bei **MS-76** eine Direktsynthese gewählt wurde, in beiden Fällen herrschten daher hohe Anfangs-pH-Werte vor. Die Rührzeit war mit 15 min recht kurz. Hier wurde nur wenig Mikroporosität festgestellt und  $M$  ist mit ca. 0.34 in einem für MCM-48 typischen Bereich.



**Abb. 3.3-5** Änderung der Einheitszelle bei der Hydrothermalbehandlung und die Abhängigkeit von der Temperatur. Vom 4. bis 12. Tag: 120 °C, dann 110 °C, bzw. 100 °C (zunehmend geringere Steigung).

Durch die Anwendung höherer Temperaturen bei der Hydrothermal-Behandlung wird der Porenradius offensichtlich vergrößert (auch Abbildung 3.3-5). Bei hohen Temperaturen (über 120 °C, **MS-72**) besteht aber die Gefahr, daß sich lamellare Phasen bilden (Abbildung 3.3-6). Ferner kann sich Mikroporosität ausbilden, was jedoch durch Arbeiten bei sehr niedrigen pH-Werten (unter 8, lange Rührzeit, Pufferzusätze) unterdrückt werden kann. Verglichen wurde ein Material, welches nur 15 min gerührt wurde, wobei ein pH-Wert von 10 bei der Postsynthese resultierte, mit einem Material, das durch langes Rühren und Waschen mit einer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung auf pH = 7 gebracht wurde. Dazwischen liegt Material **MS-73**, bei dem während der Postsynthese ein pH-Wert von etwa 8.5 vorlag (90 min Rühren). Die Resultate sind in Tabelle 3.3-5 zusammengefaßt. Bei hohem pH-Wert bildet sich die lamellare Phase. Bei pH 8.5 erhält man eine Porenaufweitung unter Verlust von Oberfläche und Porenvolumen. Ein niedrigerer pH-Wert von 7 ergibt ein Material mit relativ hoher Oberfläche und wenig Mikroporosität, die Porenaufweitung ist allerdings weniger ausgeprägt. Diese Ergebnisse entsprechen dem Modell, welches in Kapitel 1.1.7 vorgestellt wurde (Abbildung 1.1-11). Wird ein mit  $\text{C}_{16-12-16}$  hergestelltes Material bei 130 °C und pH = 6 behandelt, so resultiert ebenfalls ein Material mit großen Poren (3.4 nm) und geringem Mikroporen-Anteil, wofür der niedrige pH-Wert verantwortlich gemacht werden kann.

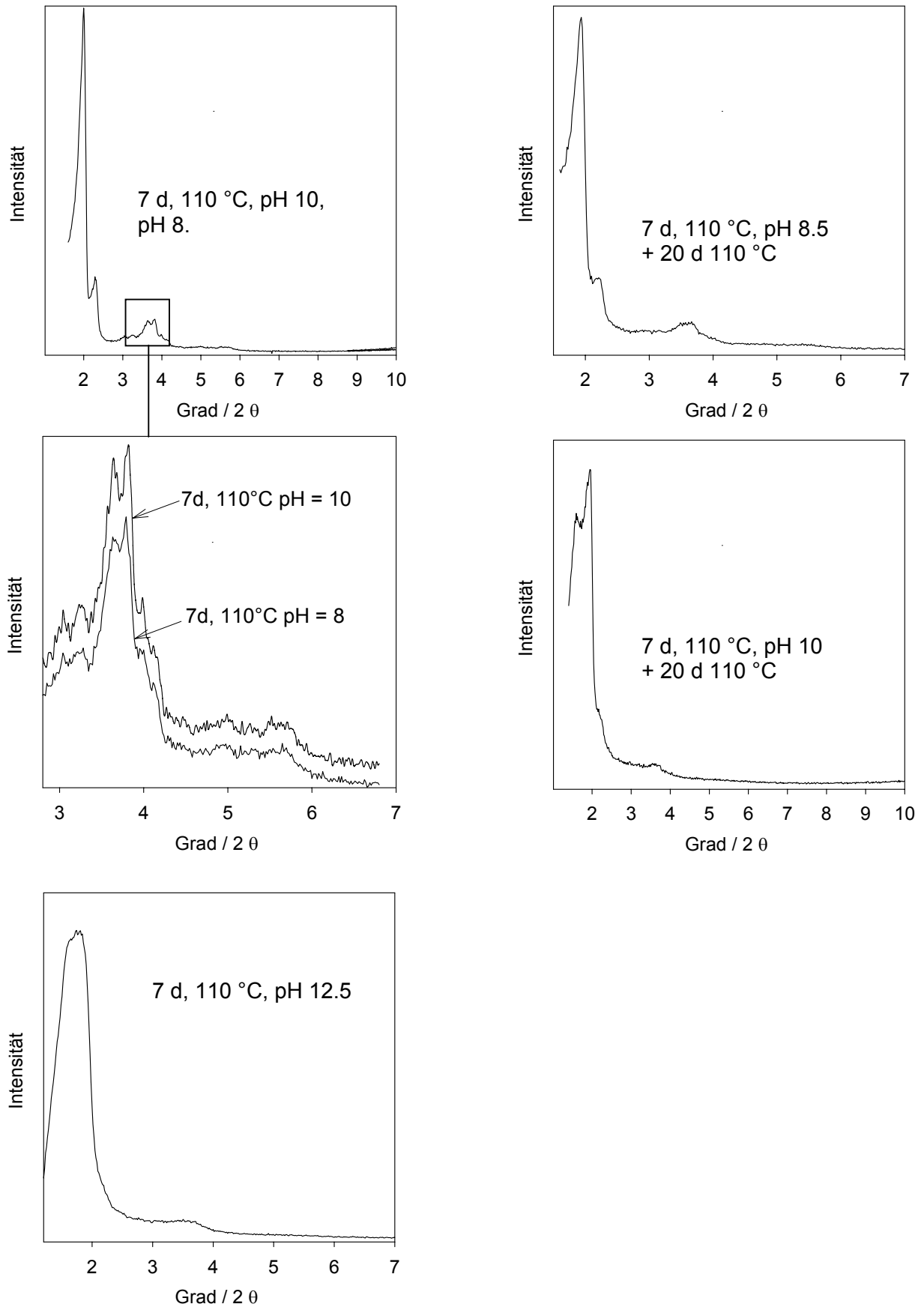


**Abb. 3.3-6** Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Material **MS-72** offenbart lamellare Phasen-Anteile (Pfeile), wobei der 220-Reflex der kubischen und der 100-Reflex der lamellaren Phasen fast zur Deckung kommen.

**Tab. 3.3-5** Einfluß des pH-Wertes bei Hydrothermalsynthesen bei 130 °C.

| Material     | Rührzeit<br>/ min | Hydrothermalzeit<br>(T/pH/Zeit) | Eigenschaften                                  |  |                                |                                |      |
|--------------|-------------------|---------------------------------|--|--|--------------------------------|--------------------------------|------|
|              |                   |                                 | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{p}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{p,Des}} / \text{nm}$ | $d_{\text{p,Ads}} / \text{nm}$ | $M$  |
| <b>MS-77</b> | 15                | (130/10/3d)                     | 100 % lamellar nach 3 d                        |  |                                |                                |      |
| <b>MS-73</b> | 90                | (130/8.5/6d)                    | 750  | 0.74                                       | 3.8                            | 4.1                            | 0.26 |
| <b>MS-78</b> | 90                | (130/7/5d)                      | 940  | 1.04                                       | 3.4                            | 3.6                            | 0.33 |

Eine weitere Studie kommt zum Schluß, daß bei Anfangs-pH-Werten um 10 und bei 110°C kürzere hydrothermale Behandlungen am günstigsten sind, bei längeren Alterungsprozeduren nimmt die Qualität wieder deutlich ab (Abbildung 3.3-7). Liegt der Anfangs-pH-Wert niedriger, so nimmt die Qualität auch nach sehr langer Zeit nur wenig ab. Bei Direktsynthese und 110°C resultierte ein recht ungeordnetes Material, was – verglichen mit **MS-76** – nicht ganz konsistent erscheint. Trotz allem zeigen diese Experimente, daß zu lange hydrothermale Behandlung, vor allem bei erhöhten Temperaturen, zu einer Verminderung der Qualität führen kann. Niedrige pH-Werte wirken dem entgegen.



**Abb. 3.3-7** Synthesen bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten (uncalciniert). Für Synthesen, bei denen lange hohe Temperaturen angewendet werden, empfehlen sich möglichst niedrige pH-Werte.



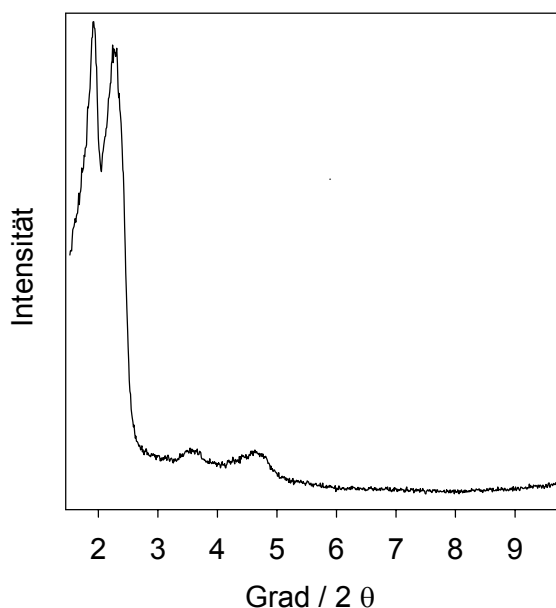
*Gemischte Tenside*

In folgenden Experimenten wurden Gemini-Tenside mit divalenten oder Alkyltrimethylammonium-Tensiden gemischt (Tabelle 3.3-6). Hier wurde eine starke Neigung zur Bildung von lamellaren Phasen beobachtet, Material **MS-81** zeigt klar das gleichzeitige Auftreten von kubischer und lamellarer Phase.

**Tab. 3.3-6** Tensidmischungen für MCM-48 Synthesen

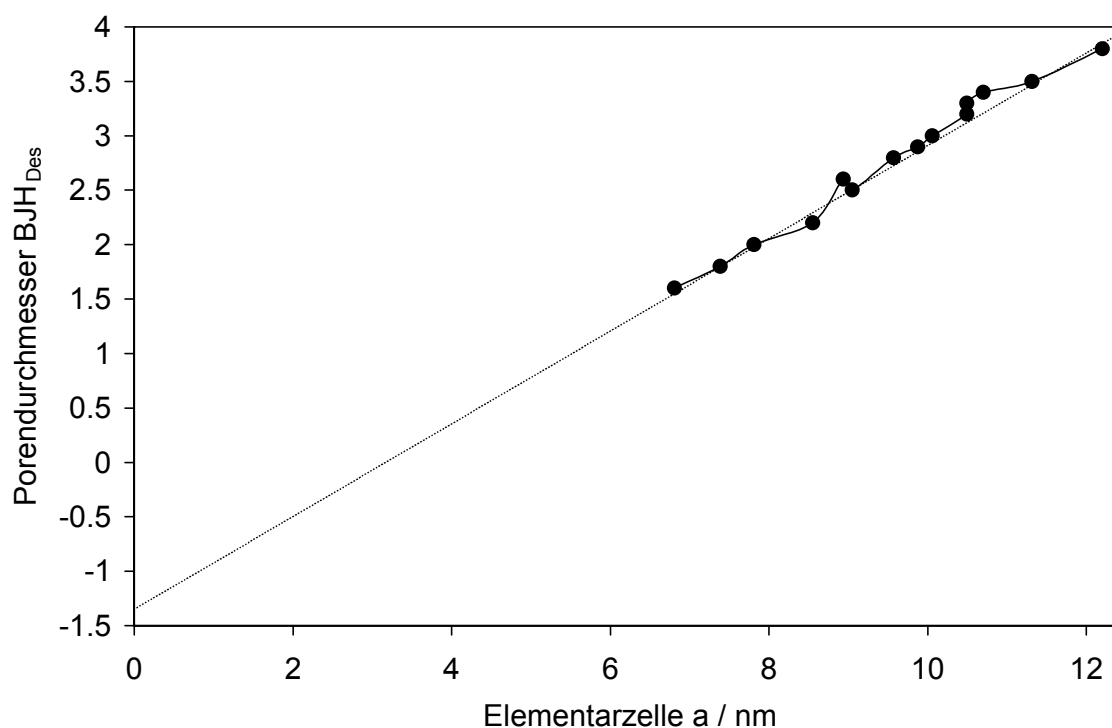
| Material     | Tenside  | Hydrothermalzeit<br>(T/pH/Zeit) <sup>a</sup> | Eigenschaften                                      |  |                            |                            |                            |
|--------------|--|--|--|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|              |  |  | $a_{s, \text{BET}}$<br>/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}}$ /<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P,Des}}$<br>/ nm | $d_{\text{P,Ads}}$<br>/ nm | $M$                        |
| <b>MS-79</b> | 0.037 C <sub>22-12-22</sub> :<br>0.016 C <sub>22-3-1</sub> | ohne   |  |  |                            |                            | lamellar                   |
| <b>MS-80</b> | 0.018 C <sub>18</sub> :<br>0.025 C <sub>22-12-22</sub>     | 110/10/5 + 125/7d                            | 900  | 1.01   | 3.5                        | 3.7                        | 0.32                       |
| <b>MS-81</b> | 0.02 C <sub>22</sub> :<br>0.02 C <sub>22-12-22</sub>       | 110/11/5d +<br>100/7d                        |  |  |                            |                            | lamellar/MCM-48 Mischphase |
| <b>MS-82</b> | 0.02 C <sub>22</sub> :<br>0.02 C <sub>22-12-22</sub>       | 110/10/5d                                    |  |  |                            |                            | lamellar                   |

<sup>a</sup> Temperatur/ pH-Wert/Zeit oder (Zweite Postsynthese) Temperatur/Zeit.

**Abb. 3.3-8** Bei **MS-81** ist das Auftreten einer MCM-48- / MCM-50-Mischphase zu erkennen.

## 3.3.4 Bestimmung des wirklichen Porendurchmessers von MCM-48

Die Bestimmung der Porositätsdaten über die BJH-Methode ist umstritten. Hier soll mittels einer Korrelation von Physisorptionsdaten und Röntgen-Pulverdaten ein möglicher systematischer Fehlers des nach der BJH-Methode abgeleiteten Porendurchmessers ermittelt werden. In dieser Arbeit konnte der Bereich von Porendurchmessern bereits publizierter MCM-48-Materialien erweitert werden und erstreckt sich nun von etwa 1.6 nm bis 3.8 nm ( $BJH_{Des}$ ). Für diesen Bereich soll nun die durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie erhaltene Länge der Elementarzelle gegen den Porendurchmesser ( $BJH_{Des}$ ) des jeweiligen MCM-48-Materials korreliert werden (Abbildung 3.3-9).



**Abb. 3.3-9** Die Korrelation des BJH-Porendurchmessers gegen die Abmessung der Elementarzelle  $a$  ergibt einen linearen Zusammenhang.

Die Korrelation dieser Messdaten zeigt einen eindeutig linearen Zusammenhang. Es ergibt sich ein  $y$ -Achsenabschnitt mit dem Wert  $d_p = -1.4$  nm. Dadurch zeigt sich, daß der wirkliche Porendurchmesser von MCM-48 um ca. 1.4 nm größer ist als der nach der  $BJH_{Des}$ -Methode abgeleitete Wert, was sich erstaunlich gut mit kürzlich veröffentlichten theoretischen Daten deckt [17]. Der „kleinste“ MCM-48 dieser Arbeit hat daher einen wirklichen Porendurchmesser von ca. 3.0 nm, der „größte“ besitzt etwa 5.2 nm große Poren.

#### **3.4. SBA-1, SBA-2 und SBA-15**

Die SBA-1- und SBA-2-Materialien wurden von der Gruppe um G. D. Stucky erstmals 1995 veröffentlicht [1-3]. Sie sollen dreidimensional verzweigte, globular aufgebaute Porensysteme mit Käfigen aufweisen. Für SBA-1 werden Tenside mit großen Kopfgruppen benutzt (z.B. Octadecyltriethylammonium), die Synthesen wurden im Säuren durchgeführt. SBA-2 soll sowohl im Basischen als auch im Säuren hergestellt werden können, auch hier werden kugelförmige Micellen als „Baueinheit“ vermutet. SBA-15 wird mit  $\text{EO}_x\text{PO}_x\text{EO}_x$ -Blockpolymeren im Säuren hergestellt [4-6]. Dieses Material, 1998 entdeckt, avancierte schnell zum favorisierten mesoporösen Träger aufgrund der sehr großen und in ihrer Größe synthetisch leicht beeinflussbaren Poren sowie der recht hohen hydrothermalen Beständigkeit. Allerdings besteht die Oberfläche nur zu 30 % bis 50 % aus diesen Mesoporen, die restliche Oberfläche wird durch eine sekundäre Porosität verursacht (siehe Kapitel 3.1). Kürzlich wurde ein weiteres attraktives Trägersystem publiziert, die MCF-Materialien [7], die wie die MSU-Materialien [8,9] eine außergewöhnlich hohe hydrothermale Beständigkeit aufweisen sollen. Da SBA-15 und wohl noch viel mehr die MCF-Materialien den größten Teil der spezifischen Oberfläche in einem ungeordneten, sekundären Porensystem haben, stellt sich die Frage, was bezüglich der Porosität der wirkliche qualitative Unterschied zu herkömmlichen Silica-Materialien ist.

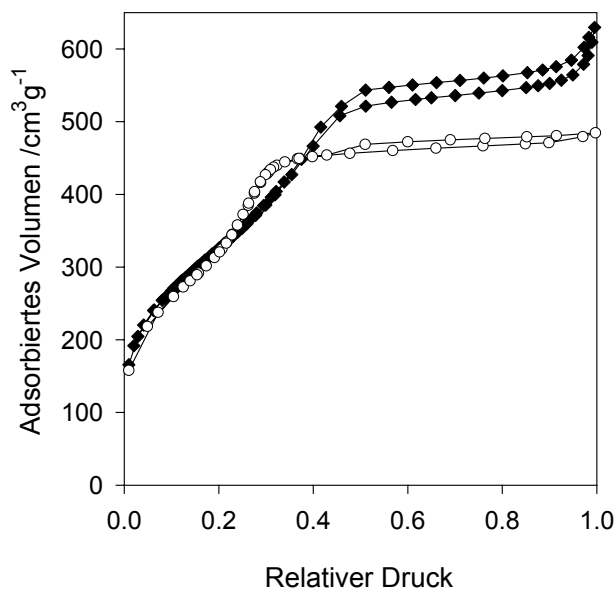
##### **3.4.1 SBA-1**

Hier führte die Anwendung der Synthesevorschriften von Kim et al. [3] umgehend zu den gewünschten Ergebnissen (Abbildung 3.4-2). Der Einsatz langkettiger Tenside wie  $\text{C}_{22}\text{TEA}$  führte zu ungeordneten Materialien, die nach dem Erscheinungsbild der Isothermen und den Porositätsdaten für SBA-1 gehalten werden können. Der röntgenographische Beweis jedoch muß hier aufgrund der geringen Ordnung ausbleiben. Hinweis auf das Vorliegen von SBA-1 ist die hohe spezifische Oberfläche von ca.  $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Ungeordnete MCM-41-Materialien haben allgemein wesentlich niedrigere Oberflächen. Für SBA-1 ist die Porengröße daher nach wie vor auf ca. 2.3 nm begrenzt, da die Versuche, geordnete, großporige SBA-1-Materialien herzustellen, bislang scheiterten. Auf weitere Arbeiten zu (großporigem) SBA-1, die im Rahmen des „Anorganisch-Chemischen Praktikums für Fortgeschrittene“ durchgeführt wurden, sei verwiesen [10].

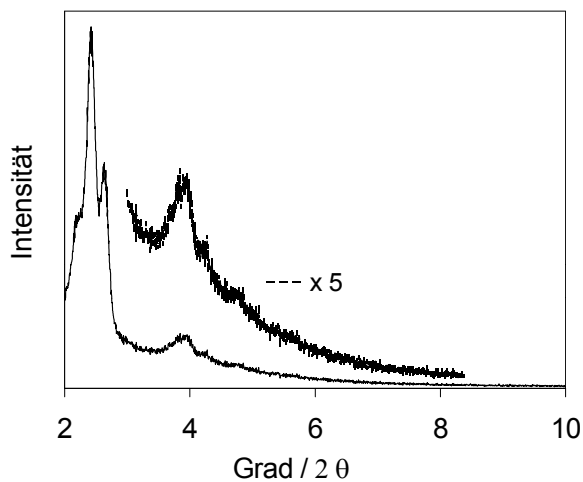
**Tab. 3.4-1** SBA-1 Synthesen

| Material     | Äq. Tensid               | Synthesebedingung<br>Hydrothermalzeit | Eigenschaften                                  |                                   |                                 |      |
|--------------|--------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------|------|
|              |                          |                                       | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{p, \text{Des}} / \text{nm}$ | $M$  |
| <b>MS-83</b> | 0.20 C <sub>18</sub> TEA | sauer [3]                             | 1220   | 0.72                              | 2.3                             | 0.26 |
| <b>MS-42</b> | 0.13 C <sub>22</sub> TEA | basisch, 5 d Post                     | 1210   | 0.90                              | ca. 3 <sup>a</sup>              | -    |
| <b>MS-84</b> | 0.18 C <sub>22</sub> TEA | sauer [3]                             | 1070   | 0.76                              | ca. 3 <sup>a</sup>              | -    |

<sup>a</sup> sehr breite Porendurchmesserverteilung.



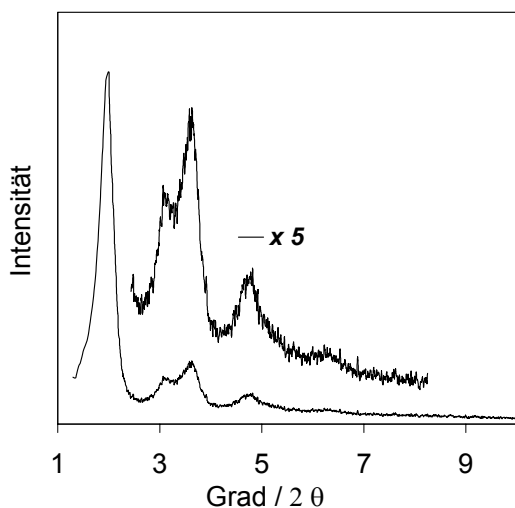
**Abb. 3.4-1** SBA-1, nach Kim et al. [3] im Sauren hergestellt (**MS-83**, unten) und vermutlich wenig geordnetes SBA-1, im Basischen hergestellt (**MS-42**, oben).



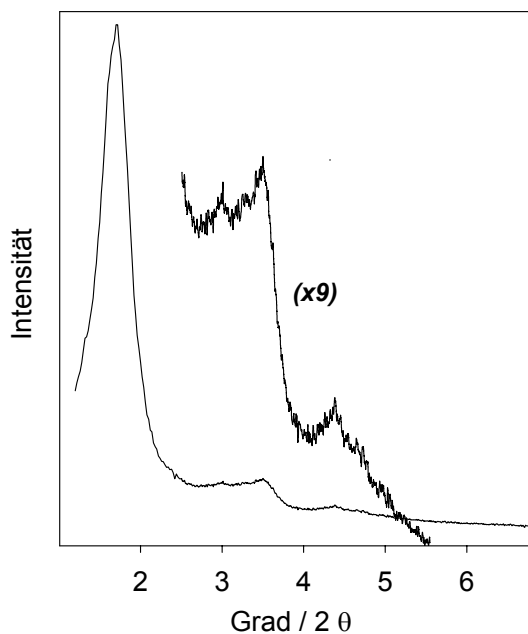
**Abb. 3.4-2** Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **MS-83**.

## 3.4.2 SBA-2

SBA-2 Synthesen werden mit divalenten Tensiden wie  $C_xH_{2x+1}NMe_2(CH_2)_yNMe_3^{2+}$  mit  $x = 16 - 22$  und  $y = 3 - 6$  durchgeführt [1,2]. Obwohl von den Erstautoren keine detaillierten Synthesevorschriften veröffentlicht wurden, gelingt die Herstellung von SBA-2 aus  $C_{18-3-1}$  nach nur 4 h Rühren und ohne weitere Hydrothermalbehandlung recht problemlos [11]. Bei diesem Material soll auch der Porendurchmesser besser einstellbar sein als bei SBA-1.



**Abb. 3.4-3** Röntgen-Pulverdiffraktogramm von SBA-2, Material **MS-85**. Das Material besitzt ca.  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  Oberfläche und einen Porenradius von 2.7 nm.



**Abb. 3.4-4** Röntgen-Pulverdiffraktogramm von SBA-2 **MS-86**. Dieses Material wurde mit mehrfach positiv geladenen Tensiden  $C_{18}H_{37}N[(CH_2)_3NMe_3]_3^{4+}$  hergestellt und besitzt eine Oberfläche von ca.  $1020 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$  und 3.1 nm große Poren.

Neben den divalenten Tensiden wurden hier erstmalig auch mehrvalente Tenside zur Synthese von mesoporösen Materialien eingesetzt. Diese ergaben wahrscheinlich SBA-2 [1,2]. Die Abbildungen 3.4-3 und 3.4-4 zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Materialien **MS-85** und **MS-86**.

### 3.4.3 SBA-15

Die Herstellung von SBA-15 wurde erstmals 1998 beschrieben [4-6]. Die Materialien wurden im Säuren (z.B. 2 M HCl) mit  $\text{EO}_x\text{PO}_x\text{EO}_x$ - als Strukturdirigenten eingesetzt. Anders als bei den schon oben erwähnten MSU-n Materialien, die in einem wesentlich höheren pH-Bereich hergestellt werden [8,9] und deren Bildung über nicht-ionische Wechselwirkung verläuft, spielen hier - wie bei den Synthesen von MCM-n oder SBA-1, SBA-2 - ionische Wechselwirkungen die entscheidende Rolle. Die Polyethylenoxid-Baueinheiten bilden den wasserlöslichen Teils der Micelle, wobei durch Protonierung der Etherfunktion zu Oxonium-Ionen die Grundlage einer ionischen Wechselwirkung gelegt wird. Die Polypropylenoxid-Einheit bilden hierbei den hydrophoben Teil der Micelle. Die ebenfalls positiv geladenen Silicateinheiten treten mit den Oxonium-Funktionen der Micelle in eine attraktive Wechselwirkung, die über negative (z.B. Cl<sup>-</sup>) Ionen vermittelt wird (Abbildung 1.1-9).

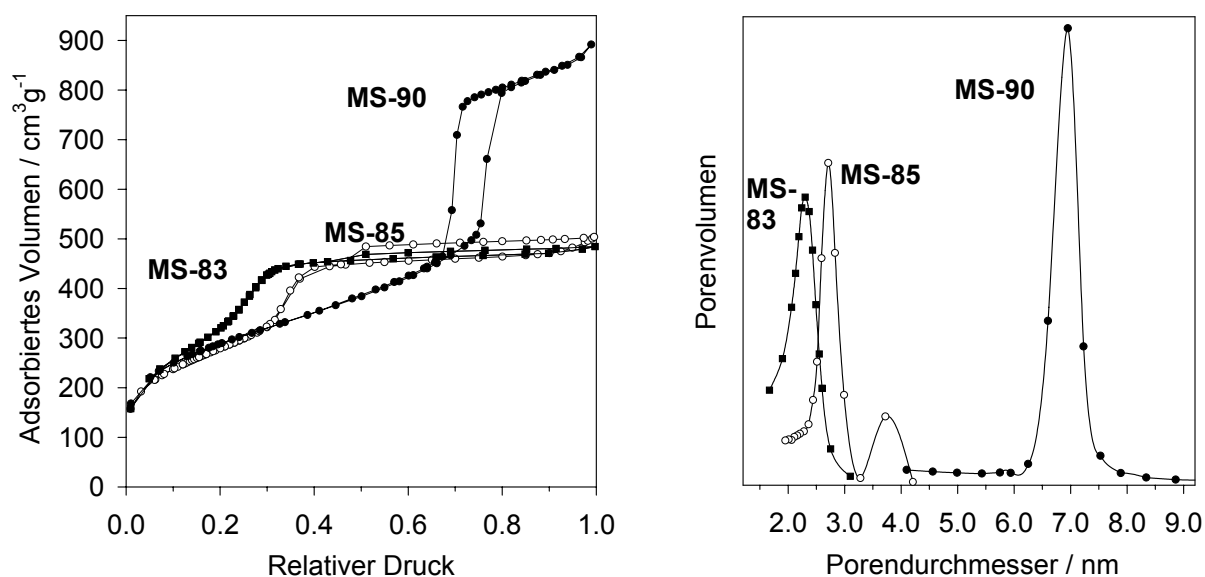
Die Synthese der Materialien erfolgte allgemein gemäß den vorhandenen Literaturvorschriften. Als Tensid wurde das Polymer  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  verwendet.

**Tab. 3.4-2** SBA-15 Synthesen

| Material     | Synthesebedingungen <sup>a</sup>    | Eigenschaften                                 |   |                                |       |
|--------------|-------------------------------------|---|---|--------------------------------|-------|
|              |                                     | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P,Des}} / \text{nm}$ | $M$   |
| <b>MS-87</b> | 20 h 35 °C, 90 °C 1d                | 890   | 1.24                                      | 6.8                            | 0.205 |
| <b>MS-88</b> | 20 h 70 °C                          | 830   |   | bimodal                        |       |
| <b>MS-89</b> | 20 h 35 °C <sup>b</sup> , 100 °C 1d | 750   | 0.89                                      | 5.3                            | 0.22  |
| <b>MS-90</b> | 20 h 40 °C, 75 °C <sup>c</sup> 4d   | 1020  | 1.23                                      | 7.0                            | 0.17  |
| <b>MS-91</b> | 20 h 45 °C, 90 °C 1d                | 900   | 1.00                                      | 6.5                            | 0.17  |

<sup>a</sup> Rühren, Hydrothermalbehandlung. <sup>b</sup> Temperatur zwischendurch < 30 °C. <sup>c</sup> Unter Rühren.

Bei all diesen SBA-15 Materialien fällt der extrem niedrige  $M$ -Wert auf. Die Ursache liegt darin begründet, daß neben der primären, hier dargestellten Porosität noch eine sekundäre Porosität existiert, die ca. 30 bis 50 % der gesamten inneren Oberfläche ausmacht. Diese Poren sind kleiner und haben wohl eine sehr breite Durchmesserverteilung. Ein weiterer Hinweis findet sich darin, daß die BET-Oberfläche für die sehr dicken Porenwände (ca. 3 - 6 nm) viel zu groß ist [3-6]. Weitere Diskussion hierzu befinden sich in Kapitel 3.1.



**Abb. 3.4-5** Isothermen und Porendurchmesserverteilung eines SBA-1, SBA-2 und SBA-15 Materials.

Wie auch schon in den Originalarbeiten angedeutet, führen höhere Temperaturen oder längere Alterungszeiten zu größeren Poren und zu einer höheren Oberfläche. Entsprechende Ergebnisse konnten in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Temperaturen von 35 °C bis ca. 50 °C während der ersten Synthesephase lieferten gute Materialien, während eine Temperatur von 70 °C zu einer ungeordneteren Porenstruktur führte.





# 4

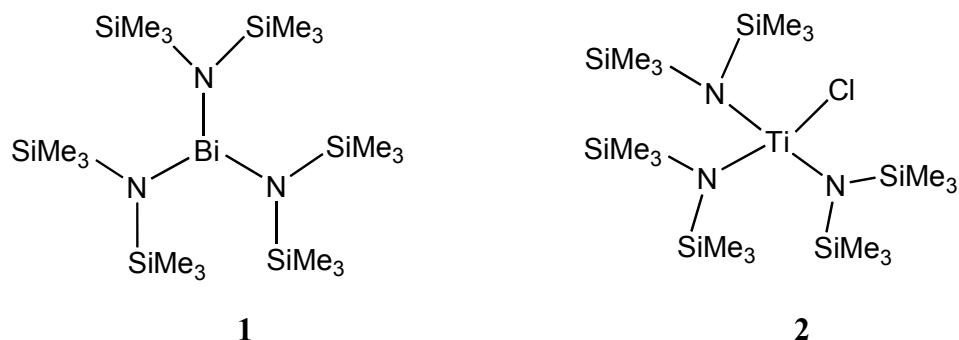
## **Synthese Metallorganischer Precursoren**

## 4 Synthese Metallorganischer Precursoren

### 4.1 Metallsilylamide

#### 4.1.1 Bis(trimethylsilyl)amide von Titan und Bismut

Hier wurde auf bereits bekannte Synthesen der Bismut-Verbindung **1** und von  $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Cl}$  zurückgegriffen [2]. Die Synthese von  $\text{Bi}(\text{btsa})_3$  (btsa = bistrimethylsilylamid / amin) ergab einen schwach gelblichen Feststoff mit akzeptabler Reinheit, wohingegen die Titanverbindung im Widerspruch zu Literaturangaben als Öl anfiel (Abbildung 4.1-1). Dieses Öl konnte zwar durch Sublimation in einen Feststoff überführt werden, dieser konnte jedoch nicht umkristallisiert werden. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigte nach der Sublimation einen recht hohen Grad an Verunreinigung an.



**Abb. 4.1-1** Bismut-Tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1** und Titan-Tris[bis(trimethylsilyl)amid]-Chlorid **2**.

#### 4.1.2 Bisdimethylsilylamid-Komplexe

Während Bis(trimethylsilyl)amide von den meisten Elementen bekannt sind [3], wurden Bis(dimethylsilyl)amid (bdsa)-Komplexe bisher nur von redoxstabilen Oxidationsstufen einiger recht elektropositiver Metalle beschrieben. Dazu zählen die Alkalimetalle [4], die seltenen Erden [5], Zirkonium [6], Aluminium und Zink [7].

Hier lag das Interesse zunächst auf der Herstellung von bdsa-Komplexen von Titan(IV). Die Gegenwart einer SiH-Gruppe erlaubt hier einen IR-spektroskopischen Zugang zur Beobachtung von Oberflächenreaktionen. Allerdings ergaben die synthetischen Ansätze zu Titan-Komplexen über Salzmetathese schwarze, viskose Öle, die keine sinnvolle

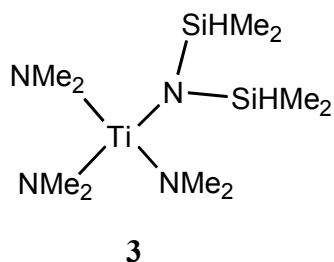
Charakterisierung ermöglichen. Da die Hydrolyse dieses Produkt sofort zu farblosen Folgeprodukten führte (manchmal über eine zwischenzeitliche Blaufärbung), kann geschlossen werden, daß diese Substanz Titan (II) enthielt.

**Tab. 4.1-1** „Herstellungsversuche“ von bdsa-Komplexen mittels Salzmetathese

| Ansatz   | Lösungsmittel    | Beobachtung  |
|--|------------------|--|
| <b>A</b> $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ thf} + 4 \text{ Libdsa}$                          | Hexan            | Schwarzfärbung                                       |
| <b>B</b> $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ thf} + 4 \text{ Libdsa}$                          | THF              |  |
| <b>C</b> $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ thf}$ 1. + 2 Libdsa,<br>2. + 2 LiNMe <sub>2</sub> | 10 Hexan / 1 THF | 1. gelbe Lösung<br>2. Schwarzfärbung, Gasentwicklung |
| <b>D</b> $\text{BiCl}_3 + 3 \text{ Libdsa}$  | Hexan            | Elementares Bismut                                   |
| <b>E</b> $\text{BiCl}_3 + 3 \text{ Libdsa}$  | THF              |  |

Tabelle 4.1-1 zeigt einige Ansätze zu Titan- und Bismut-bdsa-Komplexen die über Salzmetathese synthetisiert wurden. Im Falle von Bismut(III)chlorid wurde mit Lithium-Bis(dimethylsilyl)amid (Libdsa) eine Reduktion zu elementarem Bismut beobachtet. Offensichtlich ist die Reduktionskraft der NSiHMe<sub>2</sub>-Einheit zu groß. Wahrscheinlich ergab Syntheseweg C als Zwischenprodukt  $\text{Ti}(\text{bdsa})_x\text{Cl}_y$ . Dieses wurde allerdings nicht isoliert und die weitere Umsetzung mit LiNMe<sub>2</sub> ergab unter heftiger Gasentwicklung eine schwarze Substanz.

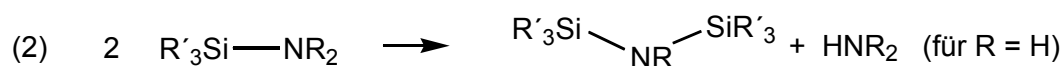
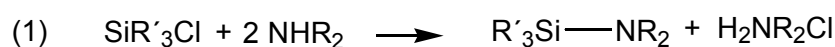
Daher wurde nun der Versuch unternommen, den bdsa-Liganden über einen Ligandenaustausch einzuführen, da Hbdsa ( $\text{pK}_s = 23$ ) deutlich acider ist als Hbtsa ( $\text{pK}_s = 26$ ) oder gar HNMe<sub>2</sub> ( $\text{pK}_s = 35$ ). Die Umsetzung von  $\text{Bi}(\text{btsa})_3$  mit Hbdsa ergab jedoch unabhängig vom Lösungsmittel wieder einen schwarzen Niederschlag von elementarem Bismut. Auch das Produkt der Reaktion von Hbdsa mit  $\text{Ti}(\text{IV})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Cl}$  zersetzte sich während des Entfernens des Lösungsmittels. Erfolgreich war hingegen der Ligandenaustausch von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  mit Hbdsa. Hierbei wurde nach NMR genau ein Hbdsa-Ligand pro Ti-Atom ausgetauscht. Die orange gefärbte Verbindung zersetzt sich jedoch manchmal und verfärbt sich olivgrün. Möglicherweise verursachen Verunreinigungen eine langsame Zersetzung der Substanz. Wurde die Verbindung zweimal sublimiert, konnte sie wochenlang bei  $-35^\circ \text{C}$  gelagert werden. Die Verbindung ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum völlig rein, allerdings weicht der Kohlenstoffanteil bei der Elementaranalyse um etwa 2 % (absolut) nach unten ab. Kristalle wurden bislang nicht erhalten (Abbildung 4.1-2).



**Abb. 4.1-2** Tris(dimethylamido)[bis(dimethylsilyl)amido]-Titan **3**.

## 4.2 Silazane

Reagieren Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine mit Monohalogenasilanen, so entstehen bei gleichzeitiger Bildung der Ammoniumhalogenide die entsprechenden Monosilazane. Wird die Reaktion mit Ammoniak durchgeführt, so können diese Monosilazane prinzipiell unter Abspaltung von Ammoniak zu Disilazanen kondensieren (Schema 4.2-1) [8]. Für sterisch wenig anspruchsvolle Silane wie  $\text{XSiH}_3$  oder  $\text{XSiH}_2\text{Me}$  verläuft die Kondensation sogar zu Trisilazanen (Tabelle 4.2-1, [9]). In Abhängigkeit der Substituenten am Siliciumatom kann diese Kondensation aber kinetisch gehemmt sein [10]. Im Falle von höher substituierten Silanen kann die Reaktion zu Trisilazanen jedoch erfolgen, wenn das Halogensilan mit dem Lithiumsalz des Disilazans umgesetzt wird [8]. Die Umsetzung eines Lithium-Dialkylamids mit einem Chlorsilan führt entsprechend zu Monosilazanen (Schema 4.2-2).



**Schema 4.2-1** Reaktion von Aminen mit Chlorsilanen. Für mäßig substituierte Silane ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) und  $\text{R} = \text{H}$  kondensiert das Monosilazan zum entsprechenden Disilazan.



**Schema 4.2-2** Reaktion eines Lithiumamid mit einem Chlorsilan.

Bei der Umsetzung von Silanen mit zwei oder mehr Halogensubstituenten mit Ammoniak bzw. Aminen wird das Produkt maßgeblich von den Substituenten am Stickstoff- oder Siliciumatom bestimmt. Ammoniak reagiert mit  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  zu polymeren Produkten [11], mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  dagegen zu einem Gemisch aus cyclischem Tri- und Tetrameren [12] und mit  $n\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  selektiv zum Trimer [13,14].  $(\text{tert.-Bu})_2\text{SiCl}_2$  reagiert mit  $\text{NH}_3$  jedoch nur noch zum Diamin  $(\text{tert.-Bu})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  [13].

Wird statt  $\text{NH}_3$  ein Alkyl-substituiertes Amin mit geringem oder mittlerem sterischen Anspruch wie  $\text{NH}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ ) verwendet, so entstehen mit Di-, Tri- und Tetrahalogensilanen ausschließlich primäre Silylamine; die Halogenatome können durch „stöchiometrische Kontrolle“ sukzessive gegen das Ammoniakderivat ausgetauscht werden [15-18]. Sind die Amine allerdings sterisch anspruchsvoller, so können nicht mehr alle Halogenatome ersetzt werden [17]. Tabelle 4.2-1 zeigt einige repräsentative Umsetzungen von Chlorsilanen mit Ammoniak bzw. Aminen [9-20]. Die Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{SiCl}_4$  ergibt ein polymeres Silazan, das durch Pyrolyse zu  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  überführt werden kann [19,20].

**Tab.4.2-1** Reaktion von Chlorsilanen mit Ammoniakderivaten

| Halogensilan  | Ammoniak / Amin  | Hauptprodukt   |
|---|--|--|
| $\text{H}_3\text{SiCl}$   | $\text{NH}_3$  | $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  |
| $\text{Me}_3\text{SiCl}$  | $\text{NH}_3$  | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  |
| $\text{Et}_3\text{SiCl}$  | $\text{NH}_3$  | $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NH}_2 + (\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NH}$  |
| $\text{H}_2\text{SiCl}_2$   | $\text{NH}_3$  | Polymeres $(\text{H}_2\text{SiNH})_x$  |
| $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  | $\text{NH}_3$  | $(\text{Me}_2\text{SiNH})_{3,4}$   |
| $n\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$  | $\text{NH}_3$  | $(n\text{-Bu}_2\text{SiNH})_3$   |
| $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  | $\text{NH}_3$  | $(\text{Ph}_2\text{SiNH})_3$   |
| $\text{tert.-Bu}_2\text{SiCl}_2$  | $\text{NH}_3$  | $\text{tert.-Bu}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  |
| $\text{R}_2\text{SiCl}_2$ ,<br>$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ | $\text{NH}_2\text{R}'$<br>$\text{R}' = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Hx}, \text{Bz}$ | $\text{R}_2\text{Si}(\text{NHR}')_2$   |
| $\text{PrSiCl}_3$   | $\text{NH}_2\text{Me}, \text{NHMe}_2, \text{NH}_2\text{Et}, \text{NH}_2\text{Pr}$  | $\text{PrSi}(\text{NR}_2)_3$ , $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$<br>$\text{PrSi}(\text{NHR})_3$ , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ |
| $\text{PrSiCl}_3$   | $\text{NHEt}_2$  | $\text{PrSiCl}_{3-x}(\text{NEt}_2)_x$ , $x = 1,2$  |
| $\text{SiCl}_4$   | $\text{NH}_3$  | Polymer, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Pyrolyse)   |
| $\text{SiCl}_4$   | $\text{NH}_2\text{Me}, \text{NHMe}_2$  | $\text{SiCl}_x(\text{NR}_2)_{4-x}$   |

## 4.2.1 Monosilazane und Disilazane

Es wurden hier zwei verschiedene Wege zu Monosilazanen verfolgt. Zunächst wurden Lithium-Alkylamide mit Halogensilanen umgesetzt. Die Reaktion von Halogensilan mit zwei Äquivalenten eines sekundären Amins pro Halogenatom wurde ebenfalls untersucht.

Hierfür wurde (3-Cyanopropyl)dimethylchlorsilan mit zwei Äquivalenten Diethylamin umgesetzt. Das anfallende, voluminöse Hydrochlorid konnte leicht von der Lösung abgetrennt werden. Das erhaltene Monosilazan **4**, eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, wurde nach NMR mit hoher Reinheit erhalten, so daß auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wurde. Diese Methode ist für Dimethylamin als Reagenz genauso geeignet, da dieses jedoch bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, wurde hier die Verwendung von  $\text{LiNMe}_2$  gewählt. Nach Umsetzen von Dimethyl(1S,2S)-pinan-10-ylchlorsilan mit  $\text{LiNMe}_2$  erschien das Produkt **5** im NMR recht rein, erkenntlich an den typischen Signalen der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen. Trotzdem ist auch hier der Elementaranalysenwert für Kohlenstoff mehr als ein Prozent unter dem theoretischen Wert (Abbildung 4.2-3).

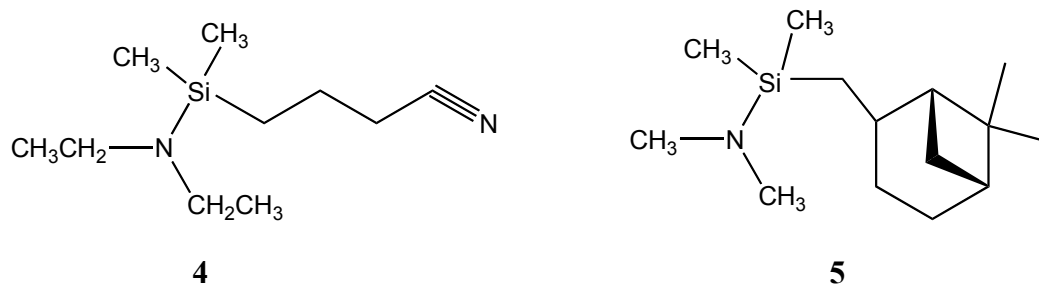
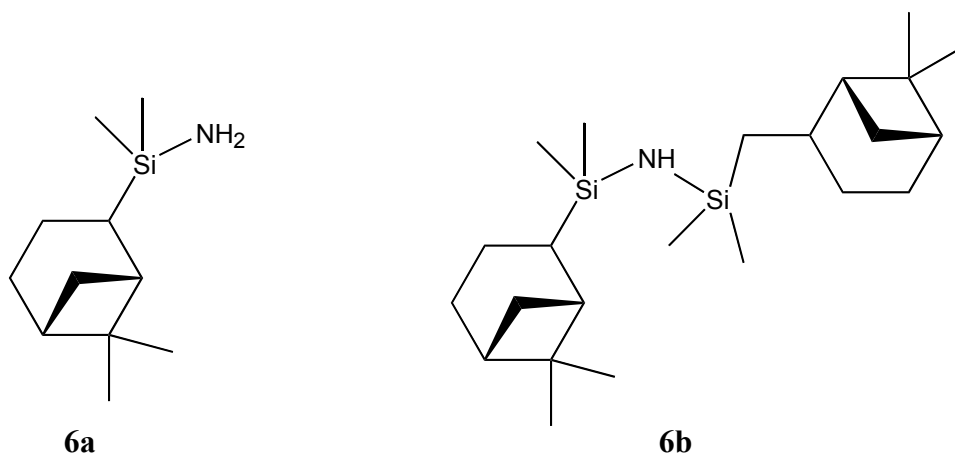


Abb. 4.2-3 Monosilylamine **4** und **5**.

Ferner wurde die Umsetzung von Chlorsilanen mit  $\text{NaNH}_2$  untersucht. Die hierfür verwendeten Chlorsilane waren Dimethyl(1S,2S)-pinan-10-ylchlorsilan und Trivinylchlorsilan. Die Produkte wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Im Falle des Pinanlderivats **6** zeigte das Spektrum zwei verschiedene Produkte, was vor allem an zwei unterschiedlichen Signalen der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen ersichtlich war. Vermutlich handelt es sich um ein Gemisch aus Mono- und Disilazan (**6a**, **6b**, Abbildung 4.2-4). Die Reaktion von  $\text{NaNH}_2$  mit  $\text{ClSi}(\text{Vin})_3$  lieferte hingegen laut NMR-Spektroskopie ein Produkt, allerdings konnte durch Elementaranalyse keine konkrete Verbindung identifiziert werden. Diese Syntheseroute empfiehlt sich wohl dann als ein Weg zu dieser Verbindungsklasse, wenn sterisch anspruchslosere Silyleinheiten verwendet werden.

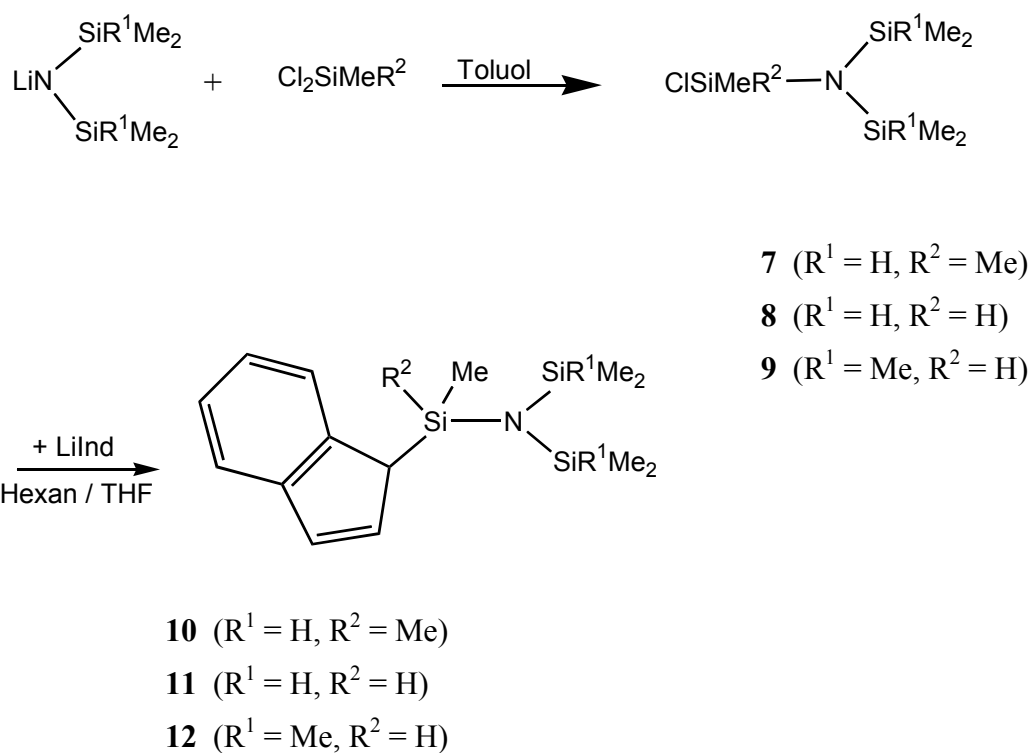


**Abb. 4.2-4** Tetramethyldi[(1S,2S)-pinan-10-yl]silazan **6a** und Dimethyl[(1S,2S)-pinan-10-yl]disilazan **6b**.

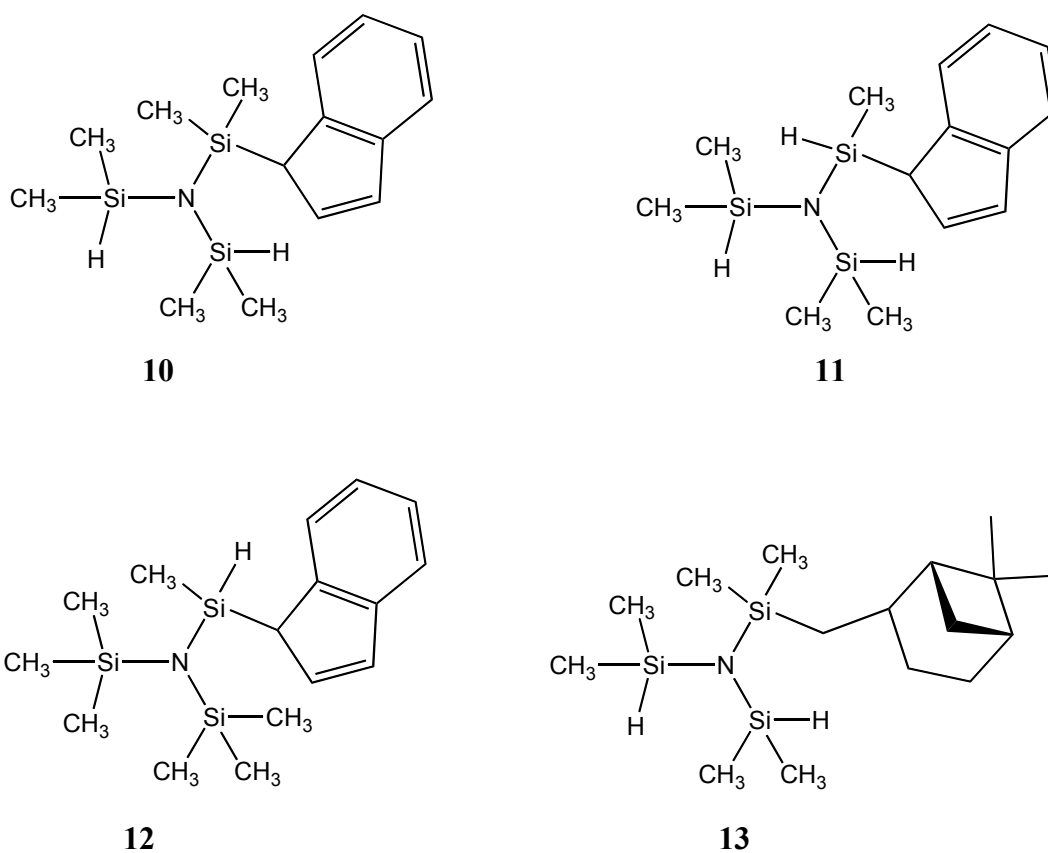
#### 4.2.2 Trisilazane

Wannagat beschrieb 1960 die Reaktion von lithiierten Disilazanen mit diversen Chlorsilazanen zu Trisilazanen (Trisilylaminen) [8]. So soll beispielsweise die Reaktion von Libtsa mit  $\text{SiCl}_x\text{R}_{4-x}$  ( $x = 1-3$ ) selektiv  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiCl}_{x-1}\text{R}_{4-x}$  ergeben. Dieses Produkt könnte dann eine wertvolle Vorstufe zu gemischten, funktionalisierten Trisilazanen darstellen, gerade auch deshalb, weil die Silylaminfunktion ( $\text{NSi}_3$ ) gegen sehr viele Reagenzien inert ist [21].

Die Synthese von Indenyl-funktionalisierten Trisilazanen ist im Reaktionsschema 4.2-5 schematisch gezeigt. Um beispielsweise Material **10** zu synthetisieren, wurde eine Lösung Libtsa zu einem leichten Überschuß an  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile, Abtrennen von  $\text{LiCl}$  und Destillation konnte das Produkt als farblose, aromatisch duftende Flüssigkeit in sehr guter Reinheit (GC, NMR) erhalten werden. Aber auch hier war der Kohlenstoffgehalt der Elementaranalyse um etwa 1 % (absolut) zu niedrig. Für die anschließende Funktionalisierung der  $\text{SiCl}$ -Funktion wurde zunächst Libtsa unter Hexan vorgelegt. Nach Zugabe des Chlorsilans (**7-9**) konnte die Reaktion einfach durch Zugabe von einigen Tropfen THF gestartet werden. Dabei wird der bemerkenswerte Umstand ausgenutzt, daß die Reaktion ohne THF selbst in siedendem Hexan praktisch nicht abläuft. Nach dieser Prozedur kann das Produkt ohne weitere Aufarbeitung in recht guter Reinheit und in hohen Ausbeuten als gelbliches Öl erhalten werden.



**Schema 4.2-5** Synthese von Indenyl-substituierten Trisilazanen.



**Abb. 4.2-6** Indenyl- und Pinanyl-substituierte Trisilazane.



Das Substitutionsmuster der Methylgruppen am Silicium wurde für die Indenyl-substituierten Trisilylamine variiert, um Reaktivitätsstudien über deren Silylierungsverhalten durchzuführen. Dazu wurde zunächst Kbtsa bzw. Libdsa mit Methyldichlorsilan umgesetzt. Im Falle des Indenyl(pentamethyl)trisilazans wurde auf eine vollständige Trennung des Lösungsmittels vom Zwischenprodukt verzichtet. In beiden Fällen wurde das Produkt als nahezu farblose Flüssigkeit erhalten. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchung sowie GCMS fielen beide Verbindungen sehr rein an.

Über eine einfache Salzmetathesereaktion können ferner funktionalisierte Chlorsilane mit deprotonierten Silylaminen umgesetzt werden. Beispielhaft wurde Norpinanyldimethyl-Chlorsilan mit Libdsa umgesetzt und isoliert. Auch hier fiel das Produkt in ausgezeichneter Reinheit an. Bei allen diesen Verbindungen war auffällig, daß die Verbindungen nach  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sehr rein waren. Speziell der Kohlenstoffgehalt der Elementaranalyse gab jedoch regelmäßig einen um ca. 1 % (absolut) zu geringen Wert wieder. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Trisilazane sind in Abbildung 4.2-6 zusammengestellt.



# 5

---

## **Funktionalisierung der Silicaoberfläche durch Silazan-Silylierung**

## 5 Funktionalisierung der Silicaoberfläche durch Silazan-Silylierung

### 5.1 Organische Modifizierungen von Oberflächen

#### 5.1.1 Allgemeine Methoden

Die Modifizierung von Oberflächen stellt einen wichtigen Schritt für die Anwendung oberflächenreicher Materialien dar. In diesem Kapitel wird zunächst die Einführung organischer Gruppen auf Silica-Oberflächen betrachtet, bevor dann in Kapitel 6 metallorganische und Metalloxid-Spezies auf Oberflächen behandelt werden.

Die Anwendung solcher organisch modifizierter Oberflächen ist vielfältig, beispielsweise in der Biochemie, der Chip-Technologie (Si-Oberflächen) und zur Modifizierung von Glasoberflächen [1-3]. Die Modifizierung der Oberfläche von Silicamaterialien soll vor allem die Hydrophobizität und Adsorptionseigenschaften des Materials beeinflussen, die unerwünschte Gegenwart von SiOH-Gruppen aufheben (Passivierung) oder bestimmte organische Funktionalitäten einführen. Arbeiten zu solchen Oberflächen-Modifikationen reichen zum Teil bis in die 50er Jahre zurück und wurden zunächst durch Reaktion der Oberfläche mit Alkoholen zu Oberflächen-Kieselsäureestern durchgeführt [4]. Bei der später durchgeführten Reaktion von Chlorsilanen mit Oberflächen werden hingegen Si-C Bindungen eingeführt. Diese sind aus kinetischen Gründen hydrolysestabiler als Alkoxysilan-Gruppen [5]. Die Reaktivität der Chlorsilane nimmt mit steigender Zahl an Chlorsubstituenten zu. Die Reaktion von Chlorsilanen mit Silica erwies sich als ein recht komplexer und unüberschaubarer Prozeß [6], so daß die Verwendung von Alkoxysilanen [7] oder noch besser Hexamethyldisilazan [8] vorzuziehen ist. Ältere Studien sagen aus, daß diese Organosilylspezies auf der Oberfläche zum Teil noch bei 400 - 500 °C an Luft stabil sein sollen [9].

Oberflächen-SiOH-Gruppen können ferner leicht in SiCl-Gruppen umgewandelt werden, indem Chlorierungsreagenzien wie  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , oder  $\text{PCl}_5$  verwendet werden [10,11]. Im Falle von  $\text{CCl}_4$  bildet sich intermediär z.B.  $\text{Si-O-CCl}_3$  (+ HCl), anschließend wird  $\text{COCl}_2$  eliminiert, andere Elementchloride bzw. Oxychloride reagieren analog. Die Einführung von Si-Cl Einheiten kann auch durch Reaktion mit  $\text{SiCl}_4$  erfolgen. Nach einer Arbeit von Petrucci et al. (1995) können diese Einheiten durch Reaktion mit  $\text{HNET}_2$  in Silylamid-Einheiten umgewandelt werden, welche dann mit funktionalisierten Alkoholen weiterreagieren. Gemäß dieser Route wurde eine Reihe von Metallkomplexen immobilisiert (Abbildung 5.1-1 [12]).

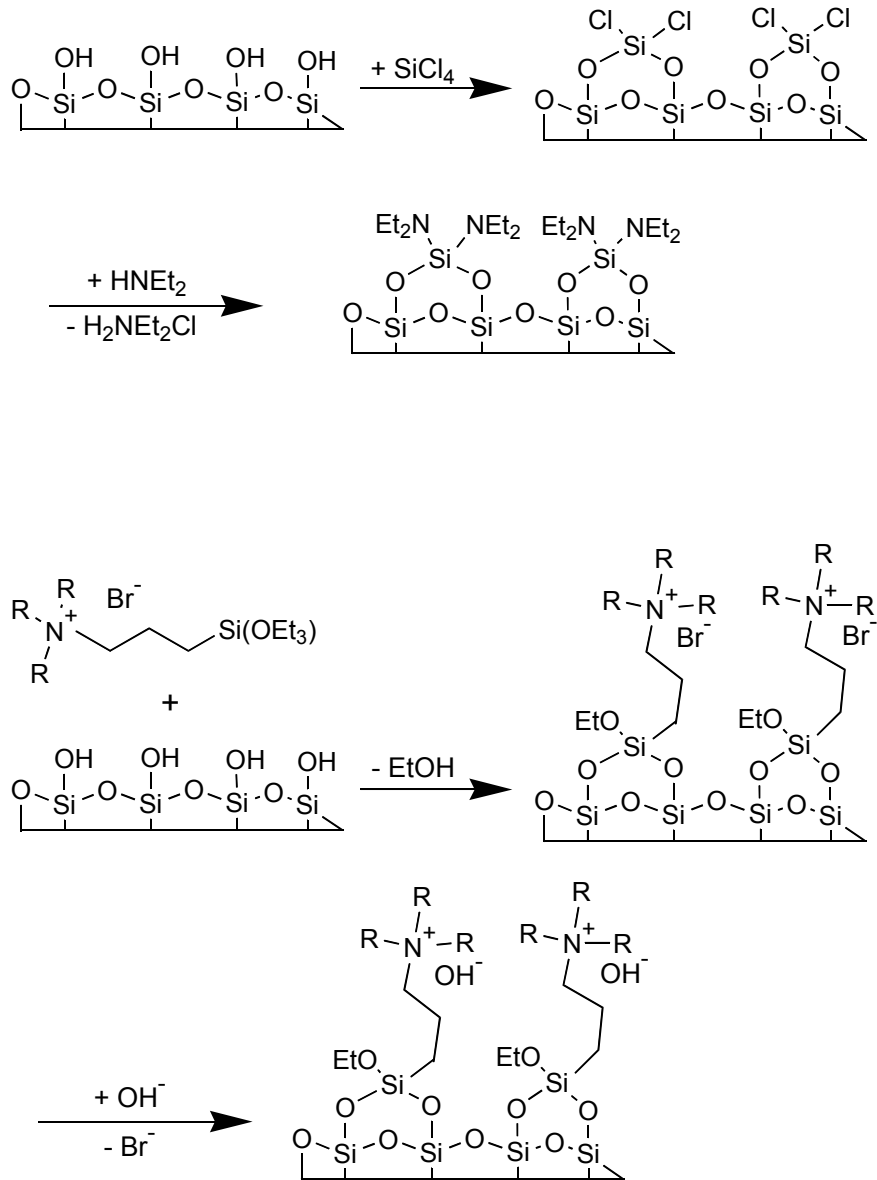
Die oben schon aufgeführten Alkylkieselsäureester wurden in einer neueren Arbeit mit Grignard-Reagenzien auf MCM-41 weiter zu Oberflächen-Organosilanen umgewandelt, wobei ein Zerstörung des Porengefüges des Trägers beschrieben wurde [13].

### 5.1.2 Organische Modifizierung mesoporöser Materialien

Diese Oberflächen-Organosilan-Chemie erlebte praktisch eine Renaissance nach der Entdeckung der Mesoporösen Materialien. Mit ca.  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  spezifischer Oberfläche sind extrem hohe Beladungen von organischen Einheiten möglich, was mit der Hoffnung verbunden wird, äußert effiziente Katalysatoren oder Adsorbentien herstellen zu können. Ein kleines Gedankenexperiment kann zeigen, daß organisch modifizierte Mesoporen durchaus neue chemische Eigenschaften hervorbringen lassen sollten: Besitzt beispielsweise ein mesoporöses Silica-Material  $4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ SiOH}$ , so besteht das Material, wenn die organische Einheit eine Molmasse von etwa  $100 \text{ gmol}^{-1}$  besitzt, zu ca. 30 % aus „Organik“. Bei einem Porenvolumen von  $0.75 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  dieses Hybridmaterials bedeutet dies eine Konzentration von über  $4 \text{ mol l}^{-1}$  der organischen Funktionalität in den Poren (reines, flüssiges Hexan hat eine Konzentration von ca.  $9 \text{ mol l}^{-1}$ ). Diese organischen Gruppen können einen gewaltigen Einfluß auf die Bedingungen in der Pore ausüben. Diese Wechselwirkung der immobilisierten organischen Phase mit Substraten, Lösungsmittel oder den katalytischen Zentren eröffnen so neuartige Möglichkeiten im Katalysatordesign. Durch die Vielzahl der käuflichen oder relativ einfach synthetisierbaren Silylierungs-Precursoren steht ein Potential offen, dem bislang nur wenig Beachtung geschenkt wurde.

Einige Arbeiten zu organisch modifizierten mesoporösen Materialien sind von Moller et al. und Anwander zusammengestellt worden [14], sie sollen hier nur durch einige neuere Entwicklungen ergänzt werden. Um Brønsted- bzw. Lewis-basische Katalysatoren zu bekommen, wurden organische Amine oder, als eine besonders starke Base, 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-en kovalent auf die Oberfläche von MCM-41 gebunden (Brunel bzw. Jaenike) [15,16]. Rodriguez et al. immobilisierten Tetraalkylammonium-funktionalisierte Alkoxysilane, die als Gegenion  $\text{OH}^-$  enthalten und setzten den Katalysator zur Herstellung von Feinchemikalien ein (Abbildung 5.1-1 [17]). Diaz et al. immobilisierten Thiol-Funktionalitäten, die anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Sulfonsäure-Gruppen umgewandelt wurden. Neben diesen Thiol-Funktionalitäten wurde die Oberfläche mit verschiedenen Alkylgruppen hydrophobiert und die verschiedenen Materialien katalytisch charakterisiert [18,19]. Ein immobilisierter Katalysator zur asymmetrischen Diethylzink-Addition an

Benzaldehyd wurde über sukzessives Grafting von Chlorpropyltriethoxysilan und einem Prolinolderivat erhalten. Anschließend wurde die Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen hydrophobiert [20]. Schema 5.1-1 zeigt, wie ausgehend von Chlorsilanen oder Alkoxysilanen verschiedene organische Gruppen auf der Oberfläche immobilisiert werden können [12,17].

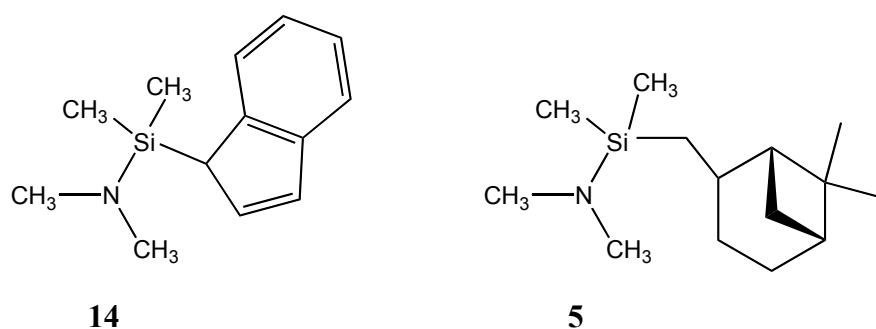


**Schema 5.1-1** Erzeugung von funktionalisierten Silica-Oberflächen wie Aminosilanen (oben) oder Tetraalkylammonium-Hydroxiden (unten) durch Verwendung von Chlor- bzw. Alkoxysilanen.

## 5.2 Umsetzung von Mono- und Trisilazanen mit MCM-41-Materialien

### 5.2.1 Verwendete Silylamine

Monosilylamine, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Abbildung 5.2-1 aufgeführt. Monosilylamine werden aus zwei Gründen reaktiver als Di- und Trisilazane eingeschätzt. Zum einen ist der sterische Anspruch am N-Atom niedriger, zum anderen ist mit nur einem Silylsubstituenten die Basizität am N-Atom merklich höher, was die Abstraktion eines SiOH-Protons begünstigt. Somit sollten diese Reagenzien dazu geeignet sein, sehr hohe Beladungen und Oberflächendichten von organischen Gruppen zu erhalten. Über den Einsatz solcher Reagenzien zur Oberflächen-Silylierung existierte bisher nur sehr wenig Information [21]. Die hier verwendeten organischen Gruppen sind aufgrund ihres hohen Kohlenstoffgehalts für elementaranalytische Untersuchungen am Hybridmaterial sehr geeignet; vor allem die Indenylverbindung eignet sich wegen der weit auseinander liegenden chemischen Verschiebungen sehr gut für Charakterisierungen durch MAS-NMR-Spektroskopie. Ferner ist die Einführung von auf MCM-41 aufgebrachtem Inden eine interessante Vorstufe für verschiedenartige organometallische Komplexe. Die erwartete hohe Konzentration von chiralen Gruppen in der Pore (bis zu ca. 4 mol/l) ist möglicherweise ein Ausgangspunkt für asymmetrische Adsorption und Katalyse auf solchen Materialien.

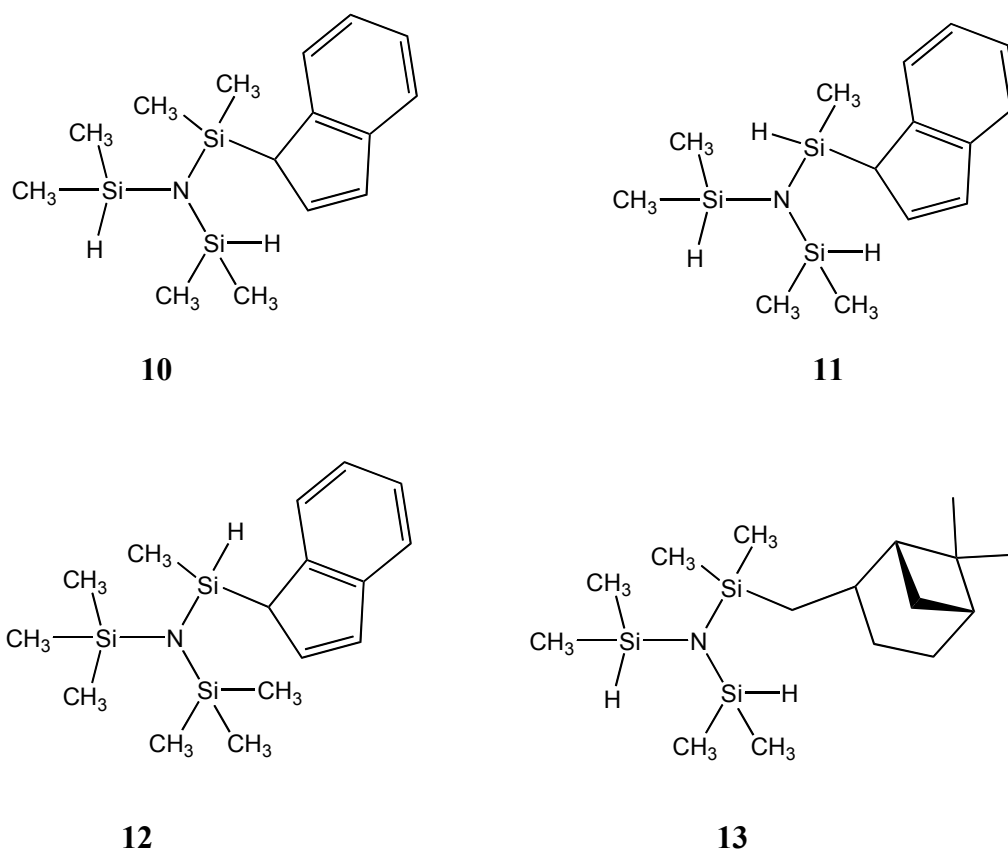


**Abb. 5.2-1** (Dimethylindenylsilyl)dimethylamin **14** und (Dimethyl(1S,2S)-pinan-10-ylsilyl)dimethylamin **5**.

Über den Einsatz und die Reaktivität der Disilazane liegen bisher die meisten Daten vor. So ist das auch in dieser Arbeit häufig verwendete Tetramethyldisilazan (TMDS) ein Reagenz, das mit allen im FTIR detektierbaren SiOH-Gruppen abreagiert. Mit nur ca. 80 % der SiOH-Gruppen reagiert Hexamethyldisilazan (HMDS). Diphenyltetramethyldisilazan reagiert zu ca. 70 %, Tetraphenyldimethyldisilazan jedoch nur zu 40 % mit den Oberflächen-

Silanolgruppen ab [22]. Diese Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, höhere Silylierungsgrade können vermutlich durch Reaktion bei erhöhter Temperatur erhalten werden. Mit Ausnahme von Hexamethyldisilazan, das schon seit Ende der 60er Jahre eingesetzt wurde [8], wurden Disilazane als Reagenzien zur Oberflächen-Modifikation erst seit wenigen Jahren eingesetzt. Jedoch sind viele verschiedene Disilazane käuflich erhältlich.

Trisilazane sind eine Verbindungsklasse, die noch nicht für Oberflächenreaktionen herangezogen wurden, obwohl sie verhältnismäßig gut zugänglich sind und sehr variabel funktionalisierbar sind. Von diesen Verbindungen wird eine recht langsame Reaktion mit der Oberfläche erwartet, dafür sind sie verglichen mit Mono- oder Disilazanen weniger feuchtigkeitsempfindlich, die Hydrolysereaktion verläuft, vor allem wenn die Silicium-Atome hoch substituiert sind, sehr langsam. So läßt sich Nonamethyltrisilazan ohne Zersetzung in kochender Lauge behandeln, unter saurer Katalyse werden sie aber rasch hydrolysiert [23]. Für die Oberflächenreaktion wurden ebenfalls Indenyl-funktionalisierte Trisilazane sowie ein (1S,2S)-Pinan-10-yl-hexamethyltrisilazan verwendet.



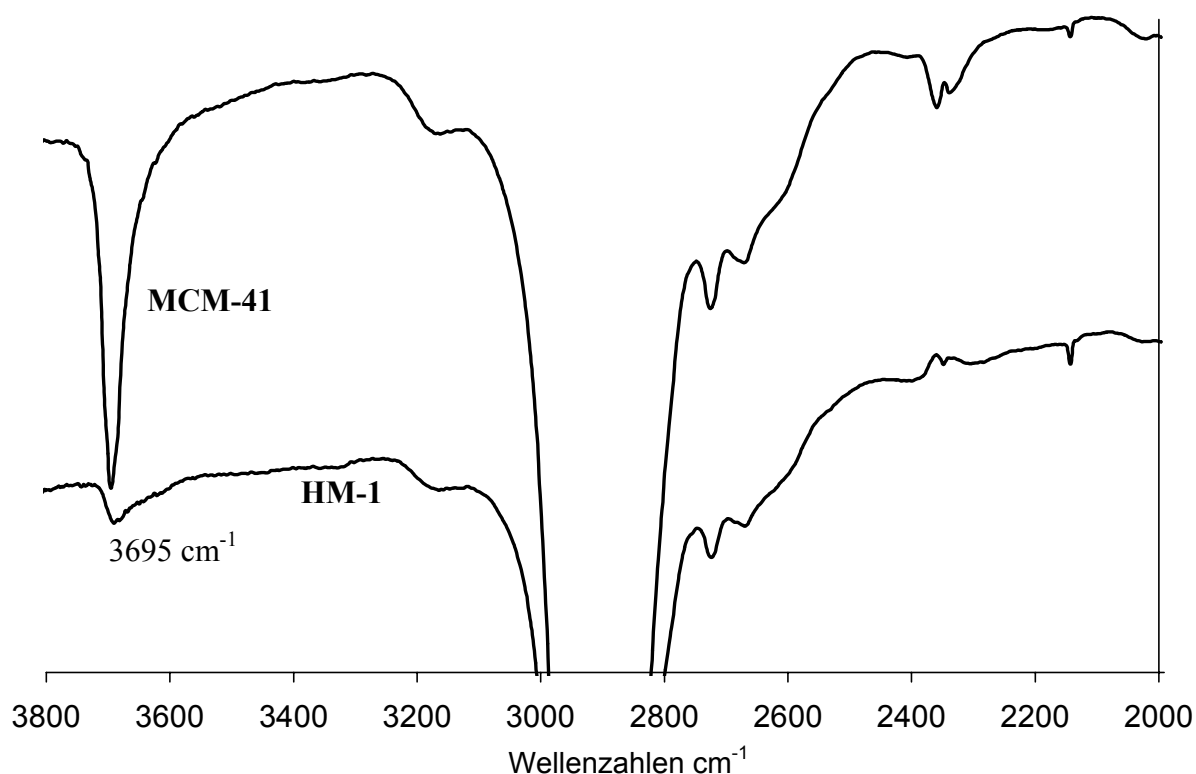
**Abb. 5.2-2** Trisilazane, die für die Reaktion mit MCM-41 herangezogen wurden.



Die Untersuchungen zur Umsetzung von Silazanen mit mesoporösem Silica wurden durchgeführt, indem man standardisiert die Verbindungen mit dem Silica-Material in Hexan vereinigte und fünf Tage bei Raumtemperatur rühren ließ. Das Hybridmaterial wurde durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung befreit, ausreichend mit Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend nochmals bei 100 °C im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit.

### 5.2.2 Umsetzung mit Pinanyl-substituierten Silazanen

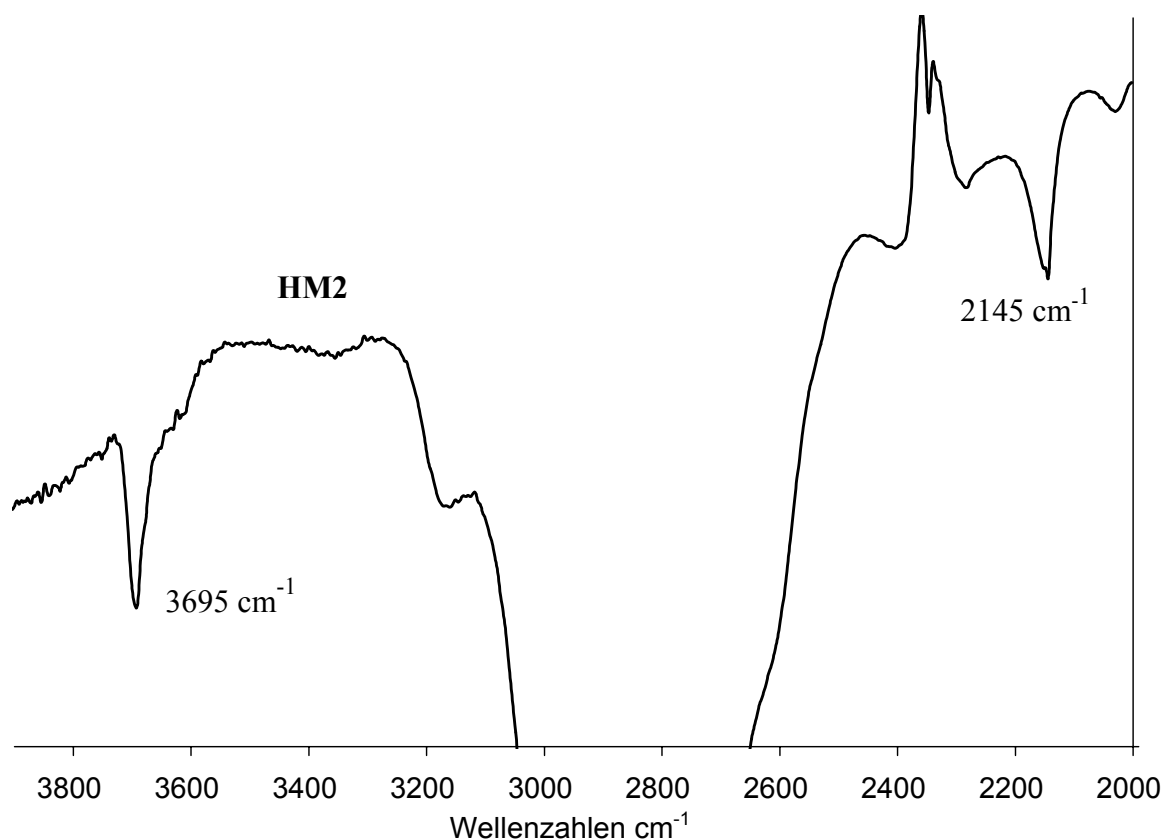
Die Umsetzung von MCM-41 **MS-19** mit dem Monosilylamin **5** zu Hybridmaterial **HM-1** verläuft unvollständig verglichen mit der Umsetzung von TMDS, nach der keine detektierbaren SiOH-Gruppen mehr vorhanden sind (Abbildung 5.2-3). Von der im unbehandelten Material scharfen SiOH-Schwingungsbande ist noch eine verbreiterte Basis erkennbar, welche auf SiOH-Gruppen zurückzuführen ist, die eine spürbare Wechselwirkung zu benachbarten SiOR (R = SiMe<sub>2</sub>R, H) erfahren [24].



**Abb. 5.2-3** FTIR-Spektrum von Material **HM-1** (unteres Spektrum). Die ansonsten scharfe Bande bei 3695 cm<sup>-1</sup> ist deutlich verbreitert, aber noch klar erkennbar. Zum Vergleich ist das unbehandelte MCM-41-Trägermaterial dargestellt.

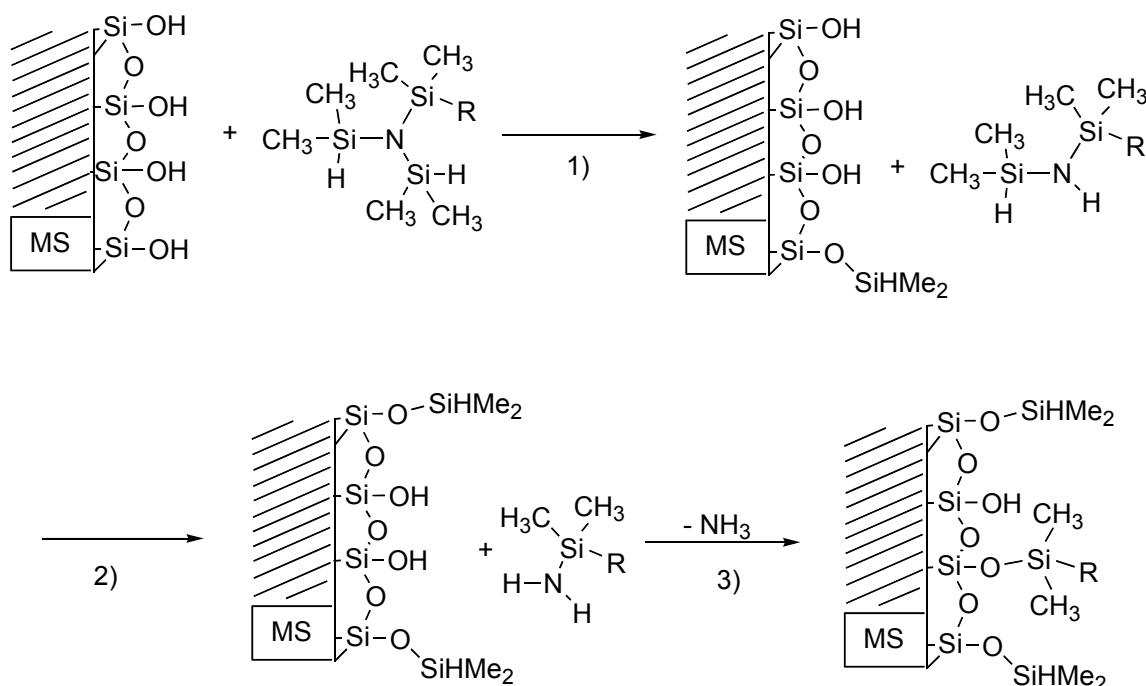
Die Bestimmung der Anzahl nicht umgesetzter SiOH-Gruppen wurde über die Elementaranalyse durchgeführt. Das verwendete MCM-41 Material **MS-19** besitzt  $3.54 \text{ mmol g}^{-1}$  SiOH-Gruppen. Die theoretische Kohlenstoffmenge bei vollständiger Umsetzung beträgt  $510 \text{ mg}$  pro  $1 \text{ g}$  Silica, die Elementaranalyse ergibt jedoch nur  $436 \text{ mg}$  Kohlenstoff. Man errechnet somit etwa  $14 \%$  nicht umgesetzte SiOH-Gruppen. HMDS-silylierte Materialien, bei denen eine ähnliche Zahl von SiOH-Gruppen verblieb, zeigen ein sehr ähnliches FTIR-Spektrum im diskutierten Bereich [23]. Die Reaktivität von HMDS und **5** gegenüber der Oberfläche ist somit ähnlich. Da jedoch die übertragene Dimethylpinanylgruppe von **5** wesentlich größer ist als die Trimethylsilylgruppe von HMDS, ist die *intrinsische* Reaktivität solcher Monosilazane wie erwartet größer als die der Disilazane.

Reagiert das Trisilylamin **13** mit MCM-41 (**MS-9**,  $2.80 \text{ mmol g}^{-1}$  SiOH, Ziel-Material **HM-2**), so reagieren deutlich weniger SiOH-Gruppen als im oben geschilderten Fall. Es bleibt eine scharfe SiOH-Streckschwingungsbande zurück (Abbildung 5.2-4).



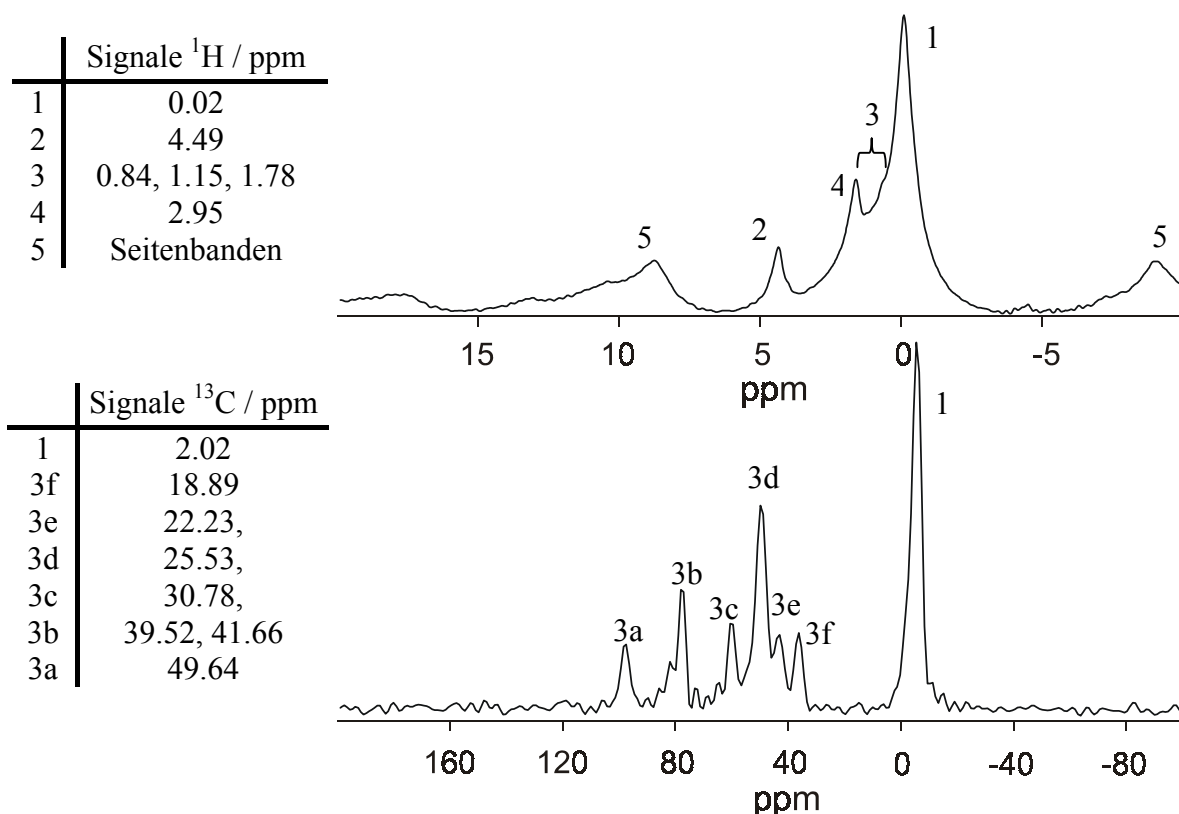
**Abb. 5.2-4** FTIR-Spektrum von MCM-41 **MS-9** nach Umsetzung mit Trisilylamin **13**. Die noch recht scharfe Bande bei  $3695 \text{ cm}^{-1}$  zeigt, daß nur ein Teil der SiOH-Gruppen umgesetzt wurden. Neben den verbliebenen SiOH-Gruppen ist die Si-H-Schwingung der Dimethylsilylgruppen sichtbar.

Für die Reaktion eines Trissilylamins mit der Oberfläche wird folgende Reaktionssequenz vorgeschlagen, da die Reaktivität der Spezies mit zunehmender Substitution abnimmt. (Schema 5.2-5,  $R^1$  ist kleiner als  $R^2$ ).



**Schema 5.2-5** Umsetzung einer Silicaoberfläche mit einem Trissilazan.

Demzufolge ist 1) geschwindigkeitsbestimmend. Die Reaktivität eines Monosilylamins liegt offensichtlich zwischen der Teilreaktion 2) und 3), was mit den Befunden übereinstimmt. Auch hier wurde das Ausmaß der Silylierung durch Elementaranalyse errechnet. Es reagierten hier ca. 54 % der SiOH-Gruppen mit dem Trissilazan ab. Die Anzahl der übrigen SiOH-Gruppen ist daher etwa doppelt so hoch verglichen mit dem Monosilazan-behandelten Material.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektroskopie bestätigen, daß sich die Dimethylsilylgruppen zu den Pinan-substituierten Silylgruppen wie 2:1 verhalten. Der Silylierungsgrad, abgeschätzt über  $^1H$ - und dem  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Spektroskopie, betrug hier allerdings nur 30 – 40 %. Die Gegenwart von Hexan scheidet aber ebenso aus wie die Anwesenheit nicht umgesetzten Amins (MAS-NMR-Spektroskopie nach 3h Vakuum bei 150 °C bzw. Stickstoff-Analyse).



**Abb. 5.2-6**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR **HM-2**. Die Häufigkeiten der zwei verschiedenen Silylgruppen verhält sich wie theoretisch gefordert. Diese werden berechnet aus den Intensitäten der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen (1), der  $\text{SiH}$ -Gruppe (2) und den aliphatischen  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -Signalen (3). (4) wird  $\text{SiOH}$ -Gruppen zugeordnet.

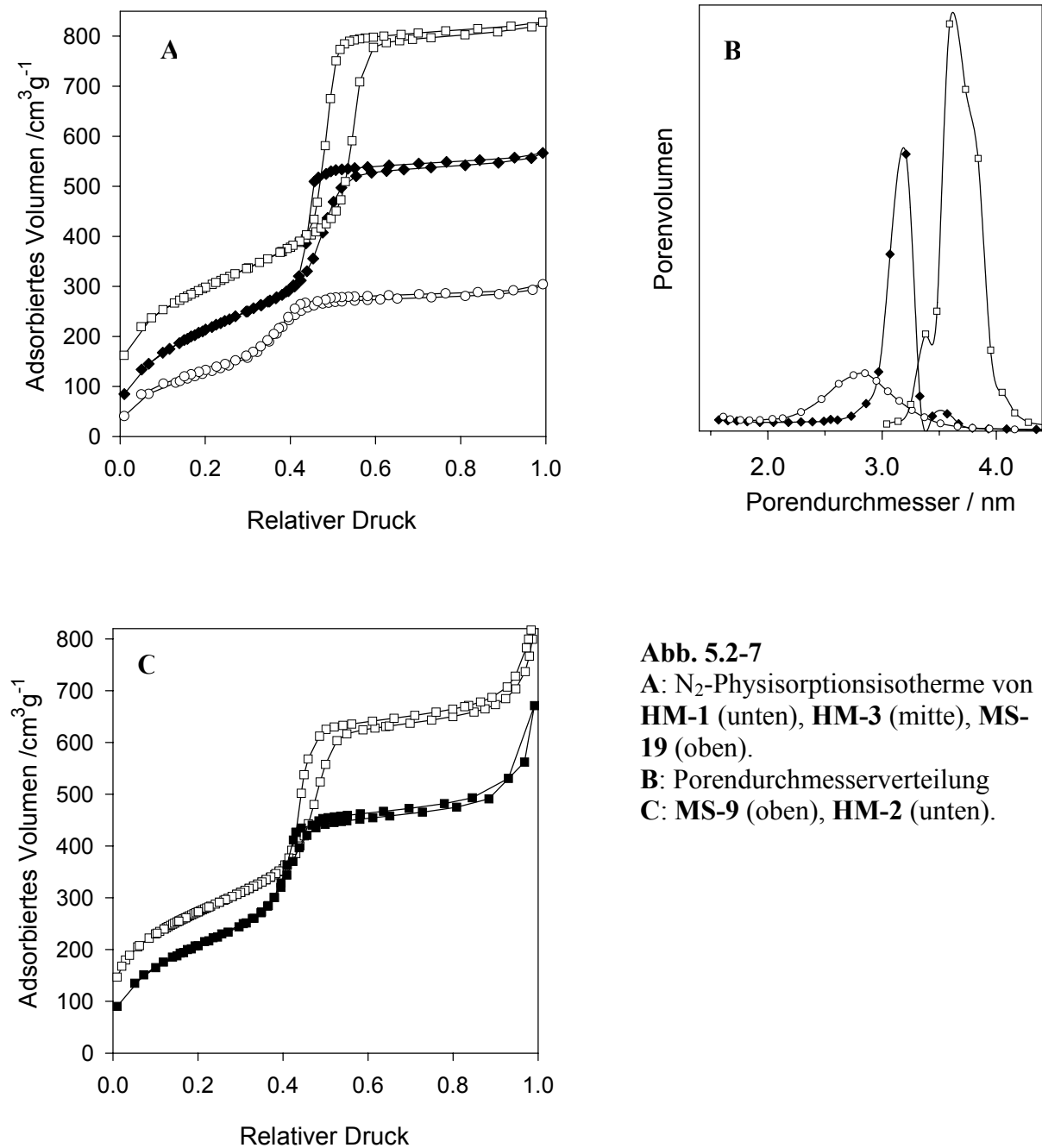
**Tab. 5.2-1** Eigenschaften der Silazan-silylierten MCM-41 Materialien

| Hybrid-Material          | reagierte $\text{SiOH}$ -Gruppen / % | Pinangruppen / $\text{mmol}^{-1} (\text{nm}^{-2})^d$ | Physisorption $^e$                             |                                   |                                 |
|--------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|---------------------------------|
|                          |                                      |  | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{p, \text{Des}} / \text{nm}$ |
| <b>HM-1</b> <sup>a</sup> | 86 %                                 | 3.03 (1.64)  | 510 (1110)                                     | 0.41 (1.23)                       | 2.8 (3.6)                       |
| <b>HM-2</b> <sup>b</sup> | 54 %                                 | 0.44 (0.27)  | 810 (1000)                                     | 0.66 (0.95)                       | 3.0 (3.3)                       |
| <b>HM-3</b> <sup>c</sup> | 77 %                                 | 0.91 (0.49)  | 830 (1110)                                     | 0.80 (1.23)                       | 3.1 (3.6)                       |

<sup>a</sup> Monosilylamin **5** mit **MS-19** [ $3.51 \text{ mmol}^{-1} (1.90 \text{ nm}^{-2})$   $\text{SiOH}$ -Gruppen] bei RT <sup>b</sup> Trisilylamin **13** mit **MS-9** [ $2.80 \text{ mmol}^{-1} (1.69 \text{ nm}^{-2})$   $\text{SiOH}$ -Gruppen, bei RT]. <sup>c</sup> Trisilylamin **13** mit **MS-19** bei  $110^\circ\text{C}$ . <sup>d</sup> Aus Elementaranalysen-Daten. <sup>e</sup> (Startmaterial).

Wird die Reaktion nicht bei Raumtemperatur in Hexan durchgeführt, sondern unter Rückflußbedingungen in Toluol (4 h), so resultieren höhere Beladungen; nur 23 % der  $\text{SiOH}$ -Gruppen bleiben laut Elementaranalyse unter diesen Bedingungen übrig. Dieses Experiment unterstreicht die kinetische Kontrolle, der solche Reaktionen auf Oberflächen oft unterliegen.

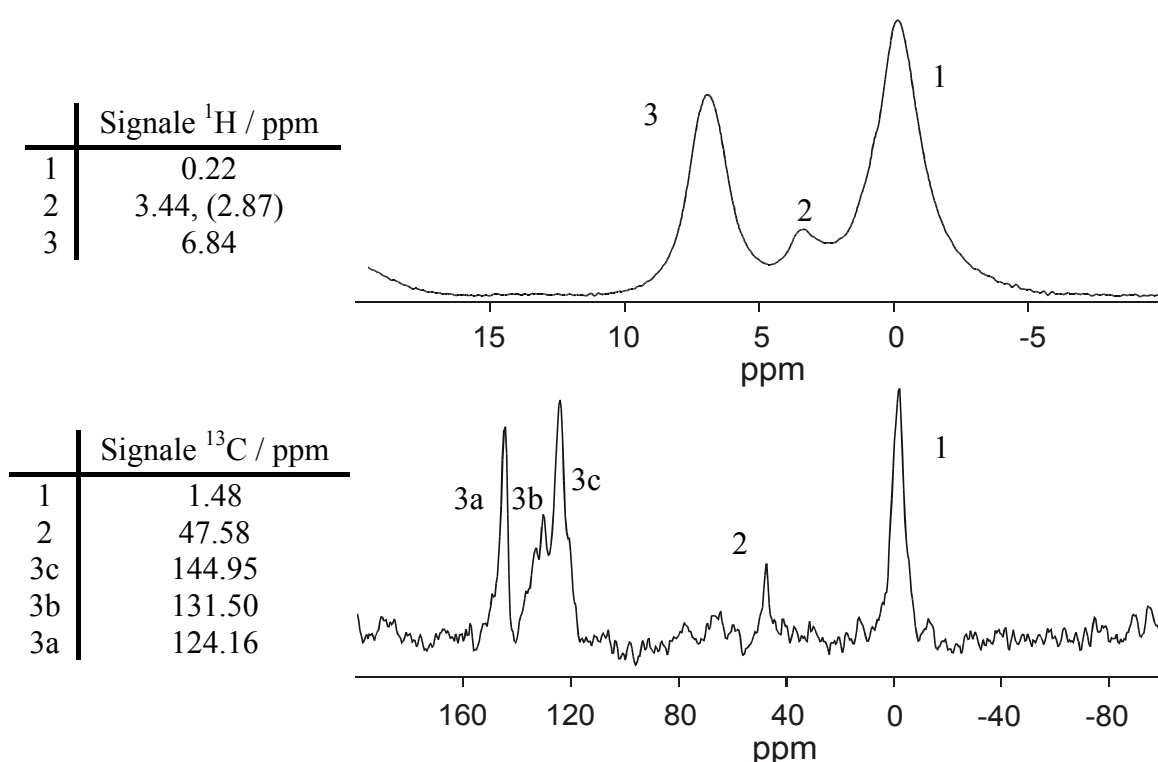
Tabelle 5.2-1 faßt die Ergebnisse der Silylierungen mit Pinan-substituierten Silylaminen zusammen. Die Physisorptionsdaten zeigen den deutlichen Unterschied beispielsweise zwischen Material **HM-1** und **HM-3**, bei denen zunächst ähnlich viele SiOH-Gruppen silyliert wurden. Der Unterschied in den Porositätsdaten rührt von der unterschiedlichen Anzahl an sperrigen Norpinangruppen her (Tab. 5.2-1). Bei Material **HM-1**, bei dem sich 1.64 solcher Gruppen auf einem Quadratnanometer befinden, resultiert eine recht breite Porendurchmesserverteilung (Abbildung 5.2-7).



**Abb. 5.2-7**  
 A:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisotherme von **HM-1** (unten), **HM-3** (mitte), **MS-19** (oben).  
 B: Porendurchmesserverteilung  
 C: **MS-9** (oben), **HM-2** (unten).

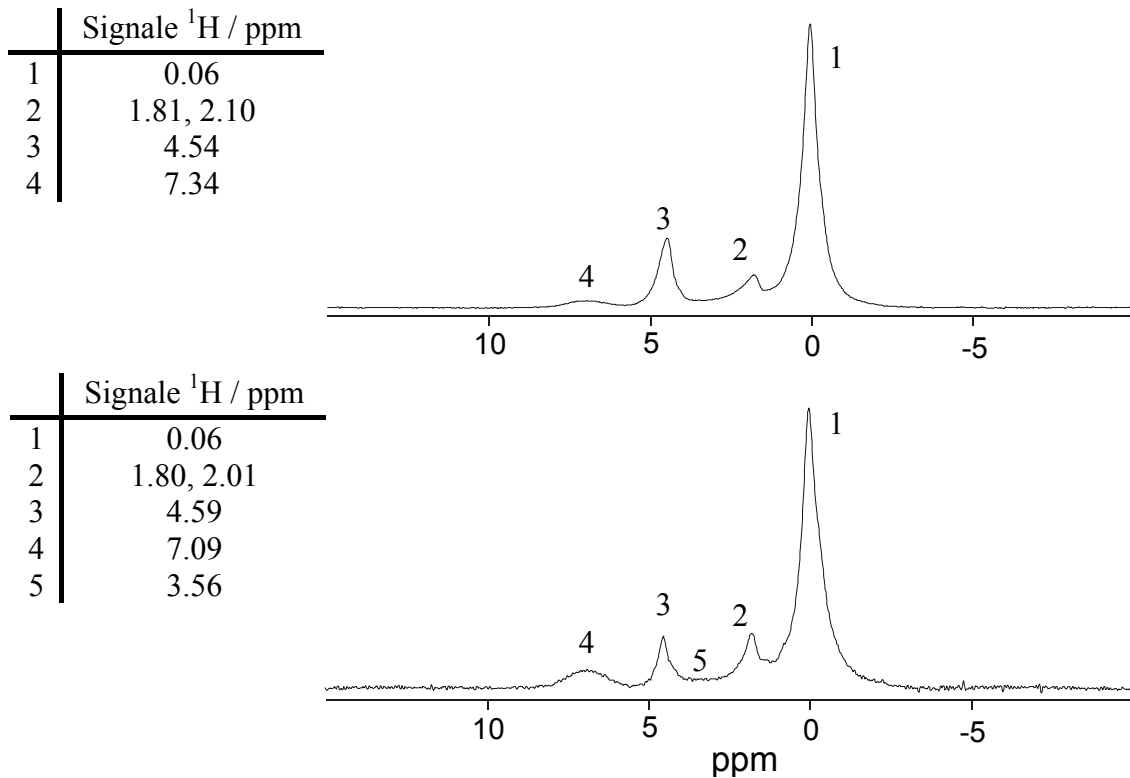
## 5.2.3 Umsetzung mit Indenyl-substituierten Silazanen

Überraschenderweise reagiert das zu **5** analoge Indenyl-substituierte Silylamin **14** mit MCM-41 unter kompletter Silylierung der SiOH-Gruppen, trotz hohem sterischen Anspruch der Indenylgruppe. Die Charakterisierung des Materials offenbarte weitere Unregelmäßigkeiten: Aus einer vollständigen Silylierung ergibt sich ein Kohlenstoffgehalt von 37 %, experimentell wurde jedoch ein Kohlenstoffgehalt von 21.4 % festgestellt.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR zeigten weiterhin, daß die jeweiligen Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{SiMe}} / I_{\text{SiInd}}$  um etwa 50 % über dem theoretischen Wert lagen (Abbildung 5.2-8).

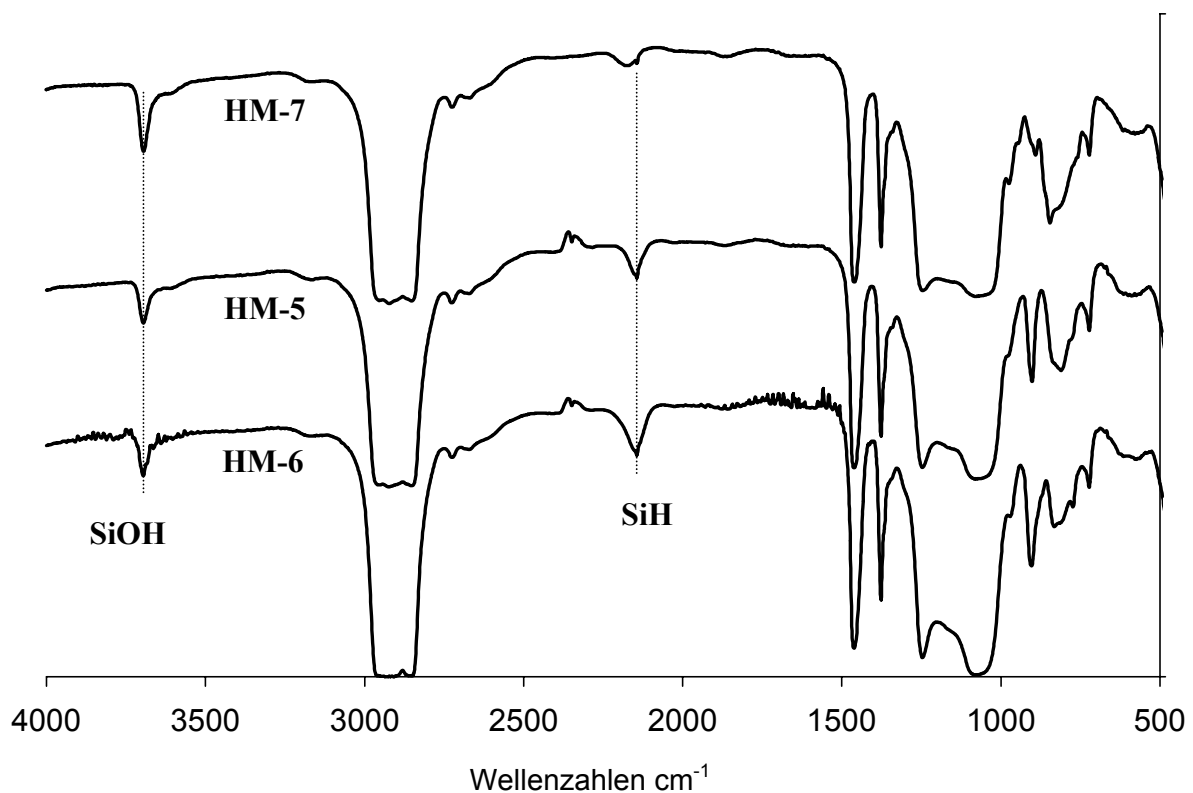


**Abb. 5.2-8**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR von **HM-4**. (1)  $\text{SiCH}_3$ ; (2)  $\text{CH}$  (benzylisch); (3)  $\text{C-H}$ , vinylich, aromatisch;  $\text{C}$  vinylich (3c) und aromatisch (3b, 3a).

Bei Verwendung der Trisilyamine **10**, **11** und **12**, wurden durch MAS-NMR-Spektroskopie noch viel drastischere Abweichungen von den theoretischen Intensitätsverhältnissen beobachtet. So „fehlt“ nach der Reaktion von MCM-41 mit **10** (**HM-5**) über 50 % des Indens, während nach dem Einsatz von **11** (**HM-6**) etwa 90 % fehlen (Abbildung 5.2-9). Silylamin **12** liefert Werte dazwischen. Die FTIR-Spektren zeigen aber die erwarteten Intensitäten und Wellenzahlen für Si-H und SiO-H-Schwingungen (Abbildung 5.2-10); das Intensitätsverhältnis SiH/SiOH ist für **HM-6** am größten und für **HM-7** am kleinsten. Dort scheinen auch etwas weniger SiOH-Gruppen abreagiert zu sein als in den anderen Fällen.



**Abb 5.2-9**  $^1\text{H}$ -MAS-NMR Spektren von **HM-5** (unten) und **HM-6** (oben);  $\text{SiCH}_3$  (1),  $\text{SiOH}$  (2),  $\text{SiH}$  (3). Der Aromatenbereich (4) ist bei **HM-5** viel deutlicher ausgeprägt.

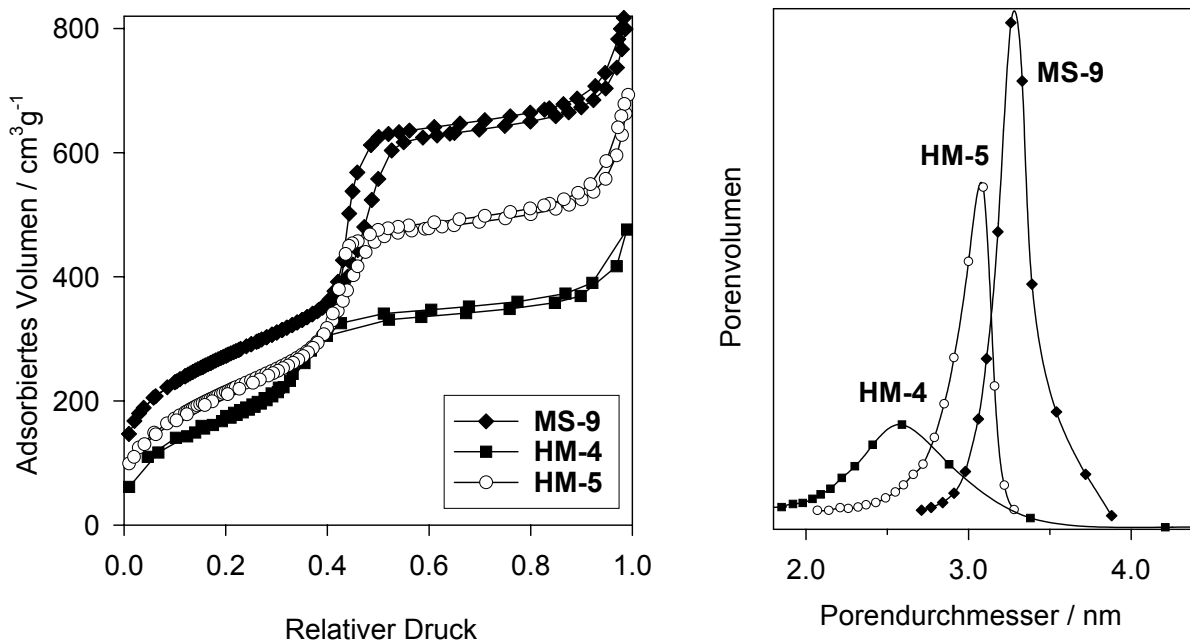


**Abb 5.2-10** FTIR-Spektren von MCM-41 Materialien, umgesetzt mit den Trisilylaminen **10**, **11** und **12**. Bei Material **HM-7** herrscht ein anderer Typ von  $\text{SiH}$ -Gruppen vor.

Tabelle 5.2.2 zeigt die Physisorptionsdaten der Hybridmaterialien. Material **HM-4**, das sehr viele Indenyl-substituierte Gruppen auf der Oberfläche besitzt (MAS-NMR), zeigt einen deutlichen Rückgang der Werte. Interessanter Weise hat auch Material **HM-5b** kleinere Poren als **HM-5**; **HM-5b** wurde bei höherer Silylaminkonzentration hergestellt.

**Tab. 5.2-2** Physisorptionsdaten. **HM-5b** wurde mit einer 6x höheren Konzentration an Silylamin hergestellt.

| Hybrid-Material | Physisorption                                  |                                   |                                 |
|-----------------|--|-----------------------------------|---------------------------------|
|                 | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_P / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{P, \text{Des}} / \text{nm}$ |
| <b>MS-9</b>     | 1000   | 0.95                              | 3.3                             |
| <b>HM-4</b>     | 670  | 0.47                              | 2.6                             |
| <b>HM-5</b>     | 810  | 0.68                              | 3.0                             |
| <b>HM-5b</b>    | 780  | 0.59                              | 2.8                             |
| <b>HM-6</b>     | 920  | 0.77                              | 3.1                             |
| <b>HM-7</b>     | 820  | 0.69                              | 3.1                             |



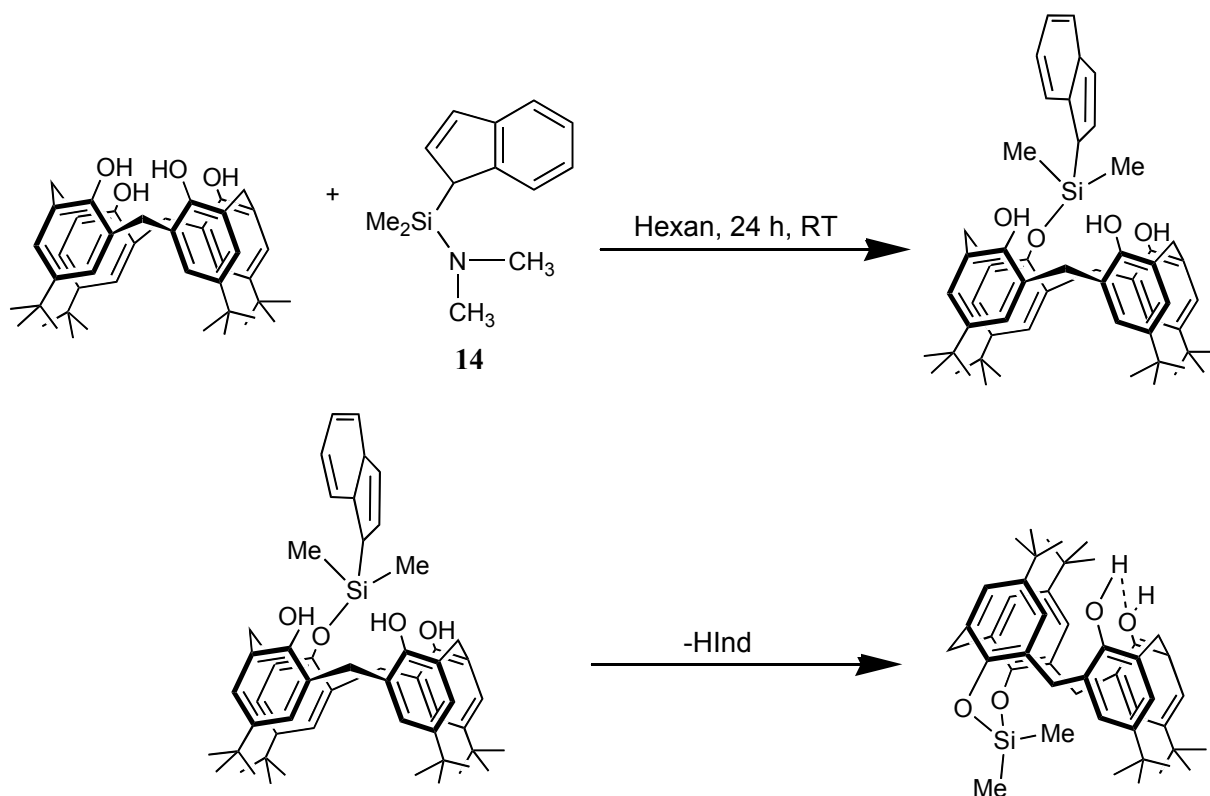
**Abb. 5.2-10** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme der Materialien **HM-4**, **HM-5** und dem Ausgangsmaterial **MS-9**. Die hohe Flächendichte der Indenylgruppen bei **HM-4** (Tab. 5.3-2) spiegelt sich hier wieder. Porendurchmesserverteilungen von Material **HM-4** und **HM-5**.



### 5.3 Reaktionsmechanismus der Silylierung mit Indenyl-substituierten Silazanen

#### 5.3.1 Modell-Reaktion mit Calix[4]aren

Um die Reaktion mit Oberflächen, die Hydroxylgruppen enthalten, zu studieren, wurden in Zusammenarbeit mit F. Estler Reaktionen mit „Modelloberflächen“ durchgeführt. Calix[4]arene besitzen 4 „steif“ angeordnete phenolische OH-Gruppen, deren  $pK_s$ -Wert in etwa dem einer SiOH-Gruppe entspricht. Sie haben einen mittleren Abstand von ca. 0.3 nm. Die Verwendung der Trisilylamine **10** und **13** ergab hierbei keinen Umsatz, was zeigt, daß die OH-Gruppen der Calix[4]arene in diesem Falle weniger reaktiv sind als die SiOH-Gruppen der Silica-Oberfläche. Die Umsetzung mit dem Monosilylamin **14** ergibt jedoch ein Produkt, das als ein 1,2-Dimethylsilylen überkapptes Calixaren identifiziert werden konnte [25]. Diese Gruppe entsteht bei einem nukleophilen Angriff der benachbarten SiOH-Gruppe auf das Siliciumatom, das die Indenylgruppe trägt. Die Indenylgruppe abstrahiert das Proton und wird in Freiheit gesetzt (Schema 5.3-1).



**Schema 5.3-1** Die Modellreaktion zwischen Calix[4]aren und dem Silylamin **14**.

Diese Reaktion zeigt, daß, wenn eine passende Geometrie der OH-Gruppen, wie sie am Calixaren oder auch auf der Oberfläche herrscht, vorausgesetzt werden kann, Inden sich als Nucleofug verhält und die Si-C-Einheit ungewohnte Reaktionspfade einschlägt.

### 5.3.2 Kinetische Aspekte

Wenn dieser Reaktionspfad auf die Oberfläche übertragen wird, so kann man, was diese Nebenreaktion („sekundäre Silylierung“) betrifft, folgendes annehmen:

- Eng benachbarte SiOH-Gruppen ermöglichen die sekundäre Silylierung.
- Mit zunehmender Entfernung der SiOH-Gruppen wird die sekundäre Silylierung zunehmend unwahrscheinlicher.
- Die Folgereaktion kann in Konkurrenz zur primären Silylierung treten.

Um letzteres zu klären, sollten durch geeignete Maßnahmen die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärer zu sekundärer Silylierung beeinflusst werden. Folgende Hypothesen wurden dazu aufgestellt:

Bevorzugung der primären Silylierung:

1. Reaktiveres Silylamin
2. Höhere Anfangskonzentration an Silylamin (**HM-5b**)

Bevorzugung der sekundären Silylierung:

3. Begünstigung der nukleophilen Substitution durch kleinere Substituenten am Reaktionszentrum

Das Ausmaß der sekundären Silylierung wurde über  $^1\text{H}$ -MAS-NMR und Elementaranalyse abgeschätzt. Für die resultierenden Materialien wurde der Anteil der verschiedenen Silyl-Gruppen abgeleitet. Die quantitativen Aussagen von Tabelle 5.3-1 sind sicher nur als tendenzielle Abschätzung zu bewerten, bestätigen aber signifikant die Forderungen der Punkte 1 bis 3.

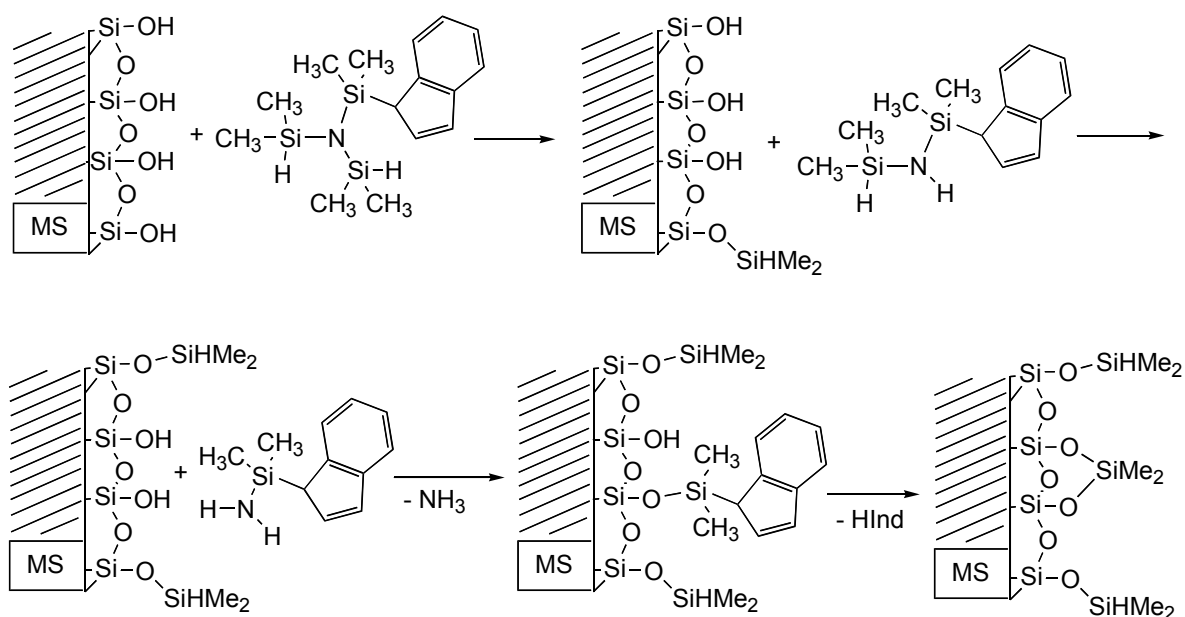
Das Monosilylamin **14** konkurriert effizient mit der schon verankerten Indenylsilyleinheit um eine benachbarte SiOH-Gruppe, Trisilylamin **10** reagiert mit der Oberfläche deutlich langsamer, so daß die sekundäre Silylierung mehr Zeit hat (1). Dies kann durch eine höhere Konzentration zurückgedrängt werden (2). Silylamin **11** ergibt -OSiHMeInd-Gruppen, bei denen eine nukleophile Substitution zusätzlich sterisch begünstigt ist, so daß etwa 90 % der Indenyleinheiten von SiO-Gruppen verdrängt werden (3). Dies zeigt ferner, daß selbst bei dem MCM-41 Material **MS-9**, bei dem eher eine geringe SiOH-Gruppendichte vorherrscht, die mittleren Abstände überwiegend in einem Bereich von 0.3 - 0.5 nm liegen, da wohl nur in einer solchen Anordnung diese Reaktion ablaufen kann (siehe auch Kapitel 6.2-3).

**Tab. 5.3-1** Ausmaß der sekundären Silylierung und resultierenden Oberflächenspezies. Material **HM-5** und **HM-5b** besitzen ca. 20 % nicht umgesetzte SiOH-Gruppen, **HM-6** ca. 15% und **HM-7** ca. 30 % (aus MAS-NMR und Elementaranalysen-Daten).

| Hybrid-Material | $n_{\text{Sek}} / n_{\text{Prim}}^{\text{a}}$ | Oberflächendichte von Indenylgruppen / $\text{nm}^{-2}$ | Häufigkeit in $\text{mmol g}^{-1}$ / R = H, Me |                                     |                            |
|-----------------|---|---|--|-------------------------------------|----------------------------|
|                 |   |   | $=\text{SiR}_2^{\text{b}}$                     | $\text{SiR}_2\text{Ind}^{\text{b}}$ | $-\text{SiR}_3^{\text{b}}$ |
| <b>HM-4</b>     | 1 : 2   | 0.9   | 0.7  | 1.5                                 | 0                          |
| <b>HM-5</b>     | 2 : 1   | 0.15  | 0.4  | 0.2                                 | 1.2                        |
| <b>HM-5b</b>    | 3 : 2   | 0.2   | 0.35   | 0.25                                | 1.2                        |
| <b>HM-6</b>     | 11 : 1  | 0.03  | 0.55   | 0.05                                | 1.25                       |
| <b>HM-7</b>     | 3.5 : 1                                       | 0.1   | 0.4  | 0.10                                | 1.0                        |

<sup>a</sup> Verhältnis der Gruppen, die aus sekundärer bzw. primärer Silylierung resultieren.

Die Unregelmäßigkeit bei Material **HM-7** weist darauf hin, daß hier die Reaktionssequenz in anderer Reihenfolge abläuft (Abbildung 5.2-5); demnach reagiert hier möglicherweise zunächst die SiHMeInd-Gruppe ab, bevor dann die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen abreagieren. Das große Silylamin reagiert aber selektiver mit SiOH-Gruppen, die möglichst weit von der nächsten SiOH-Gruppe entfernt stehen, die Weiterreaktion (Abspaltung des Indens) wird somit erschwert. Detailliertere Betrachtungen kinetischer Aspekte von Oberflächenreaktionen werden in Kapitel 6 angegangen werden. Schema 5.3-2 zeigt schematisch die Vorgänge auf der Oberfläche.



**Schema 5.3-2** Reaktion eines Trisilylamins mit einer Indenylsilyl-Einheit mit der Silica-Oberfläche.



# 6

## **Funktionalisierung der Silicaoberfläche durch Grafting von Metallkomplexen**

## 6 Funktionalisierung der Silicaoberfläche durch Grafting von Metallkomplexen

### 6.1 Grafting auf Oberflächen

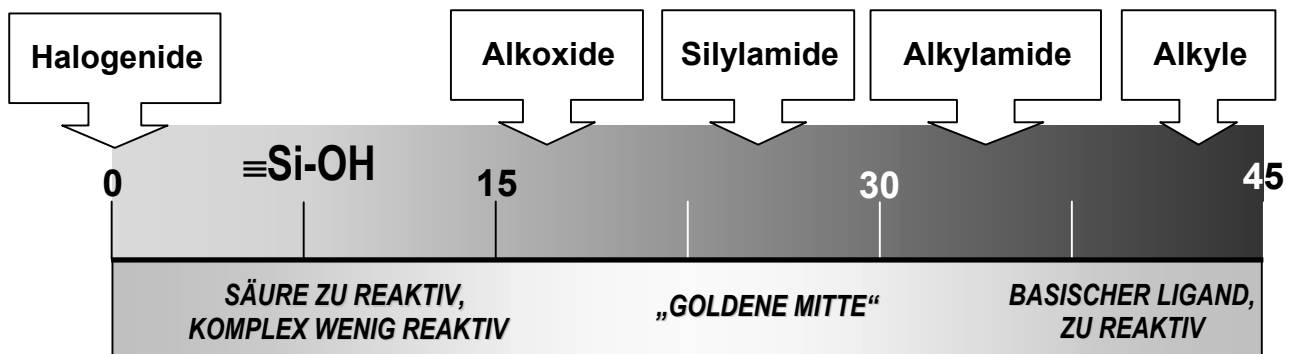
#### 6.1.1 Die Oberfläche als „Ligand“

Um oxidische Oberflächen zu modifizieren, existieren Imprägnierungsmethoden, bei denen Adhäsions- und Kapillarkräfte für die Installation der chemischer Substanzen, wie Metalle, Metalloxide oder –sulfide, eine wesentliche Rolle spielen. Ferner werden elektrochemische Methoden eingesetzt oder Methoden, bei der sich eine Substanz aus der Gasphase auf der Oberfläche abscheidet. Ziel ist es hierbei, Oberflächenschichten oder Partikel zu erhalten, die gewünschte Eigenschaften verwirklichen sollen. Solche Oberflächen werden klassischerweise physikalisch und kristallographisch verstanden, um vor allem makroskopische und Festkörper-chemische Aspekte zu erarbeiten.

Die Festkörperoberfläche ist aber nun eine Grenze zwischen der „molekularen Welt“ und der Welt im Innern des Festkörper. In dieser Arbeit soll die Oberfläche überwiegend von außen, also mit den Augen eines „Molekülchemikers“ betrachtet werden. Zum Beispiel fungiert eine Silica-Oberfläche in diesem Sinne als ein rigider und multifunktionseller Ligand, der SiOH- und SiOSi- und SiO<sup>-</sup>-Koordinationszentren besitzt. Am Silicium-Zentrum können nukleophile Substitutionen oder Additionen stattfinden (S<sub>N</sub>, A<sub>N</sub>). Der Sauerstoff kann stark elektrophile Teilchen nukleophil angreifen, an O-Zentren können wiederum elektrophile Mechanismen (wie S<sub>E</sub>, A<sub>E</sub>) ablaufen oder die SiOH-Gruppe wirkt als Brønstedsäure. Einige solcher Reaktionstypen wurden schon in Kapitel 5 beschrieben, ein weiterer Typ, nämlich die Umsetzung einer hydroxylischen Oberfläche mit einer Reihe reaktiver Metallkomplexe, wird in diesem Kapitel behandelt.

#### 6.1.2 Grafting verschiedener Metallkomplexe

Hier sollen knapp verschiedene bereits angewandte Ansätze zur Herstellung von metallorganischen Oberflächen-Komplexen vorgestellt werden. Man behandelt dazu das oberflächenreiche Material mit reaktiven Metallverbindungen wie Metallhalogeniden, Alkoxiden, Amiden, Alkylen oder auch Hydriden. Die Abbildung 6.1-1 zeigt Eigenschaften verschiedener Stoffklassen, mit denen Oberflächen modifiziert werden können.

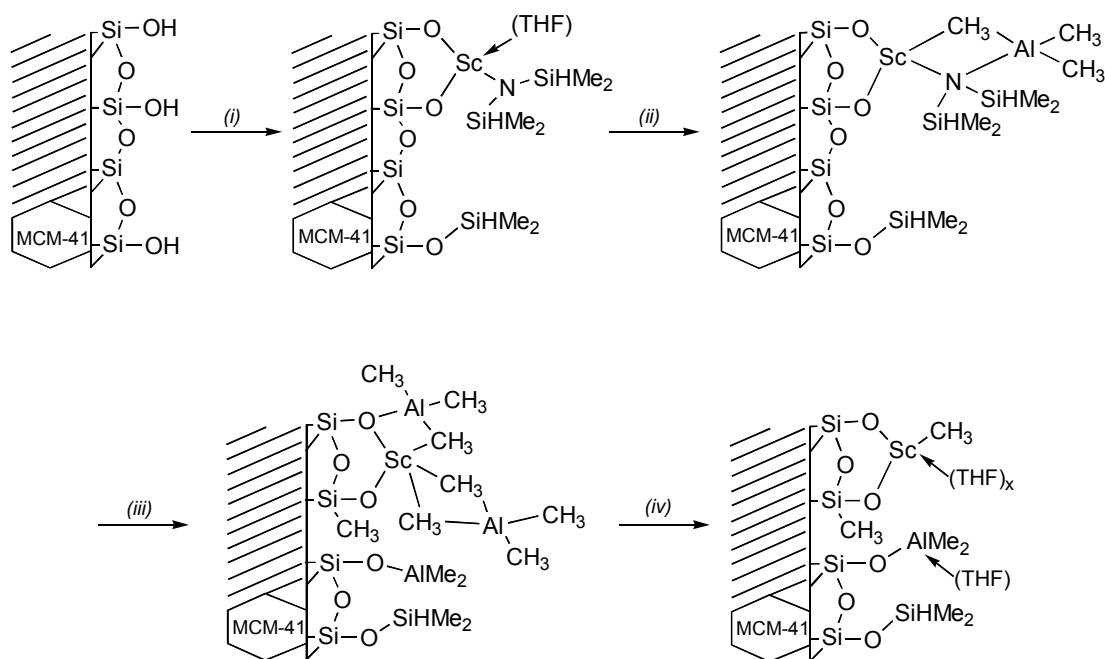


**Abb. 6.1-1** Verschiedener Metallkomplexe zur Behandlung von silicatischen Oberflächen. Die Zahlen 0 - 45 zeigen den pK<sub>s</sub>-Wert der korrespondierenden Säure des Liganden an. Während Halogenide und auch manche Alkoxide selbst wenig reaktiv sind, kann freigesetzter Halogenwasserstoff und sogar Alkohol die Silicaoberfläche angreifen. Auf der anderen Seite können hochreaktive Metallalkyle die Silicaoberfläche (meist nukleophil) attackieren. Als sehr gut geeignet empfehlen sich Alkyl- und Silylamide.

Fraile et al. verglichen die Verbindungen TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub> und Ti(OiPr)<sub>4</sub> bei ihrer Reaktion mit Silica (320 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), das bei 140 °C vorbehandelt wurde [1]. Als Charakterisierungsmethoden wurden unter anderen Röntgen-Absorptionsspektroskopie (EXAFS, XANES) eingesetzt. Während das homoleptische Alkoxid überwiegend Oberflächenalkoxide bildete, erhielt man mit TiCl<sub>4</sub> auch einen Anteil an Anatas-Partikel auf der Oberfläche. Erklärt wird dieses Verhalten durch die Gegenwart von Wasser, herrührend von der Reaktion des Trägers mit freierwerdendem HCl (Dehydroxylierung). Überwiegend Anatas-Cluster waren das Ergebnis bei der Reaktion von Silica mit TiCl<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>. Hier sorgen die leicht hydrolysierbaren Alkoxidliganden für eine rasche Clusterbildung. Die Neigung mancher Gemische Metallhalogenide-Metallalkoxide zu agglomerieren ist auch in anderen Arbeiten beschrieben worden [2,3], genauso wie eine Tendenz zur Clusterbildung beim Einsatz von TiCl<sub>4</sub> [4,5]. Durch Umsetzen von Oberflächen-Titanalkoxiden mit weniger flüchtigen Alkoholen wie beispielsweise Glycol oder Weinsäurederivaten können die Alkoxidliganden durch andere Liganden ausgetauscht werden [6].

Besser geeignet für Ligandenaustauschreaktionen sind jedoch Metallamide. Diese gehen vielseitige Reaktionen ein, sie sind jedoch feuchtigkeitsempfindlicher. Mit ihnen lassen sich Metalle hochdispersiert auf Oberflächen aufbringen [7,8]. So verankerten Bouh et al. Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> auf Silica, wobei, abhängig von der Vorbehandlung, monopodale oder bipodale Oberflächenamid-Komplexe resultierten [8]. Dazu wurde das freigesetzte Amin quantifiziert, sowie die Titan-Menge der Hybridmaterialien mikroanalytisch bestimmt. Für Titan-Alkoxide wurden auf der Oberfläche dimere Agglomerate nachgewiesen.

Für Oberflächenreaktionen geradezu ideal erscheinen Metallsilylamide; ihre Reaktivität und Basizität liegt unter den Alkylaminen, die Silylamine koordinieren nur sehr schwach auch an unterkoordinierte Metallzentren. Der große sterische Anspruch verhindert die Bildung höherer Aggregate und kann instabile Spezies besser stabilisieren. Ferner können Silylamide bzw. Silylamine SiOH-Gruppen quasi nebenbei silylieren, was in den meisten Fällen als Vorteil dieser Verbindungsklasse interpretiert werden kann. Ferner sind diese Verbindungen vielseitig substituierbar. Silylamide mit einer SiH-Einheit besitzen zusätzlich eine spektroskopische Sonde [7,10]. Der Silylamidligand kann einen Zugang zu verschiedenen Oberflächenspezies bieten, wie beispielsweise Metallalkyle [11] (Abbildung 6.1-2). Nach Grafting von  $\text{Sc}(\text{bdsa})_3$  (i) wird das Oberflächen-gebundene Silylamid mit  $(\text{AlMe}_3)_2$  umgesetzt (ii, iii), wobei die Silylamid-Liganden vollständig substituiert werden. Anschließend wird der Aluminat-Komplex mit einem  $\sigma$ -Donor wie THF gespalten (iv).



**Abb. 6.1-2** Erzeugung von Sc-Alkylen auf einer MCM-41-Silica-Oberfläche [11].

Metallalkyle sind äußerst reaktive Verbindungen, die besonders stürmisch mit der Oberfläche reagieren. Schwartz et al. setzten bereits 1980 Tetraneopentylzirkonium mit Aerosil 300 um, was anschließend einfach durch  $\text{H}_2$ -Behandlung in Oberflächen-Metallhydride umgewandelt wurde [12,13]. Die Spezies wurde als bipodal auf der Oberfläche angebunden beschrieben. Weitere Arbeiten von Tetrabenzyltitan / -zirkonium auf  $\gamma$ -Alumina folgten [14]. Das katalytische Potential dieser Oberflächen-metallorganischen



Komplexe wurde zwar schon von King und Schwartz [13] erkannt, jedoch wird diese Chemie heute mehr mit dem Namen J. M. Basset in Zusammenhang gebracht, der auch den Begriff „Surface Organometallic Chemistry“ (SOMC) begründete. Er erkannte, daß Silica-graftete Zr-H-Spezies C-H- und C-C-Bindungen aktivieren können und daß analoge Ta-H-Einheiten  $\sigma$ -Bindungsmetathese-Reaktionen bei Alkanen katalysieren. Basset et al. formulieren tripodal verankerte Zr-H-Spezies auf Silica [15,16].

Daß Metallalkyle zum Teil sehr heftig und unselektiv mit der Silica-Oberfläche reagieren, zeigt die Reaktion mit  $\text{AlMe}_3$ , welches noch reaktiver ist als die oben angesprochenen Alkyle. Dieses Reagenz produziert verschiedene, teilweise geometrisch recht verzerrte Oberflächenspezies, ferner wird eine beachtliche Anzahl der SiOSi-Einheiten der Oberfläche gespalten [17]. Ein ähnliches Bild soll die Reaktion der Silica-Oberfläche mit Grignard-Reagenzien geben [18].

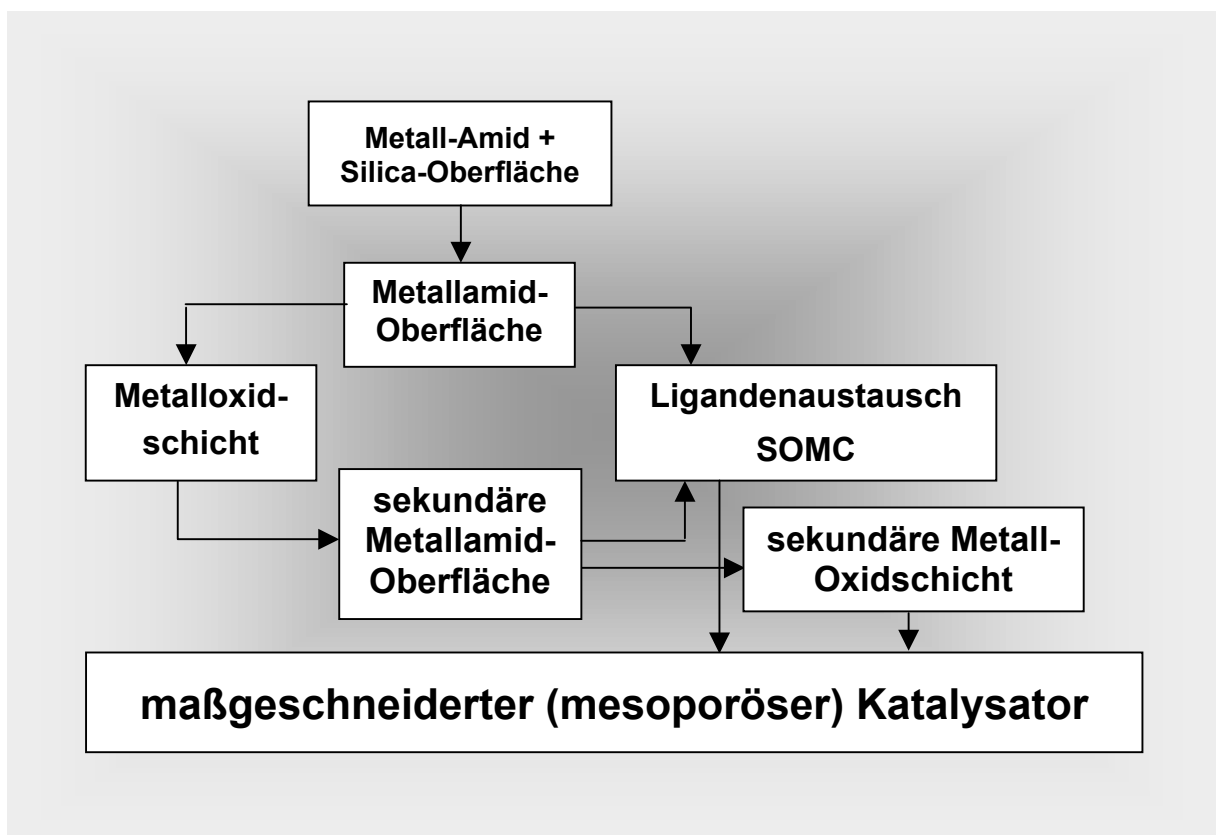
Neben der Erzeugung metallorganischer Oberflächen-Gruppen wird das Grafting von Metallkomplexen oft lediglich dazu durchgeführt um hochdispergiertes Metalloxid auf der Oberfläche aufzubringen. Dazu werden meist Alkoxide grafted, die anschließend durch Calcinieren in die oxidische Form überführt werden. Mit dieser Methode kann man gegebenenfalls gleichmäßige Oberflächenschichten eines Metalloxids erzeugen [7,19,20]. Dieses Verfahren wurde vor kurzem auch auf MCM-48 und SBA-15-Materialien angewandt [21,22].

### 6.1.3 Modulares System zur Erzeugung maßgeschneiderter Katalysatoren

Um eine große Variabilität an Oberflächenspezies erzeugen zu können, sollen die bisher erarbeiteten Grafting-Techniken angewandt und ausgebaut werden. Durch Grafting speziell von Metallamiden können Oberflächenkomplexe erhalten werden, die durch Ligandenaustauschreaktionen leicht weiter modifiziert werden können [6,8,15,23]. Wird der Grafting-Prozess mit (milder) Calcination kombiniert, so kann die Silica-Oberfläche mit einer Metalloxidschicht überzogen werden, wobei der Grafting / Calcinierungsschritt auch wiederholt durchgeführt werden kann. Auf der gezielt modifizierten Metalloxidoberfläche wird zuletzt noch ein Metall(-silyl)amid angebunden, das dann schließlich mittels Ligandenaustausch in den gewünschten katalytisch aktiven Komplex umgewandelt werden soll. Diese Methode ist ebenso kombinatorisch denkbar, so daß gegebenenfalls leicht eine Vielzahl von immobilisierten katalytisch aktiven Komplexen gescreent werden könnte.

Durch das Aufbringen unterschiedlicher Metalloxidschichten lassen sich gezielt bi- und oligometallische bzw. multifunktionelle Feststoffkatalysatoren herstellen (Abbildung 6.1-3). Durch die oben besprochene Methode der Silylierung stehen noch weitere Möglichkeiten offen, die mikro- und mesoskopische Umgebung des katalytischen Zentrums zu gestalten.

Durch Überziehen der Silicaoberfläche mit Metalloxidschichten sollten mesoporöse „Metalloxide“ mit spezifischen Oberflächen und einem Ordnungsgrad hergestellt werden können, wie sie für die mesoporösen Elementoxide bislang unerreichbar war. Ferner könnte durch den Überzug die hydrothermale Stabilität der Materialien entscheidend verbessert werden oder der Porendurchmesser zu kleineren Werten hin maßgeschneidert werden.



**Abb. 6.1-3** Das Konzept des „modularen“ Systems. Die einzelnen Schritte: Grafting (hier ein Metallamid), Calcination, Ligandenaustausch oder Silylierung bilden einen manigfaltigen „Baukasten“.

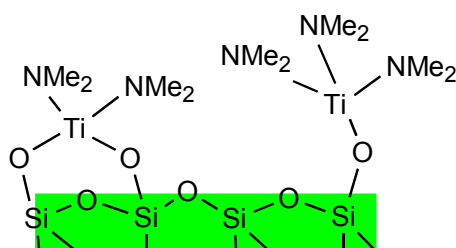
## 6.2 Grafting von $Ti(NMe_2)_4$ auf mesoporösem Silica

### 6.2.1 Allgemeines / Bestimmung der Podalität der Oberflächenkomplexe

Für das Grafting von  $Ti(NMe_2)_4$  wurden 3 verschiedene Materialien verwendet. Diese sind in der Tabelle 6.2-1 zusammengefaßt. Die Menge an SiOH-Gruppen wurde durch Silylierung und anschließende elementaranalytische Kohlenstoff-Bestimmung erhalten.

**Tab. 6.2-1** Verwendete MCM-41 / MCM-48-Materialien

| Material     | Eigenschaften             |                     |                   |                                    |
|--------------|---------------------------|---------------------|-------------------|------------------------------------|
|              | $a_{s, BET} / m^2 g^{-1}$ | $V_P / cm^3 g^{-1}$ | $d_{p, Des} / nm$ | $\rho(OH) / mmol g^{-1} (nm^{-2})$ |
| <b>MS-9</b>  | 1000                      | 0.95                | 3.3               | 2.80 (1.69)                        |
| <b>MS-62</b> | 1350                      | 0.97                | 2.2               | 3.19 (1.42)                        |
| <b>MS-69</b> | 1050                      | 1.21                | 3.4               | 3.27 (1.88)                        |



**Abb. 6.2-1** Podalität: Bipodale und monopodale Verankerung eines Titanamid-Komplexes.

Es wird in diesem Abschnitt die Art der Verankerung Oberflächen-gebundener Titan-Komplexe untersucht werden, wofür hier das griechisch-stämmige Kunstwort „Podalität“ verwendet wird (Abbildung 6.2-1). Dafür werden die Materialien grundsätzlich mit einem Überschuß an Precursor umgesetzt. Dies soll anhand der Titan-Elementaranalyse bei gleichzeitiger Kenntnis der Anzahl an SiOH-Gruppen auf der Oberfläche bestimmt werden. Bei bipodaler Verankerung ist das molekulare Verhältnis  $SiOH : Ti = 2$ , bei monopodaler Anbindung 1. Dieser Wert kann aber nun überprüft werden, indem der Kohlenstoffanteil der Komplexliganden ebenfalls mit der Menge an SiOH-Gruppen verrechnet wird. Der prozentuale Kohlenstoffanteil bzw. der Titananteil aus der Elementaranalyse, die zunächst auf das Gesamtmaterial bezogen sind, müssen dabei zunächst auf den reinen Silica-Träger bezogen werden, da dies bei den SiOH-Gruppen auch der Fall ist (Gleichung 6.2-1).

$$w_i = \frac{w_{i,EA}}{1 - 10^{-2} \cdot \sum_i w_{i,EA}} \quad \text{Gleichung 6.2-1}$$

mit  $w_i$  = korrigierter Anteil des Elements [Gew.-%];  $w_{i,EA}$  = Gewichtsprozent des Elements (Elementaranalyse) [%].  $\sum$  = Gewichtsanteil der durch Grafting aufgebrauchten Elemente [%].

Die Bestimmung der Podalität über den Titangehalt geschieht über Gleichung 6.2-2, für die Bestimmung mithilfe des Kohlenstoffgehalts wird Gleichung 6.2-3 verwendet.

$$n_{bi} = n_{OH} - \frac{10 \cdot w_i}{M_{Ti}} \quad \text{Gleichung 6.2-2}$$

$$x_{mono} = 0.25 \left( \frac{10 \cdot w_i}{M_C \cdot n_{OH}} - 2 \right) \quad \text{Gleichung 6.2-3}$$

$n_{bi}$  = Anzahl bipodal verankerter Spezies [mmol $g^{-1}$ ];  $n_{OH}$  = Anzahl der Oberflächen OH-Gruppen [mmol $g^{-1}$ ];  $M_{Ti}$  = Atomgewicht von Titan [gmol $^{-1}$ ] (47.88 gmol $^{-1}$ ). Mit dem Anteil  $x_{mono}$  der SiOH-Gruppen, die monopodales Komplexe bilden, kann  $n_{bi}$  oder  $n_{mono}$  leicht errechnet werden.

Die *a priori*-Annahmen, die dieser Bestimmung zugrunde liegen sind:

1. Gleiche Anzahl reagierender Silanol-Gruppen gegenüber den Metall-Precursor und gegenüber TMDS. Der vollständige Verbrauch der SiOH-Gruppen soll durch FTIR gewährleistet werden.
2. Es dürfen keine Nebenreaktionen z.B. mit Siloxan-Brücken stattfinden.
3. Das freiwerdende Amin muß vollständig entfernt werden können.
4. Nicht umgesetzter (homogener) Metallkomplex sowie Lösungsmittel müssen wieder komplett abgetrennt werden.
5. Es muß sichergestellt sein, daß die sehr empfindliche Probe bei der „Aktivierung“, d.h. bei der Vakuumbehandlung bei > 100 °C nicht beeinträchtigt wird. Dasselbe gilt bei der Prozedur einer Elementaranalyse, inklusive Lagerung und Transport.

Andere rechnerisch mögliche Bestimmungen der Podalität über das Kohlenstoff / Titan-Verhältnis oder das Stickstoff / Titan-Verhältnis unterliegen einer größeren Ungenauigkeit. Dies ist so zu begründen, daß die Bestimmung der Konzentration der SiOH-Gruppen über TMDS-Silylierung sich als sehr zuverlässig erwiesen hat, die Punkte 1. bis 5., die oben aufgeführt wurden, können recht sicher gewährleistet werden. Eine Beeinträchtigung der Genauigkeit ist wahrscheinlicher bei den Elementaranalyse-Werten dieser empfindlichen

Komplexe, da die Punkte 1. - 5. schwieriger zu gewährleisten sind. Werden *zwei* Elementaranalysen-Werte einer solchen Probe miteinander verrechnet, kann der Gesamtfehler also recht hoch werden. Die hier entwickelte Methode hingegen verrechnet nur *einen* dieser etwas problematischeren Werte mit der sehr exakt bestimmbaren Silanolgruppendifichte. Durch die beiden „chemisch“ und mathematisch unabhängigen Bestimmungsmethoden über Kohlenstoff-Wert und Titan-Wert ist weiterhin eine gewisse „Verifikation“ des Werts möglich (Gleichung 6.2-2, 6.2-3). In den folgenden Beispielen, bei denen diese Methode auf das Grafting von Titanamiden, Alkoxiden und verschiedenen Silylamiden angewandt wurde, zeigt sich, daß im Falle von Amiden und qualitativ hochwertiger Materialien diese Methode zu zuverlässigen Aussagen führt.

### 6.2.2 Grafting auf der Silicaoberfläche

Bei der Reaktion von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  mit mesoporösem Silica wird ein intensiv gelbes Material erhalten. Bei der Auswertung der Elementaranalysen zeigte sich quasi nachträglich, daß dieser Precursor für Grafting-Anwendungen und die Ermittlung der Podalität sehr geeignet ist. Tabelle 6.2-2 zeigt die errechneten Konzentrationen der Oberflächenspezies.

**Tab 6.2-2** Errechnete Anzahl mono- und bipodaler Spezies.

| Ausgangsmaterial<br>(Porengröße) | $n_{\text{monopodal}} / n_{\text{bipodal}} / \text{mmol g}^{-1}$ |            | monopodale<br>Komplexe<br>/ % | $\rho(\text{SiOH})^a / \text{nm}^{-2}$ | Material-<br>nummer |
|----------------------------------|--|------------|-------------------------------|--|---------------------|
|                                  | aus Ti-Wert  | aus C-Wert |                               |  |                     |
| <b>MS-9</b> (3.4 nm)             | 1.5 / 0.6  | 1.6 / 0.5  | 70                            | 1.69                                   | <b>HM-8</b>         |
| <b>MS-69</b> (3.4 nm)            | 1.4 / 0.9  | 1.4 / 1.0  | 60                            | 1.88                                   | <b>HM-9</b>         |
| <b>MS-62</b> (2.3 nm)            | 2.2 / 0.5  | 2.0 / 0.6  | 80                            | 1.42                                   | <b>HM-10</b>        |

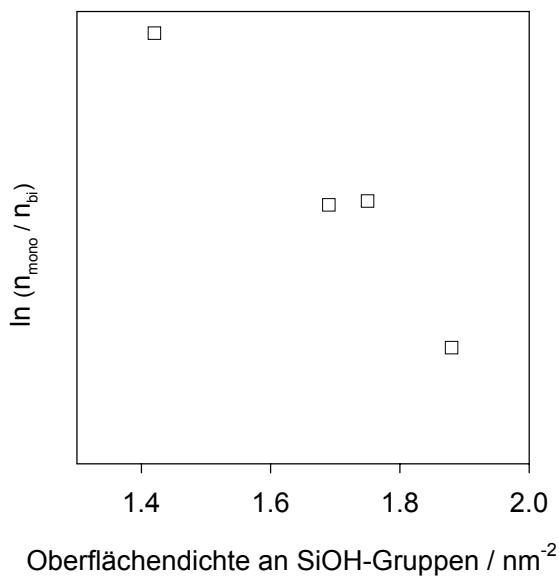
<sup>a</sup> Silanolgruppendifichte des Ausgangsmaterials.

Die Hauptaussagen der Ergebnisse sind:

- Überwiegend monopodal verankerte Spezies durch Grafting von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  auf der Oberfläche von MCM-41 bzw. MCM-48.
- Sehr gute Übereinstimmung der unterschiedlich errechneten Werte für die Anzahl der verschiedenen Oberflächenspezies.

- Sinnvolle Korrelation des Anteil bipodal gebundener Komplexe mit der SiOH-Oberflächendichte möglich (Abb 6.2-2).

Wird die Podalität lediglich über das Kohlenstoff/Titan-Verhältnis errechnet, so ergeben sich (monopodale : bipodale Spezies) 1.8 : 0.3 für **HM-8**, 1.4 : 0.9 für **HM-9** und 1.8 : 0.9 für **HM-10**. Man sieht, daß die Werte für **HM-8** und **HM-10** beträchtlich von den in Tab. 6.2-2 aufgeführten abweicht. Eine sinnvolle Korrelation des Anteils bipodaler Spezies mit der Silanolgruppendichte ist dabei nicht möglich (Abbildung 6.2-2).



**Abb 6.2-2** Verlauf des Verhältnisses mono- und bipodaler Spezies in Abhängigkeit von der Silanol-Oberflächendichte. Der Plot enthält zusätzlich einen Punkt eines weiteren Materials, das hier nicht explizit aufgeführt wurde.

Die hohe Zuverlässigkeit dieser Charakterisierungsmethode (Tab. 6.2.2 / Abb. 6.2.2) zeigt, daß die *a priori* Annahmen weitgehend zutreffend sind. Das kann zum Teil mit der Eigenschaft des Titanamids begründet werden, das aus sterischen und elektronischen Gründen keine (starke) koordinative Bindung zu frei werdenden Aminmolekülen eingeht [8,24]. Dennoch muß angemerkt werden, daß Spaltungen von Siloxan-Einheiten in einem gewissen Umfang rechnerisch kaum einen Widerspruch zwischen den vom Kohlenstoffgehalt und den vom Titangehalt abgeleiteten Werte ergeben und daher nicht völlig ausgeschlossen werden können. Über die Existenz tripodaler Spezies kann ferner mit dieser Methode nichts ausgesagt werden (eine mono- und eine tripodale Spezies sind mit zwei bipodalen mathematisch äquivalent). Hier sei auf Kapitel 6.2-3 verwiesen.

### 6.2.3 Statistische Betrachtung

Die Oberflächendichte der Silanol-Gruppen ist ein entscheidendes Kriterium für die Anteile an mono- und bipodalen Spezies. Die Oberflächendichte der SiOH-Gruppen allein läßt jedoch keine sinnvollen Aussagen über die mögliche Anzahl mono-, bi- und gegebenenfalls tripodaler Spezies zu. Notwendig hierfür ist eine Beschreibung der Verteilung der SiOH-Gruppen auf der Oberfläche. Einige Modelle gehen von einer Christobalit(111)-Oberfläche mit zum Teil paarweise kondensierten SiOH-Gruppen aus [25]. Die SiOH-Gruppen-Dichte liegt hier im Bereich von  $4.5 \text{ nm}^{-2}$ , was sich mit experimentellen Daten deckt [26]. Die Geometrie der Oberflächen kann jedoch durch thermische Behandlung und Kondensation der SiOH-Gruppen gerade bei oberflächenreichen Materialien stark verzerrt vorliegen. Hier soll eine rein statistische Verteilung der Silanol-Gruppen angenommen werden. Dieses Modell vernachlässigt eine gewisse Nahordnung, da die SiOSi-Bindung sehr flexibel ist und beispielsweise Winkel bis  $180^\circ$  ohne großen energetischen Aufwand annehmen kann. Dies zeigt sich beispielsweise durch breite  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Signale amorpher Silica-Materialien [27].

Auf  $150 \text{ nm}^2$  werden 300 Punkte mit den Koordinaten x/y zufällig verteilt. Dazu werden die Koordinaten dieser Punkte mittels Zufallsgenerator festgelegt. Von den 300 Punkten werden willkürlich 20 Punkte entnommen, und deren Abstände zu den 299 Nachbarn berechnet. Für eine höhere statistische Sicherheit werden die restlichen 280 Punkte (Umgebung der 20 Punkte) fünfmal variiert. So werden 28380 Punkt-Punkt-Abstände erzeugt. Die Abstände der nächsten fünf Nachbarn eines jeweiligen Punktes werden bestimmt.

Silanol-Silanol-Abstände unter  $0.25 \text{ nm}$  sind verboten, da solche durch die thermische Vorbehandlung verschwinden. Für die Ausbildung bi- und tripodaler Silanolgruppen wurde wie folgt definiert. Bipodal: Eine benachbarte Silanolgruppe im Abstand von  $0.25 \text{ nm}$  bis  $0.47 \text{ nm}$ ; bipodal, gespannt: Eine benachbarte Silanolgruppe im Abstand von  $0.47 \text{ nm}$  bis  $0.55 \text{ nm}$ ; tripodal: Zwei benachbarte Silanolgruppen im Abstand von  $0.25 \text{ nm}$  bis  $0.47 \text{ nm}$ ; tripodal, gespannt: Eine benachbarte Silanolgruppe im Abstand von  $0.25 \text{ nm}$  bis  $0.47 \text{ nm}$  und eine im Abstand von  $0.47 \text{ nm}$  bis  $0.55 \text{ nm}$ . Es wird eine wirkliche SiOH-Gruppendichte mit Berücksichtigung einer um ca. 25 % zu hoch ermittelten BET-Oberfläche zugrunde gelegt (Kap. 1.1.5). Es wurden experimentelle (wirkliche) SiOH-Gruppendichten von  $1.6 \text{ nm}^{-2}$  ( $2.0 \text{ nm}^{-2}$ ) bzw.  $1.9 \text{ nm}^{-2}$  ( $2.38 \text{ nm}^{-2}$ ) gewählt. Für Si-O- bzw. Metall-O-Bindungslängen wurden  $0.18 \text{ nm}$  festgesetzt.

Die Methode liefert die Häufigkeit der SiOH-Gruppen, die unter den genannten Voraussetzungen den entsprechenden Anbindungsmodus eingehen können. Die Häufigkeit der mono-, bi-, und tripodalen Zentren läßt sich daraus leicht errechnen. Da für tripodale Spezies nicht allein Abstände, sondern auch eine idealerweise gleichseitig-trigonale Anordnung vorausgesetzt werden muß, werden die nach den bereits erwähnten Kriterien erhaltenen Häufigkeiten halbiert (Tabelle 6.2-3).

Bei einer experimentellen Flächendichte der Silanol-Gruppen von  $1.6 \text{ nm}^{-2}$  ( $1.9 \text{ nm}^{-2}$ ) ist der Mittelwert der Abstände zum ersten Nachbarn  $0.52 \text{ nm}$  ( $0.46 \text{ nm}$ ) und liegt damit in einem Bereich, bei dem eine bipodale Anordnung möglich ist. Der durchschnittliche Abstand zum zweitnächsten Nachbarn liegt bei  $0.64 \text{ nm}$  ( $0.55 \text{ nm}$ ). Zum Vergleich dazu ist der Abstand einer regelmäßigen Verteilung bei kubischer Anordnung  $0.707 \text{ nm}$  ( $2 \text{ nm}^{-2}$ , jeder Punkt sitzt in der Mitte eines Quadrat mit der Kantenlänge  $1 \text{ nm}$ ) bzw.  $0.760 \text{ nm}$  bei einer hexagonalen Anordnung.

**Tab. 6.2-3** Statistische Häufigkeiten mono-, bi und tripodaler Spezies bei einem Material.

| Anbindung des Metallzentrums | $p(M)$ , nicht gespannt (gespannt) <sup>a</sup> / % |                                  |                                    |                                 |
|------------------------------|---|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
|                              | $1.6 \text{ nm}^{-2}$ <sup>b</sup>                  |                                  | $1.9 \text{ nm}^{-2}$ <sup>b</sup> |                                 |
|                              | tripodale Spezies möglich                           | keine tripodalen Spezies möglich | tripodale Spezies möglich          | keine tripodale Spezies möglich |
| monopodal                    | 47 (23)   | 46 (22)                          | 31 (13)                            | 29 (12)                         |
| bipodal                      | 45 (62)   | 54 (78)                          | 54 (62)                            | 71 (88)                         |
| tripodal                     | 7 (15)  | -                                | 15 (25)                            | -                               |

<sup>a</sup> Prozentsatz der mono-, bi-, und tripodalen Metallzentren unter der Voraussetzung: bipodal  $d = 0.25 - 0.47 \text{ nm}$ ; bipodal (gespannt)  $d = 0.47 - 0.55 \text{ nm}$ ; tripodal:  $d_1 = d_2 = 0.25 - 0.47 \text{ nm}$ ; tripodal (gespannt)  $d_1 = 0.25 - 0.47 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 0.47 - 0.55 \text{ nm}$ ; <sup>b</sup> experimentelle SiOH-Gruppen-Dichte von  $1.6 \text{ nm}^{-2}$  bzw. von  $1.9 \text{ nm}^{-2}$ .

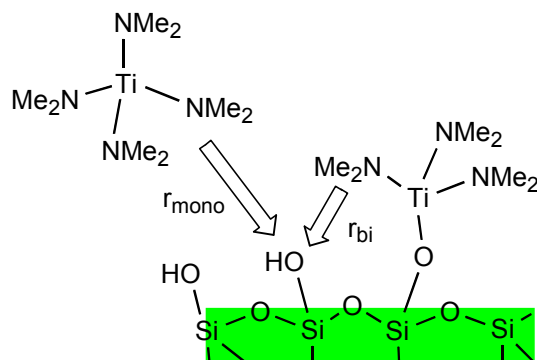
Das Ergebnis zeigt unter anderem, daß tripodale Spezies prinzipiell möglich sind. Kinetische Faktoren sind hier allerdings nicht berücksichtigt. So ist die Wahrscheinlichkeit eines geometrisch optimalen Übergangszustandes zu einer tripodalen Spezies sicher sehr gering, da das vorausgehende bipodale Molekül nur sehr eingeschränkte Freiheitsgrade besitzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Bildung tripodaler Spezies daher vernachlässigt. Kinetische Faktoren, die die Ausbildung mono- und bipodaler Spezies beeinflussen, werden auf den folgenden Seiten diskutiert.



## 6.2.4 Kinetische Betrachtung

Das Bevorzugen der monopodalen Spezies (**HM-8** bis **HM-10**) kann zu Aussagen über die Verteilung oder den Abstand der SiOH-Gruppen verleiten. Für eine ungespannte bipodale Bindung kann man ca. 0.3 bis 0.47 nm veranschlagen, für eine gespannte, bei der sich die SiOTi-Bindung stark Richtung Titanatom verbiegen muß, bis zu ca. 0.55 nm. Unter der Annahme von gleichmäßig kubisch angeordneten SiOH-Gruppen wäre deren gegenseitiger Abstand 0.73 nm (Material **MS-69**). Die Existenz von 20 % bis 40 % bipodaler Spezies zeigt, daß die Silanolgruppen sehr unregelmäßig angeordnet sein sollten. Daher wurde im vorangegangenen Kapitel ein statistisches Modell der Silica-Oberfläche vorgestellt. Der Schluß, daß die Anzahl der bipodalen Spezies gleich der (halben) Anzahl an SiOH-Gruppen, die einen Nachbarn in einem Abstand unter einer bestimmtem Distanz, z.B. 0.5 nm, besitzen, entspricht, ist daraus nicht gerechtfertigt. So sprechen die Aussagen aus Kapitel 5 und aus dem eben vorgestellten statistischen Modell dafür, daß auf jeden Fall auch kinetische Einflüsse eine gewichtige Rolle spielen können und daß die geometrisch mögliche Anzahl an bipodalen Spezies die Werte aus Tabelle 6.2.2 weit übertreffen und etwa 80 % erreichen kann.

Es überlagern sich daher kinetische und oberflächengeometrische Einflüsse. In Kapitel 5 wurden nur kinetische Einflüsse beobachtet, in Kapitel 6.2.3 wurde zusätzlich der Einfluß der Oberflächengeometrie gezeigt. Beides verbunden werden kann, wenn man sich den Einfluß der Oberflächengeometrie (z.B. des Abstandes zweier SiOH-Gruppen) auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion mit oder auf der Oberfläche vor Augen stellt. Dieses soll ein kleines Gedankenexperiment leisten. Dazu sollen die Bildung eines mono- und eines bipodalen Komplexes kinetisch formuliert werden (Abbildung 6.2-3). Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten  $r(\text{mono}) / r(\text{bi})$  entscheidet dabei, wie viele monopodal bzw. bipodal gebundene Oberflächenpezies entstehen.



**Abb. 6.2-3** Die Ausbildung monopodaler bzw. bipodaler Oberflächen-Komplexe als Konkurrenzreaktion

Entscheidend dafür ist das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 / k_2$  (Gleichung 6.2-4 und 6.2-5). Wenn man annimmt, daß  $k_1$  sein Maximum bei einer möglichst großen Entfernung  $d$  zur nächsten SiOH-Gruppe besitzt, so wird  $k_2$  sein Maximum bei einem idealen Abstand  $d$  (z.B. 0.3 nm) durchlaufen. Bei größerem  $d$  sinkt  $r(\text{bi})$ , so daß sich die monopodalen Spezies anreichern und schließlich mehr SiOH-Gruppen bevölkern. Daß  $k_i$  natürlich auch von der Art des Precursors abhängt, ist Gegenstand von nachfolgenden Unterkapiteln und konnte bereits in Kapitel 5 eindrucksvoll demonstriert werden. Wie dort gezeigt worden war, konnte mit (Dimethyl(1S,2S)-pinan-10-ylchlorsilyl)dimethylamin **5**  $k_1$  deutlich erhöht werden, mit dem Ersetzen einer IndMe<sub>2</sub>Si- durch eine HIndMeSi-Gruppe konnte  $k_2$  erhöht werden, das Verhältnis von mono- und bipodalen Silylgruppen wurde damit in beiden Fällen empfindlich beeinflusst. Durch die Konzentration an Precursor konnte  $r(\text{mono})$  ebenfalls beeinflusst werden. Die unten aufgeführten einfachen kinetischen Gleichungen sind exemplarisch für Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> formuliert.

$$r(\text{mono}) = \frac{d[(\text{SiO})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]}{dt} = k_1(d) \cdot [\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]^a \quad \text{Gleichung 6.2-4}$$

$$r(\text{bi}) = \frac{d[(\text{SiO})_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]}{dt} = k_2(d) \cdot [\text{SiOTi}(\text{NMe}_2)_3]^b \quad \text{Gleichung 6.2-5}$$

$d$  ist der Abstand zur benachbarten SiOH-Gruppe; die Geschwindigkeitsfaktoren  $k_i(d)$  enthalten die Anzahl der SiOH-Gruppen ( $k_i$  wird sich im Laufe der Reaktion ändern);  $a$  und  $b$  sind hier unbedeutende Koeffizienten.  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$  ist eine Konzentrationseinheit,  $[(\text{SiO})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  ist als Stoffmenge zu betrachten. Folgende Vereinfachungen liegen dem Modell zugrunde: a) nur ein SiOH-Nachbar wird betrachtet, b) nur der Abstand zur dieser nächsten SiOH-Gruppe wird betrachtet, andere lokale Eigenschaften wie der Winkel zwischen Si-O Bindung und Oberfläche u.a. treten nicht explizit auf.

## 6.2.5 Umwandlung in eine oxidische Oberfläche und zweiter Grafting-Schritt

Das Material **HM-9** soll nun in eine oxidische Oberfläche mit hoher Dispersion an Titan umgewandelt werden. Dazu wurden zunächst die Titanamidspezies hydrolysiert und anschließend dehydratisiert. Durch bloßes Aussetzen des Material an Luft (über Nacht) und anschließender Behandlung im Vakuum (300 °C / 4 h, 10<sup>-3</sup> torr), erhielt man zwar ein farbloses Material, was ein Zeichen einer vollständigen Hydrolyse interpretiert werden kann, aber die Elementaranalyse offenbarte einen Anteil von 2.4 % Kohlenstoff und 0.9 % Stickstoff. Das frei werdende Amin bzw. sonstige organische Spezies konnten durch diese Methode nicht vollständig entfernt werden. Eine Methode, bei der das Material mit einer Mischung von Ethanol und HCl (100 : 1) behandelt wurde, führte dazu, daß etwa die Hälfte des Titans herausgelöst wurde. Daher wurde schließlich das Material an Luft kurz bei 500 °C behandelt, wobei der Kohlenstoffwert des resultierenden, farblosen Materials unter 1 % lag und der Stickstoffwert sich unter der Nachweisgrenze befand. Der geringe Kohlenstoffwert wurde jedoch stets für weitere Berechnungen einkalkuliert. Das calcinierte Material **HM-11** hatte einen Gehalt von 9.59 % Titan, während das Vorgängermaterial **HM-9** einen Anteil von 8.09 % Titan hatte. Der Anstieg liegt im Verschwinden des organischen Anteils begründet (Gewichtsverlust) und entspricht nach Umrechnung sehr genau der theoretischen Erwartung.

Im FTIR-Spektrum treten die Oberflächenhydroxylgruppen wieder auf, was ein Hinweis auf die Oxo-Oberfläche ist. Das geglättete FTIR-Spektrum von Material **HM-11** zeigt eine Bande bei 3690 cm<sup>-1</sup> und eine breite Schulter bei 3645 cm<sup>-1</sup>. Letztere repräsentiert eine TiOH-Gruppe, wobei die Bande bei 3690 cm<sup>-1</sup> wahrscheinlich einer SiOH-Bande zuzuordnen ist. Eine genaue Quantifizierung ist allerdings nicht möglich (Abbildung 6.2-4).

Will man nun Aussagen aus der Elementaranalyse ableiten, so muß man hier berücksichtigen, daß das Titanoxid-modifizierte Material einen Titangehalt enthält, der bei der Berechnung der mono- und bipodalen Spezies zusätzlich mit einbezogen werden muß. Der geringe Kohlenstoffanteil, der bei 0.5 – 1 % liegt, muß bei der Berechnung der SiOH-Gruppen ebenfalls berücksichtigt werden muß. Um den Elementgehalt aus der Elementaranalyse auf den Träger (d.h die Oberflächen-Hydroxylgruppen) zu beziehen, wird er mit dem Faktor  $f$  multipliziert (aus Gleichung 6.2-1):

$$f = \frac{w_i}{w_{i,EA}} = \frac{1}{1 - 10^{-2} \cdot \sum_i w_{i,EA}} \quad \text{Gleichung 6.2.4}$$

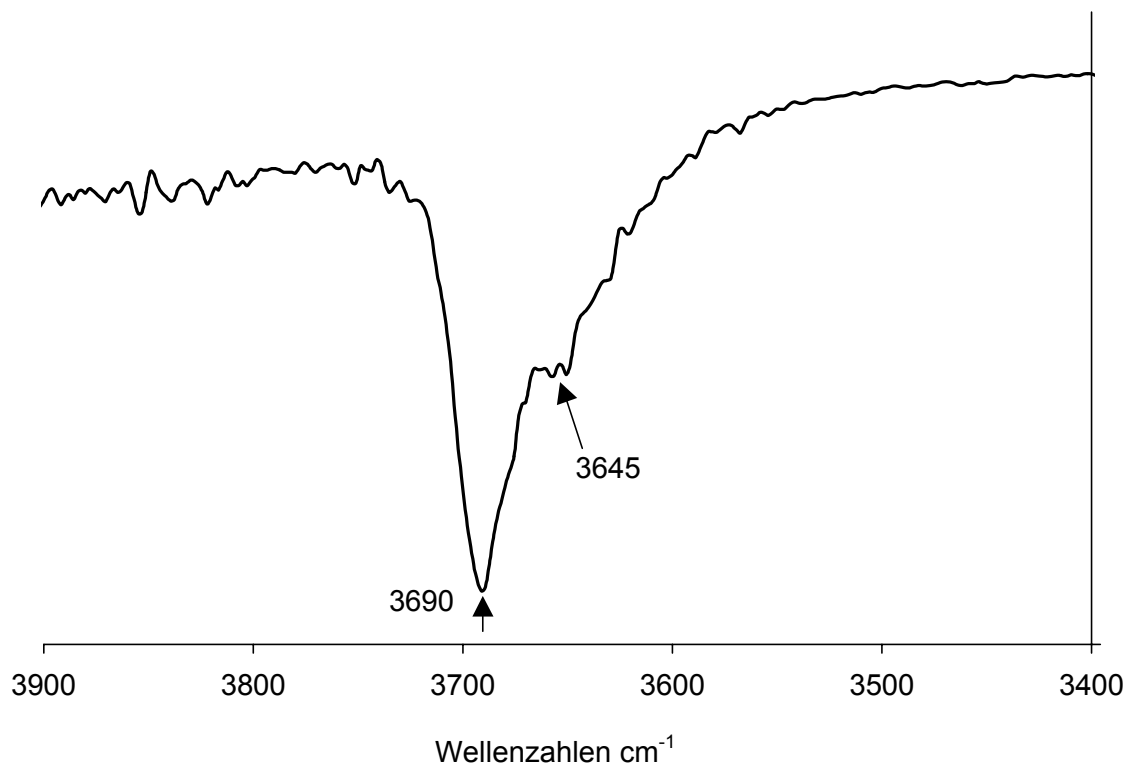
dabei muß der Elementgehalt des Ausgangsmaterials berücksichtigt werden:

$$w_{i,Sek} = w_{i,EA,Sek} \cdot f - w_{j,EA,Prim} \quad \text{Gleichung 6.2.5}$$

Bei der Berechnung von  $f$  muß der Elementgehalt des Ausgangsmaterials wiederum durch folgende Gleichung berücksichtigt werden:

$$f_{n+1} = \frac{1}{1 - \left( 10^{-2} \cdot \sum_i w_{i,EA,Sek} - \frac{1}{f_n} 10^{-2} \cdot \sum_j w_{j,EA,Prim} \right)} \quad \text{Gleichung 6.2.6}$$

$w_{i,EA,Sek}$  sind die Elementaranalysenwerte (in %) des sekundären Material also z.B. der Titanoxid-modifizierte Träger, der bereits mit TMDS oder Titanamid umgesetzt wurde.  $w_{j,EA,Prim}$  sind die Elementaranalysenwerte (in %) des Ausgangsmaterials (z.B. des Titanoxid-modifizierten Trägers). Die Iteration wird so lange durchgeführt, bis der Wert  $f$  auf die dritte Stelle selbstkonsistent ist. Die Laufzahlen  $i,j$  bezieht sich nur auf die Elemente, die beim sekundären Graften zugesetzt wurden, d.h. bei der TMDS-Silylierung: C,H,Si,(N).



**Abb. 6.2-4** FTIR von Material **HM-11**. Eine breite TiOH-Bande ist erkennbar.

Die Hydroxylgruppen können nun wieder über TMDS-Silylierung quantifiziert werden, bei der wie oben alle OH-Gruppen verschwinden. Errechnet wurden dabei  $2.26 \text{ mmol g}^{-1}$  OH-Gruppen, was deutlich weniger erscheint als die  $3.27 \text{ mmol g}^{-1}$  des Ausgangsmaterials. Auch mit Berücksichtigung der Massenzunahme von ca. 18 % durch die TiO-Schicht, sank die

Anzahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen um ca. 20 %. Das bedeutet, dass die TiOH-Spezies untereinander stark kondensiert vorliegen. Unter der Annahme, daß keine SiOTi-Bindungen gebrochen werden, kann man die Anzahl der Ti-O-Ti-Bindungen ausrechnen. Die Bindungen auf die Oberfläche sind 1.4 pro Titan-Zentrum, die OH-Gruppen pro Titan-Atom ca. 1.1. Demnach müssen 1.5 TiOTi Bindungen pro Titan-Atom vorliegen. Es ist freilich unwahrscheinlich, daß bei 500 °C an Luft bei der Gegenwart von Wasser keine TiOSi-Bindungen geöffnet wurden; wurden SiOTi-Bindungen geöffnet, so daß SiOH-Gruppen entstanden, was laut FTIR-Spektrum plausibel wäre, so ist die Anzahl der TiOTi-Konnektivitäten größer als 1.5.

**Tab 6.2-3** Grafting von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  auf einer Titan-modifizierten Oberfläche.

| Material     | $n_{\text{monopodal}} / n_{\text{bipodal}} / \text{mmol g}^{-1}$ |            | monopodale Komplexe / % | OH / $\text{nm}^{-2}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) |
|--------------|--|------------|-------------------------|--|
|              | aus Ti-Wert  | aus C-Wert |                         |  |
| <b>HM-12</b> | 1.1 / 0.6  | 1.1 / 0.6  | 65                      | 1.49 (2.26) <sup>a</sup>                       |
| <b>HM-13</b> | -  | -          | -                       | 1.83 (2.40)                                    |

<sup>a</sup> Silanolgruppendichte des Ausgangsmaterial

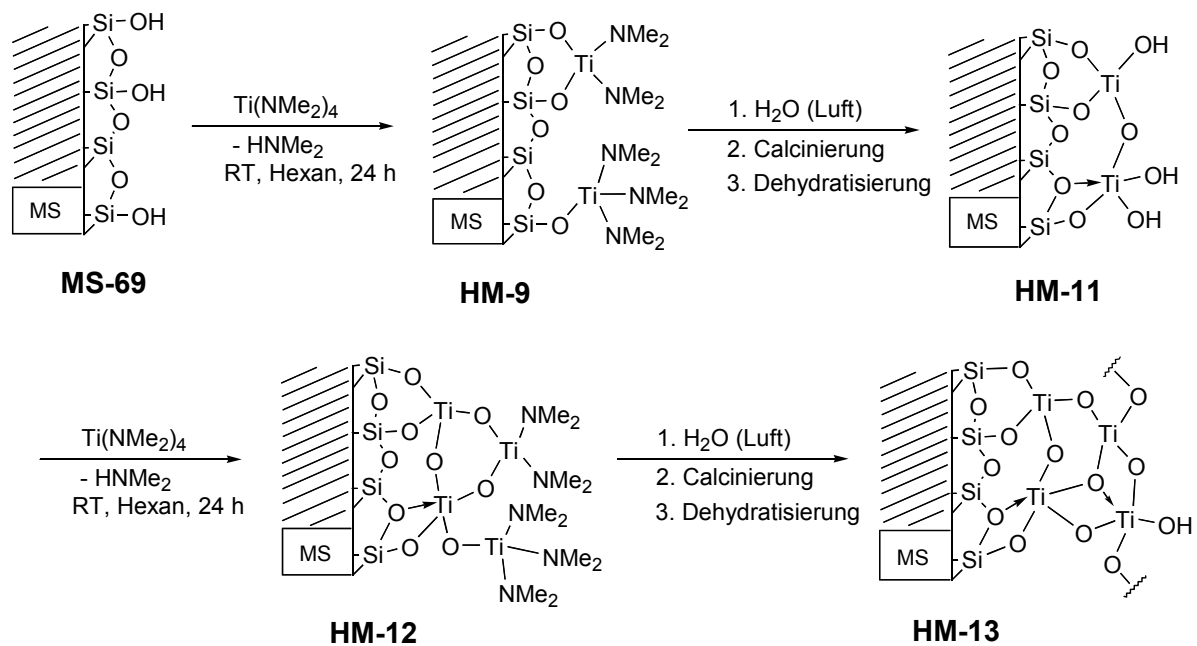
Diese modifizierte Oberfläche wird nun ihrerseits mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  behandelt (Tabelle 6.2-3). Hierbei waren alle Beobachtungen analog zum primären Grafting. Mit der bekannten Menge an SiOH-Gruppen von **HM-11** konnte die Anzahl mono- und bipodaler Komplexe berechnet werden. Der geringe Kohlenstoffgehalt von **HM-11** und dessen Titangehalt wurde in der Rechnung berücksichtigt. Dies wurde anhand eines einfachen iterativen Rechenverfahrens (Gleichung 6.2-6) durchgeführt. Das Verhältnis monopodal zu bipodal von **HM-12** entspricht etwa dem Vorgängermaterial **HM-9**, die Neigung zu bipodalen Spezies ist aber größer, wenn man die geringere Oberflächendichte an OH-Gruppen in Betracht zieht. Dies kann auf eine andere Verteilung oder eine größerer Flexibilität der neu gebildeten TiOH-Gruppen zurückgeführt werden. Die höhere Neigung zu bipodalen Komplexen auf  $\text{TiO}_x$ -modifizierten Oberflächen konnte auch bei Verwendung von  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  nachvollzogen werden (folgendes Kapitel).

Dieses Material wurde wiederum calciniert, das resultierende Material **HM-13** hat nun einen Titan-Gehalt von ca. 15.3 %, was einem Si/Ti-Verhältnis von etwa 3.7 entspricht. Die Anzahl der Hydroxylgruppen liegt mit  $2.40 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $1.83 \text{ nm}^{-1}$ ) höher als beim vorhergehenden Material.

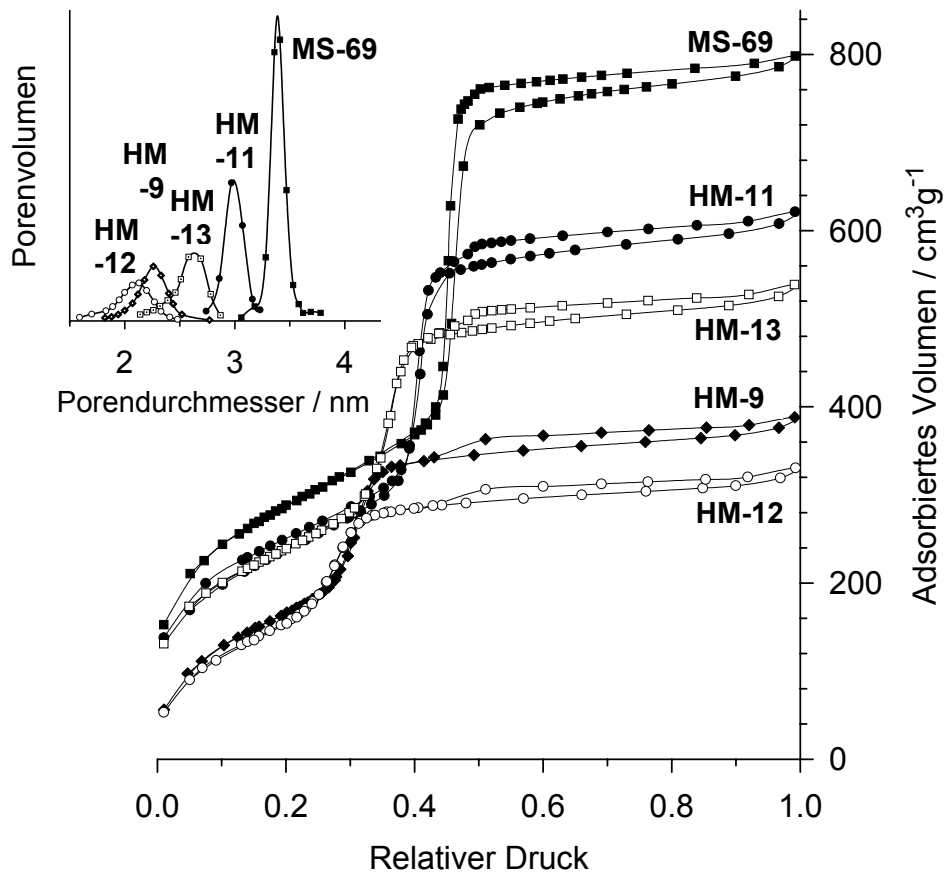
6.2.6 N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen an Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-behandelten Materialien

Die Hybrid-Materialien wurden vermessen, vor allem um Änderungen der Porendurchmesser beobachten zu können. Allerdings ist, wie in Kapitel 1.1.5 dargelegt, die Methode umstritten, zumal es hier um Materialien mit unterschiedlichen, auch nicht-oxidischen Oberflächen handelt. Hier interessieren aber ausschließlich Porendurchmesser-differenzen [22]; die Ergebnisse müssen zeigen, ob der räumliche Anspruch möglicher Oberflächenspezies, der leicht abgeschätzt werden kann, wiedergegeben wird.

Ein einfaches Modell einer monopodalen Spezies ergibt für eine monopodal gebundene Titanamid-Einheit eine „dynamische“ Größe von ca. 0.5 nm, bipodale Einheiten sind als etwas kleiner zu betrachten, da ihre Freiheitsgrade eingeschränkt sind (Schema 6.2-5). Für die Einengung der Pore ergibt sich der doppelte Wert, etwa 1 nm. Für eine Schicht aus stark quervernetzten TiOH-Einheiten ergibt sich eine Größe von etwa 0.2 nm, was verständlich wird, wenn man sich die fehlenden Dimethylamid-Gruppen und die Quervernetzung der Ti(OH)<sub>x</sub>-Einheiten vor Augen stellt. Die Ergebnisse aus der N<sub>2</sub>-Physisorption zeigen zunächst, daß alle diese Materialien immer noch eine sehr schmale Porendurchmesserverteilung besitzen. Dies steht im Kontrast zu den Monosilazan-silylierten Materialien (Kapitel 5.2).



**Schema 6.2-5** Intraporenchemie am Beispiel Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und deren Einfluß auf Porendurchmesser und -volumen.



**Abb. 6.2.6** N<sub>2</sub>-Isothermen und PDV der Materialien **MS-69**, **HM-9**, **HM-11** bis **HM-13**.

In Kapitel 5.2 wurde jeweils eine recht breite Porendurchmesserverteilung erhalten, was möglicherweise mit der Geometrie der Silylgruppen zusammenhängt, die keine gleichmäßige, sphärische Geometrie zeigen wie beispielsweise ein monopodales Titanamid. Besonders bemerkenswert ist jedoch, daß die zuvor abgeschätzten Größenverhältnisse recht exakt und in sich konsistent wiedergegeben werden (Abbildung 6.2-6, Tabelle 6.2-5). So sinkt der gemessene Porendurchmesser nach der Reaktion mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> um etwa 1.1 nm, nach Calcinieren ist der Porendurchmesser um etwa 0.4 nm kleiner als beim Ausgangsmaterial. Dies kann als ein Hinweis auf eine einheitliche Titanoxid-Schicht interpretiert werden, zumal die Porendurchmesserverteilung kaum weiter ist als die des Ausgangsmaterials. Die Porenvolumina der Materialien verhalten sich ebenfalls entsprechend. Bei der Bildung von großen TiO<sub>x</sub>-Clustern (in den Poren) würde man eine breitere Porendurchmesserverteilung erwarten, manchmal erscheinen auch bimodale Verteilungen [22]. In Tabelle 6.2.5 sind die Ergebnisse von Physisorptionsmessungen dargestellt. Es fällt jedoch auf, daß nach der Reaktion mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> der Porenradius des MCM-41-Materials um nur 0.7 nm sank (**HM-8**), während es bei MCM-48 (**HM-9**) um 1.1 nm zurückging.

**Tab. 6.2.5** Physisorptionsdaten der mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  behandelten mesoporösen Silica-materialien.

| Material   | $d_p$ / nm | $a_{\text{BET}}$ / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_p$ / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ |
|--|------------|--|------------------------------------|
| [MCM-41] <b>MS-9</b>                                 | 3.3        | 1000   | 0.95                               |
| [MCM-48] <b>MS-62</b>                                | 2.2        | 1360   | 0.97                               |
| [MCM-48] <b>MS-69</b>                                | 3.4        | 1050   | 1.21                               |
| [MCM-41] $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_x$ <b>HM-8</b>     | 2.7        | 620  | 0.45                               |
| [MCM-48] $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_x$ <b>HM-9</b>     | 2.3        | 660  | 0.54                               |
| [MCM-48] $\text{Ti}(\text{OH})_x$ <b>HM-11</b>       | 3.0        | 910  | 0.93                               |
| [MCM-48] $\text{TiOTi}(\text{NMe}_2)_x$ <b>HM-12</b> | 2.1        | 630  | 0.45                               |
| [MCM-48] $\text{TiOTi}(\text{OH})_x$ <b>HM-13</b>    | 2.8        | 790  | 0.74                               |
| [MCM-48] $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_x$ <b>HM-10</b>    | $< 1.5^a$  | - <sup>a</sup>                               | $0.4^a$                            |
| [MCM-48] $\text{Ti}(\text{OH})_x$ <b>HM-14</b>       | $(1.7)^a$  | - <sup>a</sup>                               | $0.52^a$                           |

<sup>a</sup> hier liegt keine Typ-IV-Isotherme mehr vor, es können somit keine zuverlässigen Porositätsdaten ermittelt werden.



### 6.3 Grafting von $Ti(OiPr)_4$ auf mesoporösem Silica

Für die Ermittlung der Podalität von  $Ti(OiPr)_4$ -modifizierten Materialien über den Titan-Gehalt wird Gleichung 6.2-2 verwendet, soll der Kohlenstoffgehalt zugrunde gelegt werden, so muß Gleichung 6.2-3 leicht modifiziert werden, da jeder Ligand jetzt drei Kohlenstoffatome besitzt.

$$x_{mono} = \frac{1}{6} \left( \frac{10 \cdot w_i}{M_C \cdot n_{OH}} - 3 \right) \quad \text{Gleichung 6.3-1}$$

Die Anwendung dieser Gleichungen führt aber, anders als bei den Titanamiden, hier zu widersprüchlichen Aussagen. Gleichung 6.3-1 liefert einen Wert, der wesentlich mehr monopodalen Titan-Atomen entspricht als über den Titan-Wert bestimmt wurden. Will man, was vernünftig ist, dem Titan-Wert eher Glauben schenken, so bedeutet dies, daß das Material zuviel Kohlenstoff enthält, als es den erwarteten Oberflächenkomplexen entspräche. Die Erklärung lautet, daß die entstandenen Titanalkoxideinheiten eine starke koordinative Bindung zu entstandenen Alkoholmolekülen eingehen. Diese Bindung ist so stark, daß der Alkohol – anders als das Amin - im Vakuum bei ca. 100 °C auch nach Stunden nicht entfernt werden kann. Ähnliche Beobachtungen wurden schon von Bouh et al. geäußert [8], ferner ist bekannt daß Titanalkoxide in Lösung zur Bildung von Oligomeren neigen, während  $Ti(NMe_2)_4$  in Lösung monomer vorliegen soll [28].

Will man dem unbestätigten, aus dem Titangehalt abgeleiteten Wert glauben, so liegen auf Material **HM-15** 0.9 mmol $g^{-1}$  monopodale Spezies und 1.2 mmol $g^{-1}$  bipodale Komplexe vor (Ausgangsmaterial: Material **MS-69**, 1.88 nm $^2$ ). Die Neigung zu bipodalen Komplexen ist hier also höher. Voraussetzung der Berechnung war, daß im FTIR genauso wie nach dem Grafting mit  $Ti(NMe_2)_4$  keine SiOH-Gruppen mehr detektierbar waren. Das Ergebnis zeigt, daß, wie vom statistischen Modell gefordert, eine wesentlich höhere Anzahl bipodaler Spezies möglich ist als die bei den Materialien **HM-8** bis **HM-10** der Fall war.

Calcinieren liefert Material **HM-16**, das mit 8.55 % deutlich weniger Titan enthält als das Amid-behandelte Titan Material. Die Bestimmung der Hydroxyl-Gruppen ergibt 2.45 mmol $g^{-1}$ , was leicht höher ist als bei dem analogen, mit Dimethylamid behandelten Material. Vielleicht läuft die Ausbildung von TiOTi-Brücken schwieriger ab, da mehr bipodale Spezies vorliegen. Bei der zweiten Umsetzung mit  $Ti(OiPr)_4$  resultieren ausschließlich bipodal gebundene Titan-Atome. Calcinieren bei 500 °C ergibt ein Material, das 12.8 % Titan

enthält, also deutlich weniger als das Material **HM-13** mit 15.3 %. Dies wird als die unmittelbare Folge der Tendenz von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  angesehen, überwiegend bipodal gebundene Titan-Atome zu produzieren.

Was die Ursache für die Tendenz zu bipodaler Verankerung betrifft, ist es zu vermuten, daß hier die Bildung der monopodalen Spezies langsamer verläuft verglichen mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ , (siehe Kapitel 6.2.2). Alkoxide sind generell weniger reaktiv als Amide, außerdem liegt  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  in Lösung meist dimer vor [28]. Ist das Alkoxid auf der Oberfläche monopodal angebunden, so liegen wahrscheinlich wieder monomere Einheiten vor, da ja auch überschüssiges Reagenz durch Waschen mit Hexan entfernt werden konnte. Die Bildung des monopodalen Komplexes ist also deutlich gehemmt, während die Folgereaktion, nämlich die Ausbildung der zweiten Verankerungseinheit relativ dazu schneller abläuft. Im Gegensatz dazu proklamierten Bouh et al. jedoch dimere, verbrückende Alkoxidspezies auf der Oberfläche von Aerosil 200 [8].

Die Physisorptionsdaten entsprechen weitestgehend denen der Amid-modifizierten Materialien aus dem letzten Kapitel. Der Effekt des etwas größere Alkoxidkomplexes wird durch die Tatsache, daß mehr bipodale Spezies vorliegen, ausgeglichen, so daß die Daten **HM-15** und **HM-17** fast exakt den Amid-Analoga entsprechen. Hier fällt allerdings noch deutlicher auf, daß nach dem zweiten Aufbringen von Titanoxid der Porendurchmesser kaum mehr verändert wird (**HM-16**, **HM-18**). Dies könnte so interpretiert werden, daß die zweite Schicht an Titan vor allem Lücken auskleidet, die nach dem ersten Calcinieren entstanden sind (siehe auch Abbildung 6.2-4).

**Tab. 6.3-1** Grafting von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  auf MCM-48.

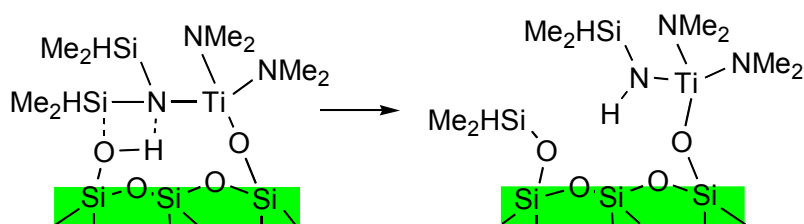
| Material     | $n_{\text{monopodal}} / n_{\text{bipodal}}$<br>aus Ti-Wert /<br>$\text{mmol g}^{-1}$ | OH / $\text{nm}^{-2}$<br>( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | Physisorption                                  |  |                                 |
|--------------|--|---|--|--|---------------------------------|
|              |  |   | $a_{\text{s, BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{p}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{p, Des}} / \text{nm}$ |
| <b>HM-15</b> | 0.9 / 1.2  | 1.87 (3.27) <sup>a</sup>                          | 650  | 0.55                                       | 2.3                             |
| <b>HM-16</b> | -  | 1.58 (2.45)                                       | 935  | 0.99                                       | 3.1                             |
| <b>HM-17</b> | 0.0 / 1.2  | -   | 610  | 0.42                                       | 2.1                             |
| <b>HM-18</b> | -  | 1.54 (2.15)                                       | 840  | 0.83                                       | 3.0                             |

<sup>a</sup> Silanolgruppendifichte des Ausgangsmaterials.

## 6.4 Grafting von $Ti(NMe_2)_3[N(SiHMe_2)_2]$ auf mesoporösem Silica

### 6.4.1 Vorbemerkungen

Hier sollte ein Precursor eingesetzt werden, mit dem mehr bipodale Spezies erhalten werden können als mit  $Ti(NMe_2)_4$  selbst, der aber trotzdem noch die vorteilhaften Eigenschaften eines Amids besitzt. Das Einführen einer Bis(dimethylsilyl)amid-Gruppe hat außerdem den Vorteil einer spektroskopische Sonde (SiH Funktion) mit der Oberflächenreaktionen mittels FTIR-Spektroskopie beobachtet werden können. Gemäß Kapitel 6.2.2 kann man den Anteil bipodaler Komplexe erhöhen, wenn man sicherstellt, daß die primäre Reaktion mit der Oberfläche, d.h. die Ausbildung der monopodalen Spezies, gegenüber der Bildung der zweiten Anbindung verlangsamt wird. Diese konnte für  $Ti(OiPr)_4$  plausibel nachvollzogen werden, genauso wie für die Silylierungsstudien in Kapitel 5. Bei der hier untersuchten Verbindung ist der gesamte sterische Anspruch größer, was die primäre Reaktion, die Annäherung an die Oberfläche mit der Ausbildung eines 4-Zentren-Übergangszustandes, merklich verlangsamen dürfte. Es ist aber leicht einzusehen, daß die sekundäre Reaktion von diesem Umstand wenig beeinflußt werden sollte. Jedoch kann die Reaktion mit dieser Verbindung schwieriger verlaufen, da prinzipiell der Amidligand *und* der Silylamidligand protoniert und abgespalten werden könnte und ferner der Silylamidligand eines bereits verankerten Komplexes mit einer benachbarten SiOH-Gruppe gemäß Schema 6.4-1 reagieren könnte.



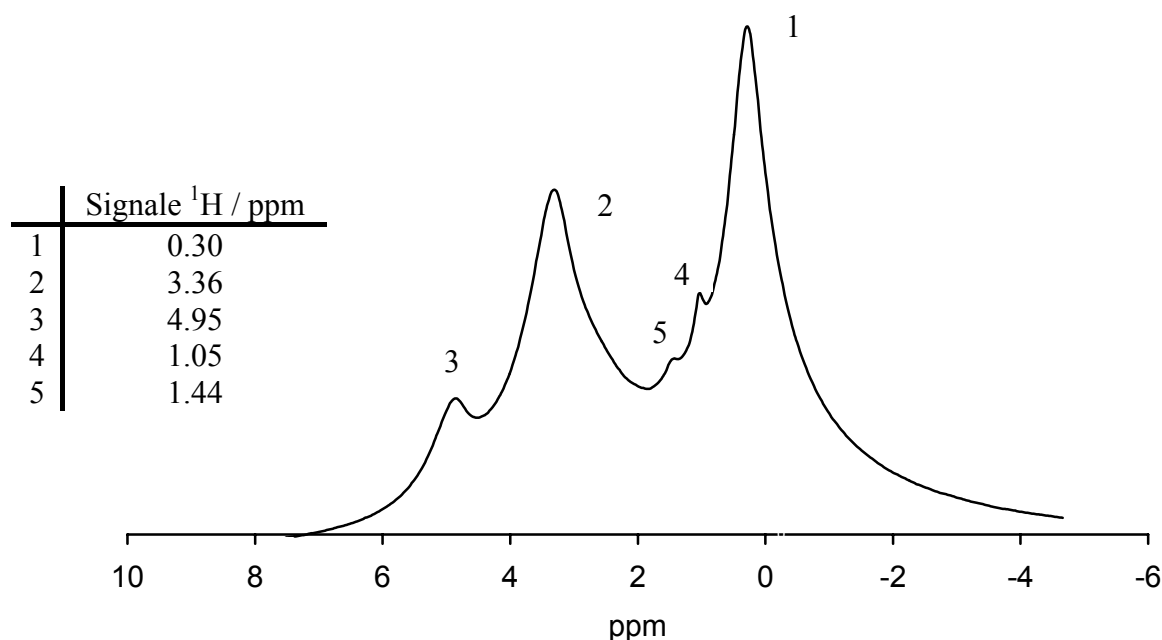
**Schema 6.4-1** Nebenreaktion eines verankerten Titansilylamidkomplexes. Dabei wird eine Silylgruppe über ein 4-Zentren-Übergangszustand mit einem Proton der Silanolgruppe ausgetauscht.

Die Befürchtung, daß bei der Reaktion des Komplexes mit der Oberfläche Silylamin anstelle von Dimethylamin abgespalten werden könnte, kann entkräftet werden, da aus Gründen der höheren Basizität des Alkylamin und der besseren sterischen Voraussetzung sicherlich die Dimethylamid-Einheit reagieren wird. Die in Abbildung 6.4-1 formulierte Reaktion aber kann durchaus stattfinden, wenn nicht mit Überschuß an Titanamid gearbeitet

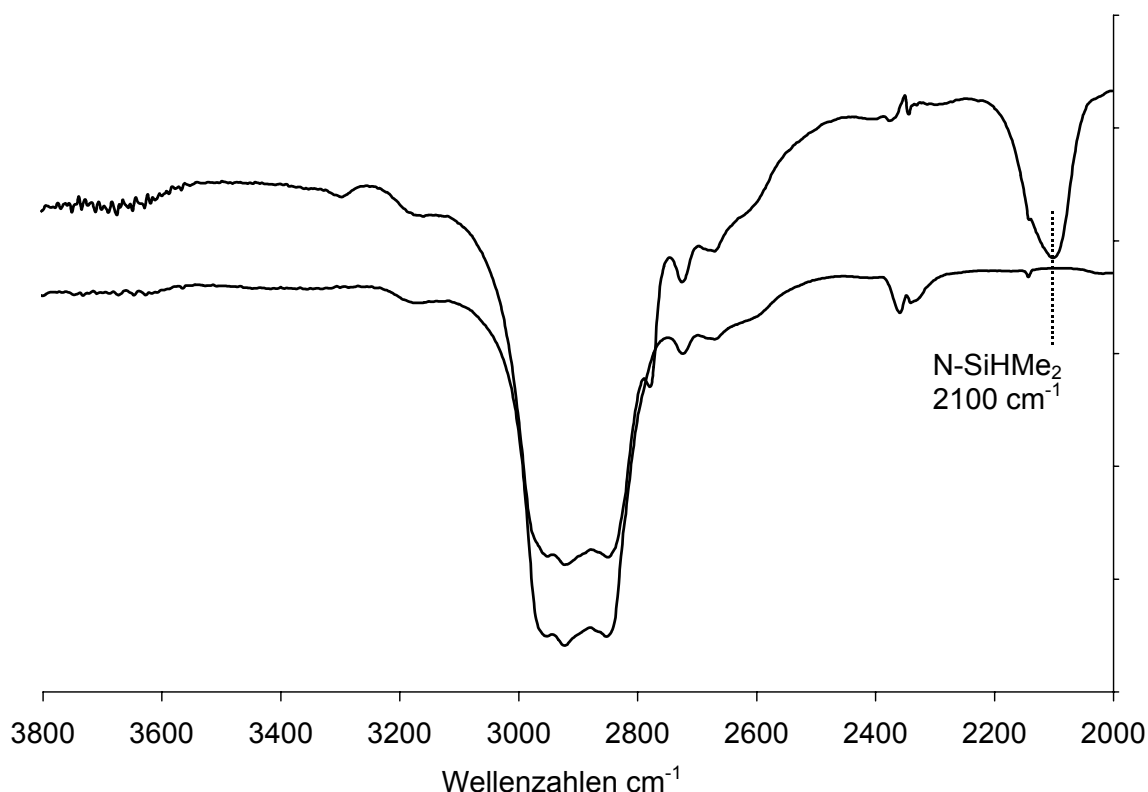
wird, oder wenn die Geschwindigkeit dieser Nebenreaktion ähnlich groß oder größer sein sollte wie die Verankerungsreaktion selbst. Es müssen also Methoden gefunden werden, wie dies festgestellt werden kann.

#### 6.4.2 Charakterisierung des mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ $[\text{N}(\text{SiMe}_2)_2]$ umgesetzten Trägers

Da neben dem Auftreten mono- und bipodaler Spezies auch eine begleitende Silylierung stattfinden kann, muß diese zunächst ausgeschlossen bzw. quantifiziert werden. Um vorab das Verhältnis zwischen Alkylamidgruppen und Silylamidgruppen abzuschätzen, wurde das Material mittels  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie vermessen. Das dabei grob abgeschätzte Intensitätsverhältnis der verschiedenen Amidgruppen  $\text{N}[\text{SiH}(\text{CH}_3)_2]_2$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  liegen etwas unter 3 : 2. Dieses Verhältnis ist bei der Ausgangsverbindung 2 : 3 (Abbildung 6.4-2). Dies zeigt zumindest, daß überwiegend der Alkylamidligand abreagiert hat. Um weiterhin festzustellen, ob begleitende Silylierung stattgefunden hat, wurde das Material mit Methanol umgesetzt. Methanol sollte alle Amidgruppen am Metall verdrängen, wobei die Silyoxan-Gruppen, die aus der begleitenden Silylierung stammen, nicht abreagieren werden (Abbildung 6.4-3).



**Abb. 6.4-2**  $^1\text{H}$ -MAS-NMR von Material **HM-19**. Signalzuordnung: (1)  $\text{SiCH}_3$ ; (2)  $\text{NCH}_3$ ; (3)  $\text{SiH}$ ; (4),(5) Hexan.



**Abb 6.4-3** FTIR-Spektren von **HM-19** und **HM-20**. Nach Umsetzen mit Methanol verschwindet die SiH-Schwingung bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$  komplett.

**Tab. 6.4-1** verschiedene geringe Silylierungsgrade.

| Silylierungsgrad <sup>a</sup>   | 0 %                | 5 %                | 10 %               |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| mono : bi : silyl   | 0.94 : 1.17 : 0.00 | 1.05 : 1.06 : 0.11 | 1.17 : 0.94 : 0.23 |
| C-Wert <sub>theor</sub> (exp.: 17.3 %)                                      | 17.4               | 18.0               | 18.6               |
| <sup>1</sup> H-NMR <sub>theor</sub> SiCH <sub>3</sub> :<br>NCH <sub>3</sub> | 2.8 : 2            | 2.7 : 2            | 2.6 : 2            |

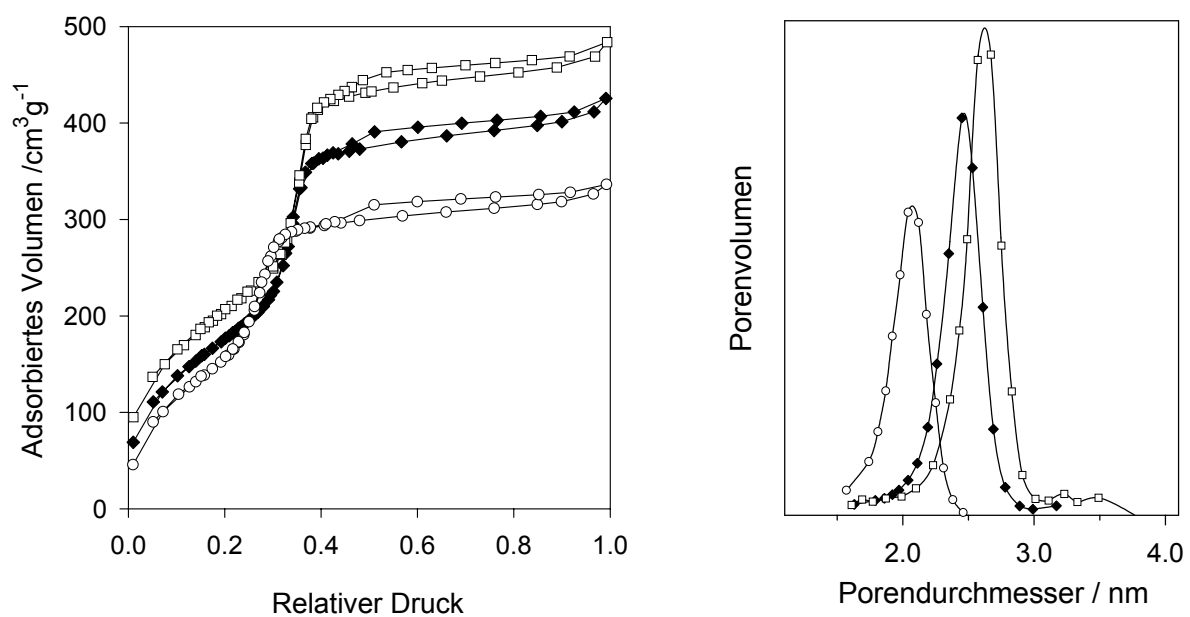
<sup>a</sup> Silylierungsgrad: x % der Oberflächenspezies sind SiO-gebundene Silylgruppen.

Gemäß diesem Spektrum existiert nach Umsetzen mit Methanol keine detektierbare SiH-Gruppierung mehr auf dem Träger. Die Silylierung hat daher nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß stattgefunden. Mit dem bekannten Titangehalt des Materials können nun theoretische C-Werte und NMR-Intensitätsverhältnisse abgeleitet werden und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Diese Daten sind in Tabelle 6.4.1 aufgelistet.

Sowohl die Daten, die aus den Elementaranalysen abgeleitet wurden, als auch das FTIR-Spektrum sind also Hinweise darauf, daß *keine* Silylierung von Silanolgruppen stattfand. Das <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum kann allerdings nur so ungenau quantifiziert werden kann, daß auch

höhere Silylierungsgrade vertretbar wären. Aus der Tabelle 6.4-1 ist auch ersichtlich, daß die begleitende Silylierung einen drastischen Einfluß auf das Verhältnis mono- und bipodal verankerter Titankomplexe hätte.

Wie theoretisch gefordert, bildet dieser Titankomplex also einen höheren Anteil bipodaler Spezies aus. Bei einem Silylierungsgrad von 0 % ist das Verhältnis monopodal : bipodal = 0.9 : 1.2, während bei  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  das Verhältnis 1.4 : 1.0 ist. Dies unterstreicht nochmals die Aussagen, die in den Kapiteln 6.2.4 und 5.3.2 gemacht wurden. Ein „Wermutstropfen“ bleibt allerdings: Ein „qualitativer Widerspruch“ zu den bislang konsistenten Ergebnissen bietet das NMR-Spektrum des mit Methanol umgesetzten Materials **HM-20** (nicht abgebildet). Hier müßten die  $\text{SiCH}_3$ -Signale völlig verschwinden, erhalten wurde aber ein grob abgeschätztes Intensitätsverhältnis  $\text{OCH}_3$  :  $\text{SiCH}_3$  von ca. 4 : 1, was einem Silylierungsgrad von etwa 25 % entspräche. Eine mögliche Erklärung jedoch wäre, daß das frei werdende TMDS mit Methanol so reagiert, daß die  $\text{SiH}$ -Gruppe oxidiert wird [29]. Da eine solche Reaktion bei Raumtemperatur sonst nicht abläuft, müßte diese Reaktion hier von den stark Lewis-aciden Titanalkoxid-Zentren katalysiert worden sein. Dies könnte zu dem Zeitpunkt angenommen werden, als alle  $\text{NMe}_2$ -Liganden bereits durch  $\text{MeOH}$  ersetzt waren, aber der Bis(dimethylsilyl)amid-Ligand sich noch am Titan-Zentrum befand [30]. Das resultierende  $\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$  würde dabei zu einem Teil auf der Oberfläche zurückbleiben.



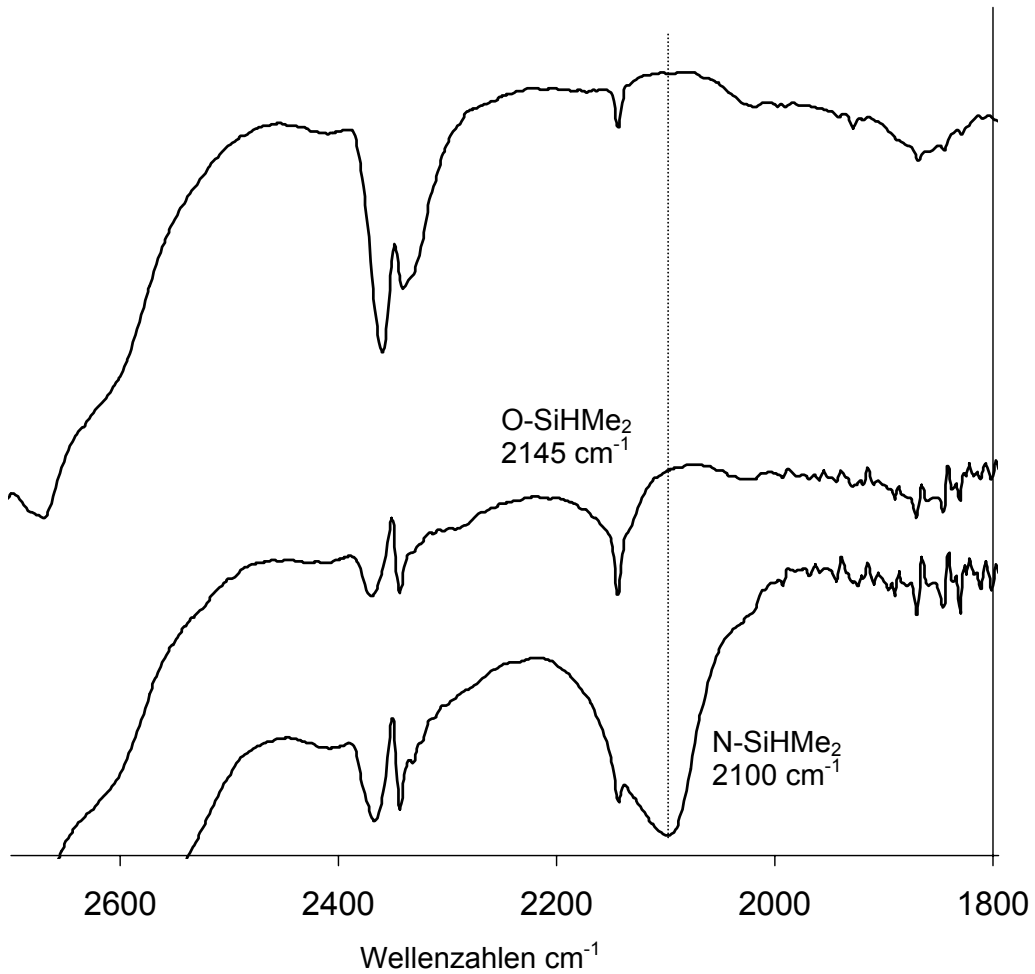
**Abb. 6.4-3** Physisorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung von Material **HM-19** (unten) und **HM-20** (Mitte). Oben: Material **HM-30** (**HM-9**, mit Methanol umgesetzt).

**Tab. 6.4-2** Physisorptionsdaten von **HM-19** und **HM-20** und Vergleich mit einem  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ -gegraftetem Material

| Material  | $d_{\text{P,Des}} / \text{nm}$ | $a_{\text{s, BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ |
|---|--------------------------------|---|---|
| $[\text{MCM-48}]\text{Ti}(\text{NMe}_2)_x$ <b>HM-9</b>                              | 2.3                            | 660   | 0.54                                      |
| $[\text{MCM-48}]\text{Ti}(\text{OMe})_x$ <b>HM-30</b>                               | 2.6                            | 790   | 0.69                                      |
| $[\text{MCM-48}]\text{Ti}(\text{NMe}_2)_x[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ <b>HM-19</b> | 2.1                            | 650   | 0.46                                      |
| $[\text{MCM-48}]\text{Ti}(\text{OMe})_x$ <b>HM-20</b>                               | 2.5                            | 700   | 0.59                                      |

Die Physisorptionsdaten von Material **HM-19** geben verglichen mit **HM-9** den größeren räumlichen Anspruch des bdsa-Liganden wieder. Ferner kann man aus den Physisorptionsdaten sehen, daß das mit Methanol umgesetzte Material im Falle des Dimethylamids „größere“ Physisorptionsdaten aufweist als im Falle des heteroleptischen Silylamid-Amids. Dies weist darauf hin, daß tatsächlich ein größerer Ligand wie das theoretisch geforderte  $\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$  zurückblieb. Eine höherer Anteil bipodaler Spezies allein würde nämlich das Gegenteil bedingen, nämlich größere Poren, Porenvolumina und Oberflächen.

Durch eine niedrigere Konzentration an Precursor sollte nun eine begleitende Silylierung erzwungen werden. Es wurde daher ein Unterschub an Titanprecursors von 0.85 Ti / SiOH gewählt. Dabei wurde das MCM-41-Material **MS-20** mit einer SiOH-Gruppen-Dichte von  $1.69 \text{ nm}^{-2}$  verwendet. Laut Titan-Elementaranalyse wurden auf **HM-21** 1.2 monopodale und 0.9 bipodale Komplexe verankert, was durch Kohlenstoffanalyse recht gut bestätigt wird. Wie bei Material **HM-19** konnte auch hier eine deutlich stärkere Tendenz zu bipodal gebundenem Titan festgestellt werden. Durch die Elementaranalyse wird daher keine begleitende Silylierung angezeigt. Daß begleitende Silylierung als direkte Konkurrenzreaktion zur Ausbildung der bipodalen Spezies aber auftritt, wurde dennoch vom FTIR-Spektrum des MeOH-behandelten Materials gezeigt (**HM-22**). Es verbleibt eine schwache, aber deutlich sichtbare SiH-Schwingung bei ca.  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , typisch für  $\equiv\text{SiOSiHMe}_2$ -Gruppierungen. Die geringe Intensität der Schwingung zeigt jedoch, daß die Silylierung nur in sehr geringem Ausmaß stattfand, für deren Indikation die Genauigkeit der Elementaranalyse nicht ausreicht.



**Abb. 6.4-4** Begleitende Silylierung bei **HM-21**. Unten: **HM-21**, Mitte: **HM-22** oben: **HM-20** (keine Silylierung). Die kleine scharfe Bande bei ca. 2145 cm<sup>-1</sup> ist ein Artefakt, das sich leider mit der SiH-Schwingung überlagert. Das Spektrum von **HM-22** ist verglichen mit den anderen stärker vergrößert.



### 6.5 Die Reaktion von $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit der Silicaoberfläche / Erzeugung einer $\text{BiO}_x$ -Schicht

Um eine möglichst breite Anwendung des Grafting-Prinzips zu erschließen, wurde hier in dieser Hinsicht ein Vertreter der Hauptgruppe untersucht. Da Bismut-Dimethylsilylamide bislang nicht zugänglich waren und Bismutalkylamide als lichtempfindlich gelten, wurde hier mit  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  gearbeitet. Allein durch die Größe des Bismutatoms sollte die bipodale Anbindung begünstigt sein, wobei aber eine „kinetische“ Prognose nur bedingt erfolgen kann. Es ist allerdings anzunehmen, daß keine begleitende Silylierung erfolgt, da frei werdendes  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  als Silylierungsreagenz relativ reaktionsträge ist [32]. Das Grafting von Bismut ist auch daher von Interesse, da Bismut-modifizierte mesoporöse Materialien eine interessante Vorstufe für Ammonoxidationskatalysatoren wären. Für den Graftingprozeß wurde hier ein ähnliches MCM-48 Material zugrunde gelegt wie für die Verankerung des Titanamids, des Titanalkoxids und von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ . Es ist bemerkenswert, daß aufgrund des schweren Bismutkomplexes ca. 40 % des Materials **HM-23** aus „Metallorganik“ besteht.

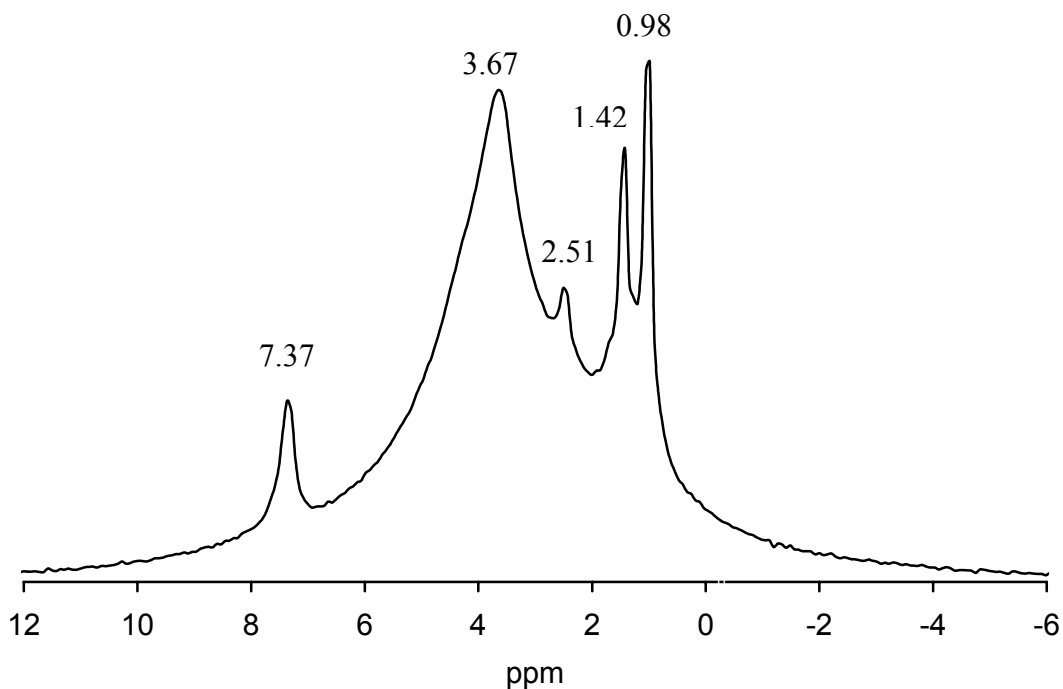


Abb. 6.5-1  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum Material **HM-24**.

Das Stattfinden von begleitender Silylierung zumindest in größerem Rahmen konnte ausgeschlossen werden. Dafür wurde das Hybridmaterial mit MeOH umgesetzt (**HM-24**). Das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum dieses Materials (ebenso wie das  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum,

nicht abgebildet) zeigt, daß (a) alle Silylamidliganden verschwunden sind und (b) keine auf diese Weise detektierbaren SiCH<sub>3</sub>-Gruppen mehr vorlagen (Abbildung 6.5-1). Das Spektrum zeigt die zu erwartenden Methoxy-Gruppen (3.67 ppm), die Signale bei 2.51 ppm und 7.37 ppm können Toluol zugeordnet werden. Ferner sind Signale, die Hexan zugeordnet werden können zu sehen (0.98 ppm und 1.42 ppm), das sich vermutlich wie Toluol in Mikroporen eingeschlossen befindet.

**Tab. 6.5-1** Grafting von Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] auf MCM-48.

| $n_{\text{monopodal}} / n_{\text{bipodal}}$<br>/ mmolg <sup>-1</sup> | aus Bi-Wert | aus C-Wert | monopodale<br>Komplexe / % | OH / nm <sup>-2</sup><br>(mmolg <sup>-1</sup> ) | Bi-Gehalt /<br>Gew.-% |
|--|-------------|------------|----------------------------|---|-----------------------|
| <b>HM-23</b>   | 1.1 / 0.9   | 0.8 / 1.1  | 40 - 55                    | 1.84 (2.91)                                     | 41.7                  |

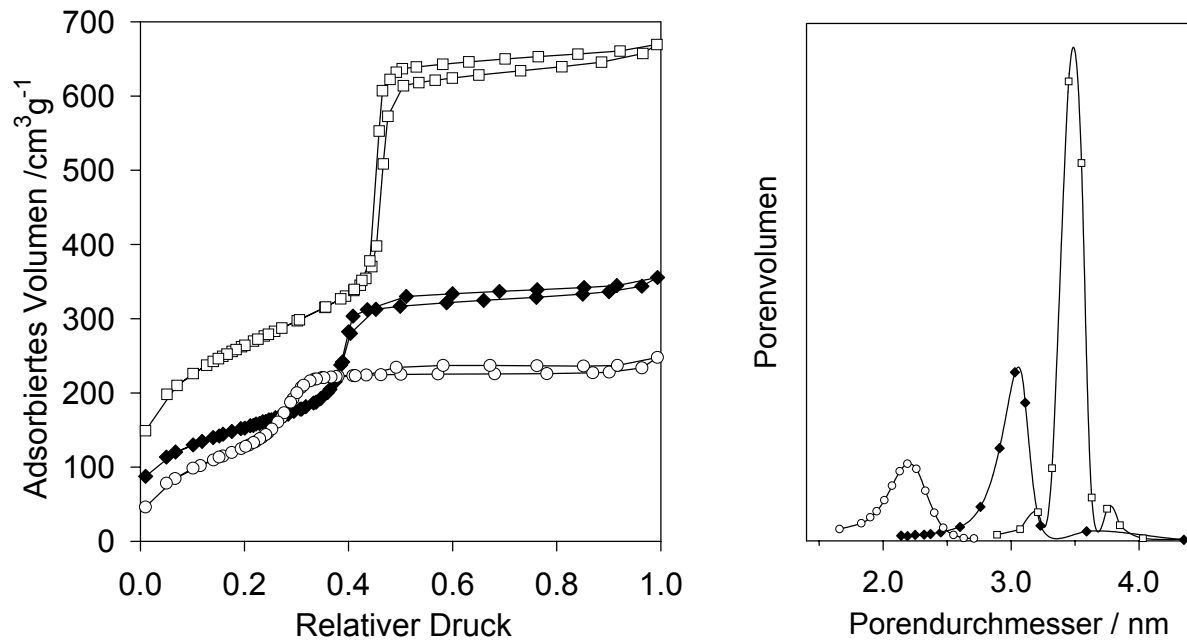
Die Übereinstimmung der errechneten Werte für mono- und bipodale Komplexe ist hier recht schlecht. Über die Gründe kann allerdings nur spekuliert werden. Es ist möglich, daß der Bi-Gehalt hier als zu hoch bestimmt wurde. Er wurde hier mit 41.7 % ermittelt, bezogen auf den MCM-48 Träger. Nach Calcination wurde ein Wert von etwa 28 % erhalten, wobei natürlich theoretisch ebenfalls 41.7 % zu erwarten gewesen wären. Dies läßt annehmen, daß die elementaranalytische Bestimmung dieses Elements mit der hier verwendeten Methode problematisch ist. Der hier verwendete Träger besitzt außerdem einen gewissen Anteil an Mikroporosität. Sowohl TMDS als auch Bi[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> hinterlassen bei der Reaktion mit der Oberfläche einen kleinen Anteil nicht umgesetzter SiOH-Gruppen (FTIR). Auch dies könnte die Bestimmung der Podalitäten erschweren.

**Tab. 6.5-2** N<sub>2</sub>-Physisorptionsdaten.

| Material  | $d_{\text{P,Des}} / \text{nm}$ | $a_{\text{s,BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ |
|---|--------------------------------|--|---|
| [MCM-48] <b>MS-72</b>   | 3.5                            | 950  | 1.02                                      |
| [MCM-48]Bi[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> <b>HM-23</b> | 2.2                            | 510  | 0.33                                      |
| [MCM-48]Bi(OH) <sub>x</sub> <b>HM-25</b>                                  | 3.0                            | 560  | 0.53                                      |

Die Physisorptionsdaten (Tabelle 6.5-2, Abbildung 6.5-2) zeigen klar den Rückgang des Porendurchmessers während des Grafting-Prozesses von ca. 3.5 nm auf 2.2 nm an. Nach Calcinieren steigt der Wert des Porendurchmessers wieder auf ca. 3.0 nm an. Dieses Material besitzt weiterhin eine schmale Porendurchmesserverteilung, was als Hinweis auf eine

regelmäßige Dispersion von  $\text{BiO}_x$ -Einheiten auf der Oberfläche interpretiert wird. Im FTIR-Spektrum ist im interessanten Bereich nur eine Schwingung bei ca.  $3695\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (nicht abgebildet). Die  $\text{BiOH}$ -Schwingungen sind vermutlich (a) zu breit und / oder (b) unterscheiden sich wenig in ihrer Wellenzahl von den  $\text{SiOH}$ -Schwingungen.



**Abb. 6.5-2** MCM-48 Grafting von  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  auf MCM-48 (**HM-23**, unten), nach Calcinieren (**HM-25**, mitte). Das Ausgangsmaterial ist **MS-72** (oben).

## 6.6 Ge(OEt)<sub>4</sub>-modifiziertes mesoporöses Silica

### 6.6.1 Modifikation der MCM-48 Oberfläche mit Germanium

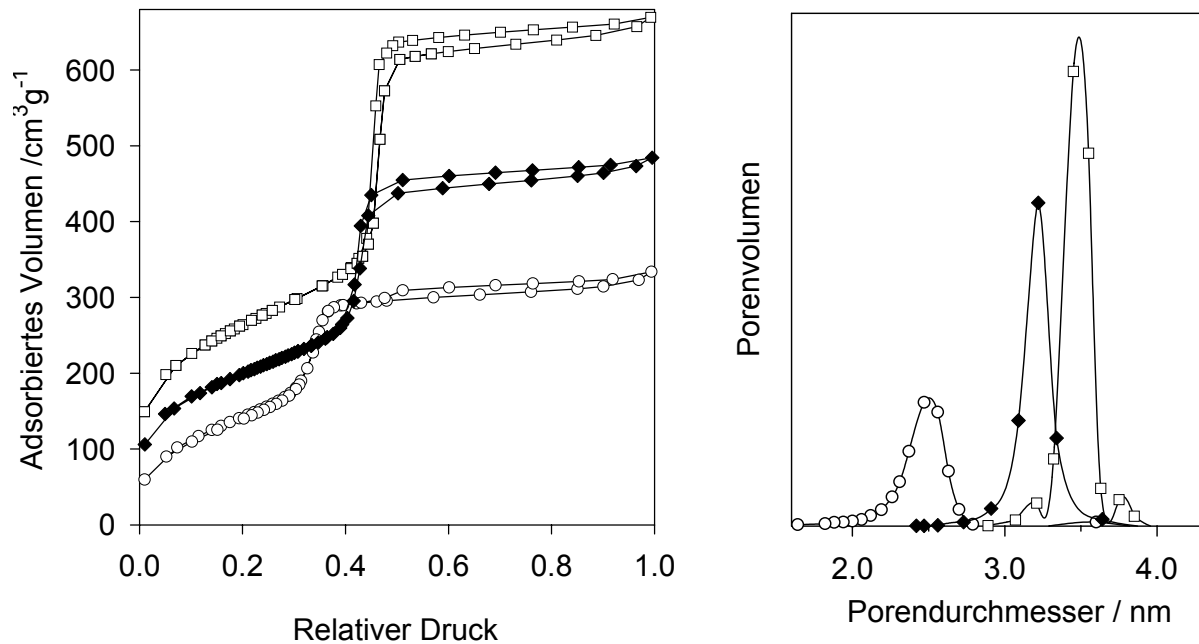
Um der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche andere chemische Eigenschaften zu verleihen, war hier das Ziel GeO<sub>x</sub>-Einheiten auf der Oberfläche zu erzeugen. Ein Aspekt dieser Bemühungen war es, bestimmte Aussagen aus der Literatur über das katalytische Verhalten eines Germanium-dotierten Ti-MCM-41 am eigenen System nachzuvollziehen und zu beurteilen. Diese Autoren verwendeten dazu GeBu<sub>4</sub> bzw. Et<sub>3</sub>GeCl [33]. Nach der Behandlung eines MCM-41-Materials mit GeBu<sub>4</sub> wurde in Si/Ge-Verhältnis von 640 erhalten. Mit Et<sub>3</sub>GeCl als Precursor erhielten diese Autoren einen mehr als zehnmal höheren Germanium-Gehalt, der jedoch trotz allem mit 1.8 Gew.-% sehr gering ist.

Um eine möglichst vollständige Beladung mit Germanium zu erreichen, wurde Ge(OEt)<sub>4</sub> auf einem MCM-48-Trägermaterial grafted. Die (exakte) Bestimmung der Podalität war hier nicht möglich, da Germanium über Neutronenaktivierungsanalyse des *calcinierten* Materials bestimmt wurde (11.2 % Germanium). Die erhaltene Si/Ge-Verhältnis von ca. 9 ist etwas höher als entsprechende Si/Ti-Verhältnisse von ca. 8 beim Grafting mit Ti(OiPr)<sub>4</sub>, was seinen Grund überwiegend in der etwas kleineren Oberfläche dieser MCM-48 Charge hat. Der Germaniumgehalt ist jedoch weit höher als die Werte, die Oldroyd et al. erhielten [33]. Wenn man aus diesem Germanium-Gehalt von 11.2 % den Anteil mono- und bipodaler Germaniumeinheiten abschätzt, so erhält man 1.1 bi- und 0.8 monopodal verankerte Einheiten. Der daraus resultierende C-Gehalt (11.1 %) ist etwas niedriger als der experimentell bestimmte von 13.5 %. Allerdings muß auch hier wie bei Titan erwogen werden, daß wahrscheinlich nicht alle Ethanolmoleküle durch die Vakuumbehandlung entfernt werden konnten. Germanium besitzt verglichen mit Silicium eine erhöhte Tendenz zur Ausbildung der Koordinationszahl 6.

Die Physisorptionsdaten des calcinierten Materials sprechen wie in den anderen bislang besprochenen Fällen dafür, daß eine recht homogene Dispersion von GeO<sub>x</sub>-Einheiten auf der Oberfläche vorliegt (Abbildung 6.6-1, Tabelle 6.6-1). Die Germanium-Ethoxid-Komplexe beanspruchen etwa gleich viel Raum wie beispielsweise die Titan-*iso*-Propoxid- oder -Dimethylamid-Einheiten (Kapitel 6.3).

Anders als bei dem TiO<sub>x</sub>- oder BiO<sub>x</sub>-modifizierten Material sind hier im FTIR-Spektrum sowohl SiOH als auch GeOH-Banden deutlich zu unterscheiden. Quantitative Aussagen sind

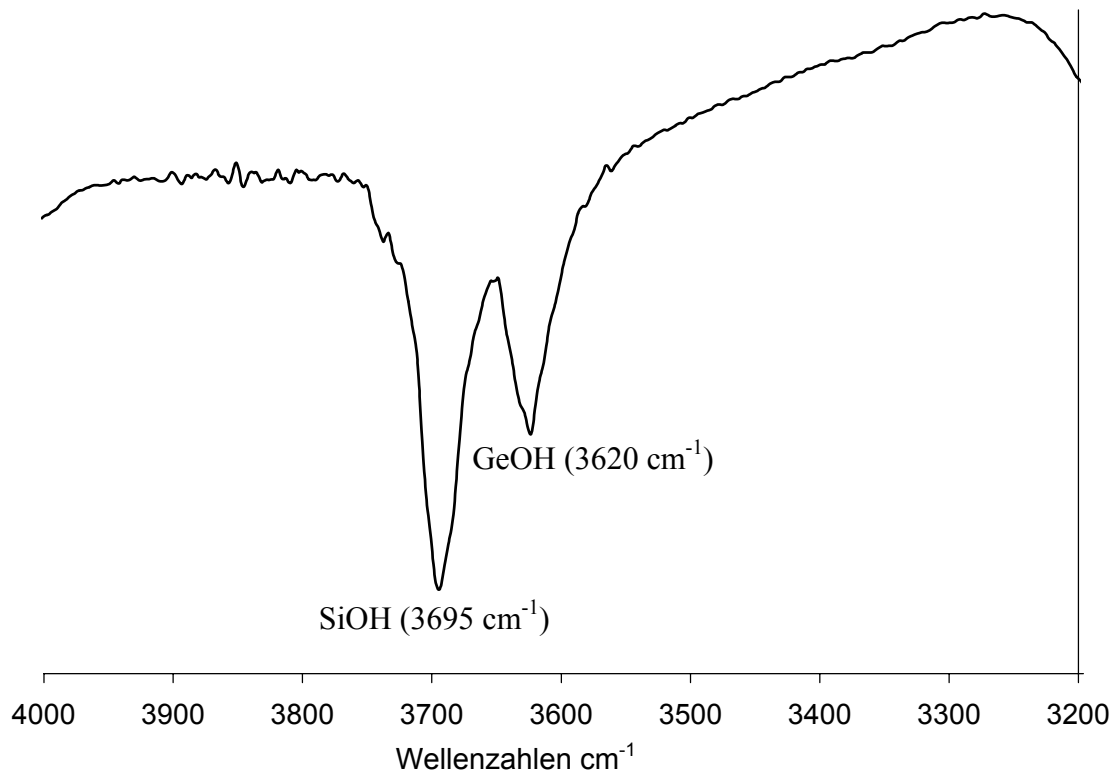
natürlich nicht möglich, jedoch kann aus diesem Spektrum wie aus den Physisorptionsdaten abgeleitet werden, daß Germaniumoxid überwiegend keine Nano-Partikel bildet, sondern recht gleichmäßig über der Oberfläche dispergiert vorliegt. Die Tatsache, daß wie auch bei  $\text{TiO}_x$  und  $\text{BiO}_x$  noch viele  $\text{SiOH}$ -Gruppen vorhanden sind, die ja nach dem Graften zunächst verschwunden sind, zeigt, daß  $\text{SiOE}$ -Bindungen und wahrscheinlich auch  $\text{SiOSi}$ - und  $\text{EOE}$ -Bindungen (mit  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Bi}, \text{Ti}$ ) während des Calcinationsvorgangs aufbrechen und wieder kondensieren. Bei diesem Prozeß möchte das System eine Minimierung der Oberflächenspannung anstreben, soweit dies kinetisch möglich ist. Eine Oberflächendichte von Germanium, Titan oder Bismut von grob 1 bis  $2 \text{ nm}^{-2}$  ist weit entfernt von den jeweiligen Flächendichten in den kristallinen Oxiden, so daß es leicht einzusehen ist, daß sich die Oberfläche bei Temperaturen von ca.  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  umordnen wird.



**Abb. 6.6-1**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisotherme des  $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ -gegrafteten Materials vor (**HM-26**, unten) und nach Calcinieren (**HM-27**, mitte). Oben: MCM-48-Ausgangsmaterial **MS-72**.

**Tab. 6.6-1** Physisorptionsdaten der Germanium-modifizierten MCM-48 Materialien.

| Material  | $d_{p, \text{Des}} / \text{nm}$ | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|---|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| [MCM-48] <b>MS-72</b>                           | 3.5                             | 950  | 1.02                              |
| [MCM-48] $\text{Ge}(\text{OEt})_x$ <b>HM-26</b> | 2.5                             | 560  | 0.47                              |
| [MCM-48] $\text{Ge}(\text{OH})_x$ <b>HM-27</b>  | 3.2                             | 690  | 0.72                              |



**Abb. 6.6-2** FTIR von **HM-27**. Eine GeOH-Bande ( $3620\text{ cm}^{-1}$ ) ist deutlich zu erkennen.

### 6.6.2 Grafting von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ auf einer $\text{GeO}_x$ -modifizierten Oberfläche

Auf die  $\text{GeO}_x$ -modifizierte Oberfläche wurde nun  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  grafted. Das resultierende Material hat einen molaren Ti- (Ge/Si)-Anteil von 10% (9%, 80 %), wobei die Titankomplexe teils über  $\equiv\text{GeO}-$ , teils über  $\equiv\text{SiO}-$  Gruppen grafted sind (siehe FTIR-Daten, Abb. 6.6-2, Abb. 6.6-4). Mit diesem Material soll der Einfluß der „Oxo-Liganden“ der Komplexe in der Katalyse untersucht werden. Der Porendurchmesser von **HM-28** ist gegenüber **HM-26** und **HM-27** nochmals deutlich gesunken (2.1 nm), was zeigt, daß der Titankomplex erfolgreich auf der  $\text{GeO}_x$ -modifizierten Oberfläche installiert wurde. Auch hier resultierten wie bei den anderen Oberflächen, auf denen  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  grafted wurde, überwiegend monopodale Komplexe, die Farbe des Materials ist wie in den anderen Fällen, bei denen  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  grafted wurde, gelb.

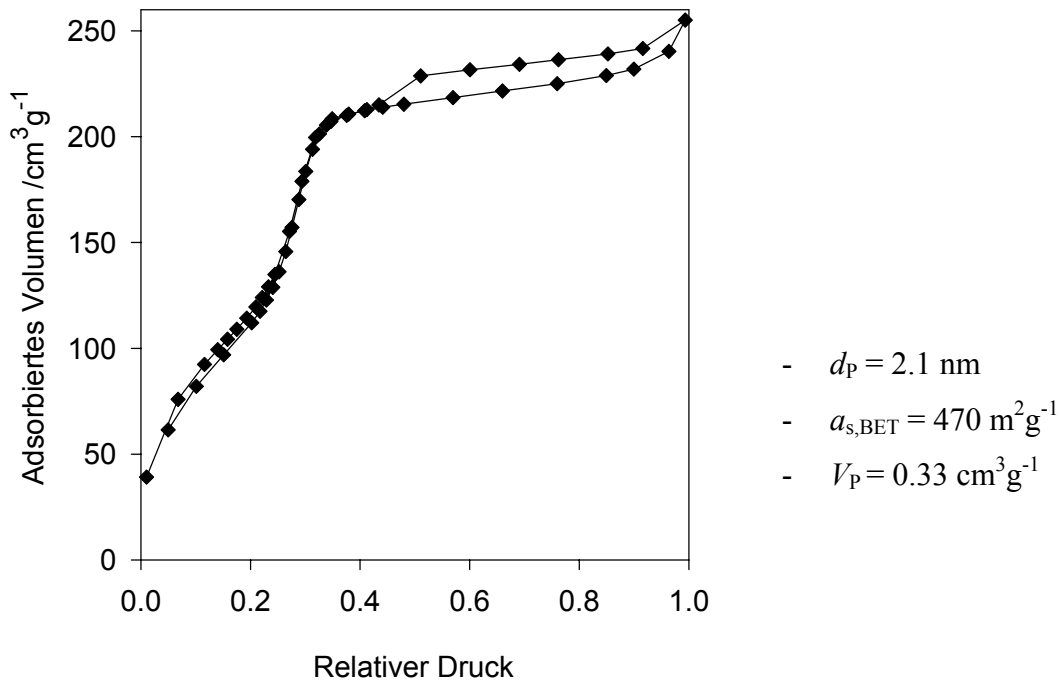


Abb. 6.6-3 Isotherme von HM-28.

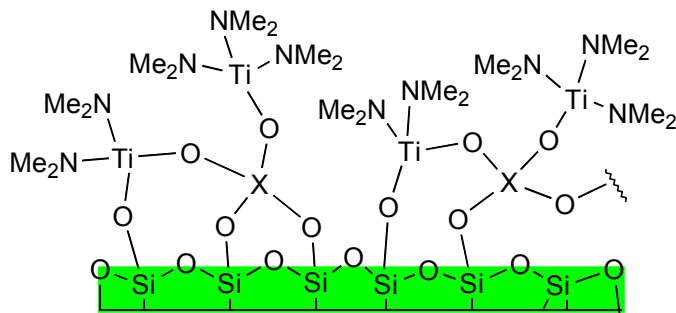


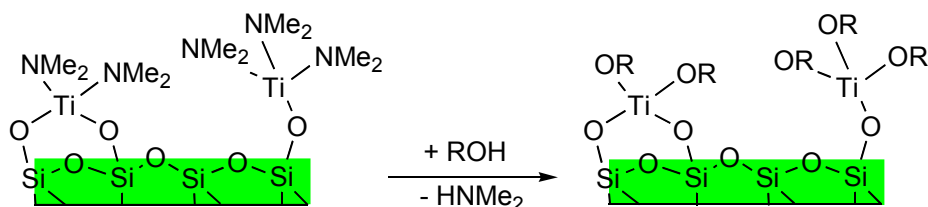
Abb. 6.6-4 Metallkomplexen, grafted auf einer modifizierter Trägerunterlage (hier: X = Ti, Ge).

### 6.7 Erzeugung von Titan-Alkoxid-Oberflächen-Komplexen

Die durch Grafting von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  oder  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3[\text{N}(\text{SiMe}_2)_2]$  erzeugten Oberflächen-spezies sind aufgrund ihrer Reaktivität nützliche Vorstufen für diverse Zielverbindungen. Die Wahl der Alkoxide als die hier avisierte „Modell-Verbindungs-kategorie“ ist dabei folgendermaßen zu begründen [23,31,34]:

- Verschiedenste Alkohole sind leicht verfügbar.
- Hohe Lewis-Acidität der Titanalkoxide läßt gute katalytische Eigenschaften erhoffen.
- Erzeugung monomerer und isolierter Alkoxidspezies [8].

Die Umsetzung erfolgt äußerst einfach durch Zugabe des Alkohols zu einer Hexan-Suspension des Amid-Hybridmaterials. Zunächst wurde untersucht, ob eine vollständige Umsetzung des Amids mit dem Alkohol erfolgt. Dies kann hier besonders einfach kontrolliert werden, indem die Farbänderung des Hybridmaterials von gelb nach farblos beobachtet wird. Die Vollständigkeit der Umsetzung kann weiterhin verifiziert werden a) durch Elementaranalyse (N-Analysen-Wert  $\rightarrow 0!$ ) oder b) durch die Änderung des Porendurchmessers bzw. -volumens ( $-\text{NMe}_2$  wird durch  $-\text{OR}$  verdrängt).



**Abb. 6.7-1** Ligandaustausch von Oberflächen-Amiden mit Alkohol

**Tab. 6.7-1** Umsetzungen von Amiden mit verschiedenen Alkoholen.

| Ausgangsmaterial                           | Alkohol                   | Zielmaterial |
|--|---------------------------|--------------|
| [MCM-41]TiNMe <sub>2</sub> <b>HM-8</b>     | Methanol                  | <b>HM-29</b> |
| [MCM-48]TiNMe <sub>2</sub> <b>HM-9</b>     | Methanol                  | <b>HM-30</b> |
| [MCM-48]TiOTiNMe <sub>2</sub> <b>HM-12</b> | Methanol                  | <b>HM-31</b> |
| [MCM-48]GeOTiNMe <sub>2</sub> <b>HM-28</b> | Methanol                  | <b>HM-32</b> |
| [MCM-48]TiNMe <sub>2</sub> <b>HM-9</b>     | Neopentylalkohol          | <b>HM-33</b> |
| [MCM-48]TiNMe <sub>2</sub> <b>HM-9</b>     | Tris(tert.-Butyl)Methanol | <b>HM-34</b> |



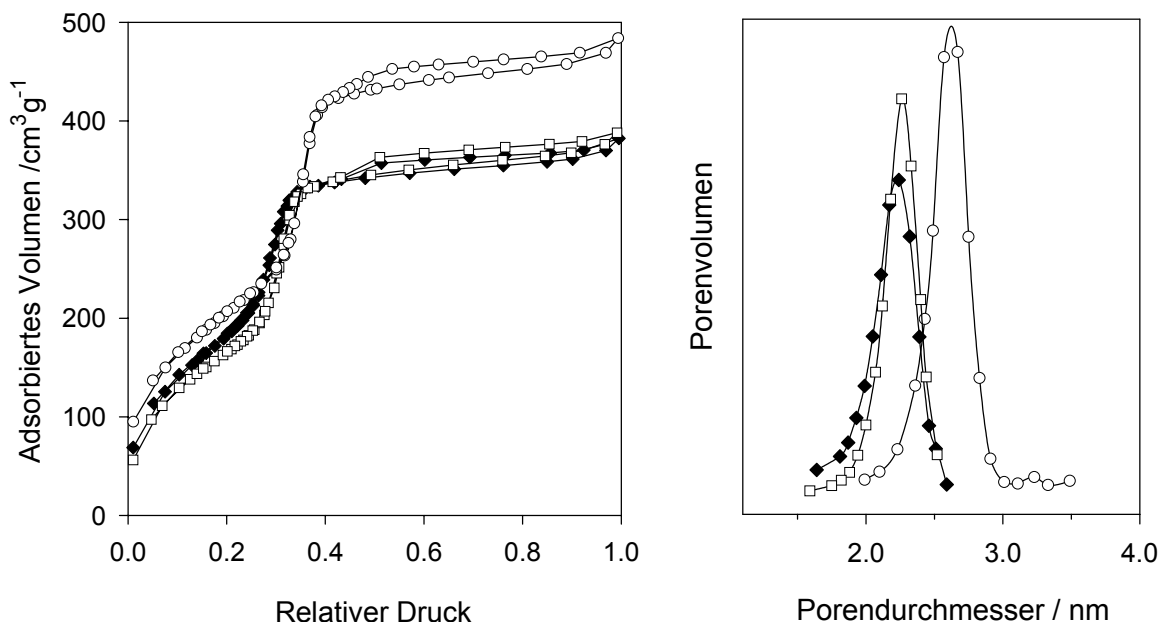
Es wurden die Titanamid-gegrafteten Materialien **HM-8**, **HM-9** und **HM-12** mit Methanol umgesetzt. Ferner wurde **HM-9** mit Neopentylalkohol und mit Tris(*tert.*-butyl)methanol umgesetzt. Von den beiden zuletzt erwähnten Alkoholen wurde ca. 20 % Überschuß verwendet, während von MeOH wesentlich höhere Überschüsse (ca. 5 fach) gewählt wurden, da andernfalls eine exakte Dosierung nicht gewährleistet werden konnte. Methanol wurde mit einer Spritze direkt in die Suspension des Hybridmaterials zugetropft. Dabei verschwand die gelbe Farbe des Amidkomplexes bereits während des Zutropfvorgangs. Nach Zugabe von Neopentylalkohol blieb die Farbe zunächst unverändert. In der Zeitskala von Stunden verblasste die gelbe Farbe jedoch, nach Rühren über Nacht blieb schließlich ein farbloses Hybridmaterial zurück. Wurde statt Neopentylalkohol Tris(*tert.*-butyl)methanol verwendet, so konnte auch nach Rühren über Nacht kein Farbumschlag beobachtet werden.

Die Stickstoffwerte der Elementaranalyse der Materialien **HM-29** – **HM-33** lagen im allgemeinen unter 0.5 %, was als nahezu quantitativer Umsatz interpretiert werden kann. Die verbleibenden N-Spuren rühren womöglich von an Titan koordinierenden Aminmolekülen her. Die einzige Ausnahme ist das mit Tris(*tert.*-butyl)methanol umgesetzte Material, das noch sehr viel Stickstoff enthielt und ebenso seine gelbe Farbe bewahrte. Der gemessene Kohlenstoffwert ergab, daß nur etwa die Hälfte der Titanatome einen Tritoxyliganden besitzen. Der N-Wert (5.3 %) war dafür allerdings zu niedrig. Möglich ist, daß die Probe aufgrund einer Undichtigkeit mit Feuchtigkeitsspuren kontaminiert wurde, wobei Amin in Freiheit gesetzt wird. Trotzdem beeinträchtigt dieser Umstand nicht die Aussagekraft dieses Experiments. Es ist vielmehr ein Hinweis darauf, daß nur ein Typ der Oberflächen-Komplexe, wahrscheinlich die monopodal verankerten, mit diesem Alkohol umgesetzt werden.

Die Werte der Titan-Elementaranalyse entsprechen denen des Amid-substituierten Materials. Alle relativen Abweichungen liegen hierbei deutlich unter 10 %. Allerdings wurden bei dem mit Neopentylalkohol **HM-33** behandelten Material um 20% zu niedrige Werte festgestellt. Auch der Kohlenstoffwert ist hierbei deutlich zu niedrig, wenn man die Anzahl mono- und bipodaler Spezies von Material **HM-30** zugrunde legt (Theorie ca. 36 %, gemessen: ca. 22 %). Wird der unwahrscheinliche Fall einer Kontamination mit Feuchtigkeit und anschließender Desorption des Alkohols ausgeschlossen, dann liegt der Schluß nahe, daß bereits bei der Umsetzung mit dem Alkohol ein gewisser Teil an monopodal gebundenem Titan als Tetrakisneopentoxytitan abgelöst wurde („Degrafting“). Dabei reagierten die frei werdenden OH-Gruppen praktisch gleichzeitig mit benachbarten monopodalen Oberflächenkomplexen zu bipodalen Komplexen. So würden nach diesen Werten 1.3

$\text{mmol g}^{-1}$  und  $0.6 \text{ mmol g}^{-1}$  bi- bzw. monopodale Komplexe resultieren. Dieses Modell würde sowohl den zu niedrigen Kohlenstoffwert als auch den niedrigen Titangehalt erklären. Eine ähnliche Neigung von Alkoxiden zu bipodalen Komplexen wurde bereits beim Graften von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  festgestellt. Die Daten des Oberflächen-Methoxids **HM-30**, des Neopentoxids **HM-33** und des Dimethylamids **HM-9** sind in Abbildung 6.7-2 zu sehen.

Die Kohlenstoffwerte der analysierten Methoxykomplexe waren im Falle von **HM-29** und **HM-30** zu hoch. Beim Errechnen eines numerischen Wertes erhielt man 1 bzw. 0.6 zusätzliche MeOH-Moleküle pro Titanatom. Für **HM-31**, bei dem die Titankomplexe auf einer  $\text{TiO}_x$ -modifizierten Oberfläche sitzen, wurde nahezu kein Überschuß an Kohlenstoff gemessen, was darauf hinweist, daß die Lewis-Acidität dieser Oberflächenspezies geringer ist.



**Abb. 6.7.2**  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen einer  $\text{Ti}(\text{OMe})_x$  (oben) und einer  $\text{Ti}(\text{ONEopent})_x$  (schwarze Rauten) modifizierten Oberfläche. Zum Vergleich ist das  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_x$ -modifizierte Material abgebildet (weiße Quadrate).

Die Umsetzungen der grafted Titan- bzw. Bismutsilylamide mit Methanol wurde bereits in den vorhergehenden Kapiteln behandelt. Die hier erzeugten Alkoxidkomplexe sind potentielle hochaktive Katalysatoren für Lewis-sauer induzierte Umsetzungen. Nur als ein Beispiel für ein mögliches Anwendungsfeld sollen im nächsten Kapitel diese Materialien in der Epoxidierung von Alkenen mit TBHP eingesetzt werden.

**7**

**Olefinepoxidierung  
mit Oberflächen-  
Titanalkoxiden**

## 7 Olefin-Epoxidierung mit Oberflächen-Titanalkoxiden

### 7.1 Allgemeines

Ein grober Überblick über die Olefinepoxidierung wurde bereits in Kapitel 1.2.3 vorgestellt. Hier werden zusätzlich einige repräsentative Modellsysteme sowie das Design besonders effektiver Systeme mit Titan als katalytischer Hauptkomponente vorgestellt. Für solche Systeme ist es grundsätzlich vorteilhaft, daß isolierte Ti-Atome vorliegen, da andernfalls die katalytische Aktivität deutlich beeinträchtigt würde. Ein in der Olefinepoxidierung kommerziell eingesetzter Feststoffkatalysator der Firma Shell besitzt 2 Gew.-% Ti und gewährleistet so das Vorliegen isolierter Ti-Zentren. Neben der Dispersion der Titanzentren ist die Natur des Trägermaterials wichtig, wobei sich  $\text{SiO}_2$  als besonders vorteilhaft herausgestellt hat [1]. Wird die katalytische Aktivität eines  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Mischoxids gegen den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt aufgetragen, so ergibt sich hierfür im Idealfall eine typische „Vulkankurve“, da zunächst die Aktivität mit der steigenden Anzahl an aktiven Zentren ansteigt, dann aber wieder absinkt aufgrund der vermehrten Bildung von  $\text{TiOSiOTi}$  und schließlich  $\text{TiOTi}$ -Einheiten [2]. Als die aktivsten Spezies werden hier Ti-Einheiten, die von  $\text{OSiOSiO}$ -Gruppen umgeben sind, angesehen [3]. Überwiegend isolierte Titan-Einheiten auf der Oberfläche von MCM-41 werden erzeugt, wenn  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mithilfe von  $\text{NEt}_3$  gegrattet wird; das Material soll eine hohe katalytische Aktivität besitzen ( $2 \text{ mol}^{-1}$  Cyclohexen (CH),  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  in Acetonitril, TOF:  $33.8 \text{ h}^{-1}$ ) [4]. In der selben Arbeit werden durch das zusätzliche Aufbringen von Zinn bzw. Germanium auf der Oberfläche modifizierte Titan-Zentren, die nicht nur von SiO-Gruppen umgeben sind, hergestellt. Bei einem Sn:Ti-Verhältnis von ca. 1 sank die Aktivität auf  $12.3 \text{ h}^{-1}$ , das mit Germanium behandelte Material zeigte aber eine etwas höhere Aktivität bei einem Ge/Ti-Verhältnis von 0.07. Daraus zogen die Autoren den Schluß, daß, wenn alle Titanzentren an Germanoxy-Funktionen gebunden wären, die Aktivität um das 2.4 fache steigen würde [5]. Dies konnte jedoch experimentell nicht bewiesen werden.

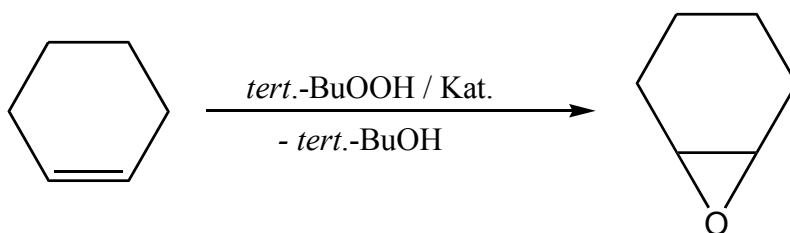
Neben der Dispersion der Titanzentren und ihrer chemischen Umgebung ist die Zugänglichkeit der Zentren und Eigenschaften wie Hydrophobizität bedeutsam. So stellten Hutter et al. fest, daß die Größe der (Mikro)poren eines  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Aerogels sehr stark die Aktivität beeinflusst [2]. Mesoporöse Aerogele, die zusätzlich mit organischen Gruppen modifiziert waren, stellten sich hierbei als die effektivsten Systeme heraus [6,7]. Besonders effizient soll ebenso ein MCM-41-Material sein mit einem Si/Ti-Verhältnis von ca. 100 und

15 - 35 % MeSiO<sub>3</sub>-Gruppen in der Silicawand [8]. Leider wählten diese Gruppen alle unterschiedliche Katalysebedingungen, so daß ein direkter Vergleich schwierig ist.

Um Eigenschaften von Oberflächenspezies besser studieren zu können, werden oftmals Modellsysteme wie Calixarene oder Silasesquioxane verwendet. Abbenhuis et al. erzeugten monopodale Titanspezies durch Reaktion von Tetrabenzyltitan mit einem Silasesquioxan. Bei der Epoxidierung mit TBHP stellten sie jedoch fest, daß die Tribenzyltitan-Einheiten abgelöst wurden und das Silasesquioxan wieder erhalten wurde. Bei der Verwendung eines tripodalen TiCp-Silasesquioxan-Komplexes wurde hingegen kein Leaching festgestellt. Die Autoren gingen davon aus, daß im entscheidenden katalytischen Schritt eine SiOTi-Bindung gelöst werden würde, was bei monopodalen Spezies die Ablösung vom Silasesquioxan bedeutete [9]. Chen et al. stellten dazu ferner fest, daß bei der Verwendung von Ti-gegraftetem MCM-41 bei der Olefinepoxidierung kein Leaching auftritt, wenn TBHP verwendet wird. Bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel trat jedoch Leaching auf [10]. Ähnliches wurde bei einer Leaching-Studie von Davies et al. festgestellt [11].

Titan-Alkoxidkomplexe auf Silasesquioxanen untersuchten Klunduk et al. [12]. Hierbei stellten sie fest, daß der sterische Einfluß des Alkoxidliganden eine entscheidende Rolle spielt. So sank die Aktivität der Komplexe TiOMe > TiOiPr > Ti(BINAP). Außerdem stieg der Umsatz mit steigender Podalität an: ≡TiOMe, 98 % > =Ti(OMe)<sub>2</sub>, 43 % > -Ti(OMe)<sub>3</sub>, 29 %; die hierbei übrigen SiO(H)-Gruppen waren allerdings mit TMS-Gruppen bekappt, was auf Silasesquioxanen mit ihrer hohen SiOH-Gruppen-Dichte sicherlich sehr beengend wirkt.

Cativiela et al. verwendeten Silica-gegraftetes Ti(OiPr)<sub>4</sub> und erhielten einen aktiven Katalysator. Sie behaupteten, daß das Material an Luft stabil sei, allerdings büßte der Katalysator nach jedem Katalysezyklus an Aktivität ein. Dafür machten sie nicht Leaching, sondern den Austausch der OiPropyl- gegen Otert-Butyl-Liganden verantwortlich [13]. Abbildung 7.1-1 zeigt schematisch die Epoxidierung von Cyclohexen.



**Abb. 7.1-1** Epoxidierung von Cyclohexen mit *tert*-Butylhydroperoxid

## 7.2. Epoxidierung von Cyclohexen mit TBHP

Die Arbeiten in diesem Abschnitt wurden in Zusammenarbeit mit S. Grasser durchgeführt. Es wurden verschiedene „maßgeschneiderte“ Titan-Katalysatoren untersucht. Zweck dieser Arbeit war es nicht, möglichst effektive Epoxidierungs-Katalysatoren herzustellen, sondern beispielhaft die Nützlichkeit des in Kapitel 6 vorgestellten modularen Systems zu zeigen. Daß dazu die Olefinepoxidierung gewählt wurde, kann als willkürlich angesehen werden. Es werden grundsätzlich 0.7 mol-% Titan eingesetzt, die Konzentration an Cyclohexen ist  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$ , die Katalyse wird in siedendem  $\text{CHCl}_3$  durchgeführt ( $63 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ein unbehandeltes MCM-48 Material zeigte keinerlei Aktivität. Wurde ein Volumenanteil der Reaktionslösung während der Katalyse heiß abfiltriert, so zeigte diese vom Feststoff abgetrennte Lösung ebenfalls keine weitere Aktivität mehr, eine notwendige Voraussetzung für ein im pragmatischen Sinne positives Leaching-Verhalten. Wurde nach 20 h Reaktion der Katalysator abfiltriert und das wiedergewonnene Material calciniert, so wurde ein um 25 % reduzierter Titan-Gehalt gemessen.

### 7.2.1 Titanoxid-modifizierte MCM-48-Materialien

Es wurden die Materialien **HM-11** und **HM-13** eingesetzt, die einmal bzw. zweimal mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  grafted und calciniert worden waren. Material **HM-11** besitzt 9.6 Gew.-% Titan, Material **HM-13** 15.3 Gew.-%. Wegen der vermutlich hohen Anzahl an TiOTi-Einheiten ist hierbei keine besonders hohe Aktivität zu erwarten. Oldroyd et al. erhielten bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  in Acetonitril und  $2 \text{ mol l}^{-1}$  Cyclohexen ein TOF von  $34 \text{ h}^{-1}$  nach 1 h [5]. Das Material hatte ein Si/Ti-Verhältnis von 45, hier sind also keine TiOTi-Einheiten zu erwarten, was durch EXAFS-Untersuchungen untermauert wurde. Material **HM-11** erzeugte genauso wie Material **HM-13** in den ersten 2 Stunden eine TOF von ca.  $27 \text{ h}^{-1}$ . Allerdings sind diese Ergebnisse aufgrund unterschiedlicher Bedingungen schwer mit den Literaturergebnissen zu vergleichen. Jedoch ist bemerkenswert, daß Material **HM-13** mit einer „zweiten Schicht“ an  $\text{TiO}_x$  die gleiche Aktivität pro Titan-Atom hat wie Material **HM-11**, was als Hinweis gewertet werden kann, daß in beiden Fällen eine  $\text{TiO}_x$ -Schicht mit guter Zugänglichkeit generiert wurde. So ist zu vermuten, daß die „zweite Schicht“ an  $\text{TiO}_x$  quasi Lücken besetzt, die von der ersten hinterlassen wurde. Obwohl es natürlich zurecht fragwürdig ist, aus Katalysedaten, vor allem in der Heterogen-Katalyse, auf Strukturen zu schließen, sind diese Interpretationen

im Gleichklang mit Ergebnissen aus Kapitel 6.2.4. Die Aktivität pro Titan-Atom ist hier wie erwartet nicht besonders hoch (Tabelle 7.2-1).

**Tab. 7.2-1** Titanoxid-beschichtete MCM-48 Materialien in der Olefinepoxidation.

| Material <sup>a</sup>                       | Ausbeute <sup>a</sup> / % | TOF <sup>b</sup> / h <sup>-1</sup> | Ti-Gehalt / % |
|---|---------------------------|------------------------------------|---------------|
| [MCM-48]Ti(OH) <sub>2</sub> <b>HM-11</b>    | 51                        | 26                                 | 9.6           |
| [MCM-48]TiOTi(OH) <sub>2</sub> <b>HM-13</b> | 58                        | 27                                 | 15.3          |
| <b>[HM-13]</b> OSiHMe <sub>2</sub>          | 32                        | 12                                 | 13.8          |

<sup>a</sup>Ausbeute und Selektivität nach 8 h. <sup>b</sup>Mittlere TOF in den ersten 2 h.

Allerdings muß man bedenken, daß hier mit Si/Ti = 3.7 und ca. 800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> wohl die bisher höchste Titanoxid-Oberflächenkonzentration vorliegt, die für eine solche Art von Materialien bekannt ist. Solche Materialien sind natürlich weniger für Olefinepoxidation, aber möglicherweise für andere Zwecke wie Photokatalyse interessant [14].

Wurde Material **HM-13** mit Dimethylsilylgruppen versehen, so sank die Aktivität auf nur 12 h<sup>-1</sup>. Die oftmals beobachteten positiven Effekte der Silylierung konnten für dieses Material also nicht nachvollzogen werden [15]. Sterische Faktoren und möglicherweise auch eine Wechselwirkung mit der SiH-Gruppen können die Ursache für die verringerte Aktivität sein.

## 7.2.2 Variation der Liganden der Oberflächen-Komplexe

Gegenstand der Untersuchung war hier der Einfluß der Liganden der Oberflächen-Titankomplexe. Durch Ligandenaustausch standen neben den Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Einheiten Ti(OMe)<sub>x</sub>- und Ti(ONeopent)<sub>x</sub>-modifizierte Materialien bereit, weiterhin waren durch Grafting mit Ti(OiPr)<sub>4</sub> Oberflächen-Ti(OiPr)<sub>x</sub>-Spezies erhalten worden. Die Untersuchung verschiedener Oberflächen-Alkoxidkomplexe war bereits von R. Anwander / C. Palm für neodymhaltige Katalysatoren mittels Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion durchgeführt worden. Hierbei hatten sich *iso*-Propoxy- und Tritox-substituierte Spezies den Ethoxiden und den Methoxiden als überlegen gezeigt. Eine wichtige Rolle spielte dabei die „Oxidierbarkeit“ der unterschiedlichen Liganden [16].

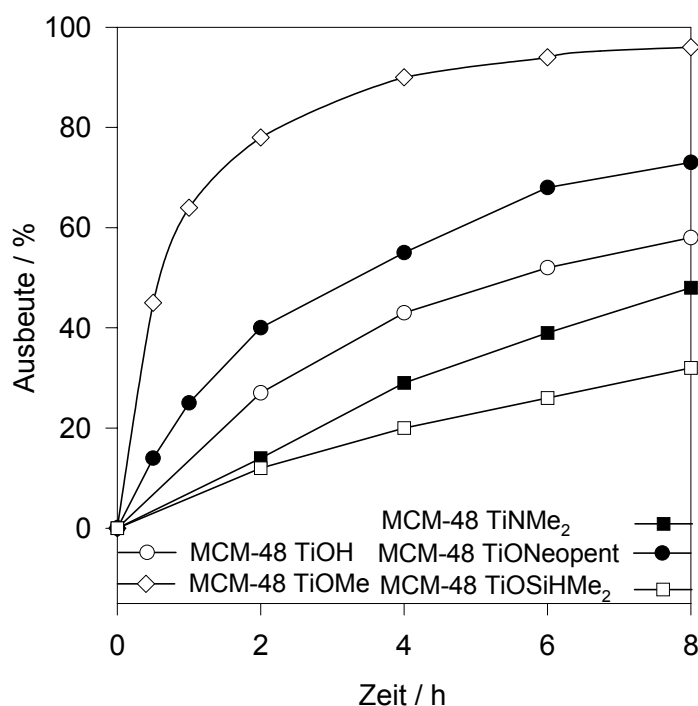
Auch hier kann eine eindeutige Struktur-Reaktivitäts-Beziehung diskutiert werden, wenn allein die Art des Liganden in Betracht gezogen wird, d.h. es werden der Einfluß der

unterschiedliche Anzahl mono- und bipodaler Spezies, sowie die geringfügig größeren Poren des Methoxy-substituierten Materials vernachlässigt. Dabei korreliert die Größe des Liganden eindeutig mit der katalytischen Aktivität des Materials (Tabelle 7.2-2). Dies ist im Einklang mit einer Arbeit von Johnson et al., die die Umsetzung von Cyclohexen mit TBHP

**Tab. 7.2-2** Einfluß verschiedener Liganden.

| Material   | Ausbeute    |           |          | TOF <sub>a</sub><br>(h <sup>-1</sup> ) |
|--|-------------|-----------|----------|--|
|  | (0.5 h) / % | (2 h) / % | (4h) / % |  |
| [MCM-48]Ti(OMe) <sub>x</sub> <b>HM-30</b>              | 48          | 83        | 94       | 130                                    |
| [MCM-48]Ti(OiPr) <sub>x</sub> <b>HM-15</b>             | 20          | 49        | 66       | 77                                     |
| [MCM-48]Ti(ONeopent) <sub>x</sub> <b>HM-33</b>         | 14          | 40        | 68       | 54                                     |
| [MCM-48]Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> <b>HM-9</b> | -           | 14        | 29       | 18 (2h)                                |
| Ti(OiPr) <sub>4</sub>                                  | -           | -         | 3        | ca. 1                                  |

<sup>a</sup> Durchschnittliche TOF nach 0.5 h.



**Abb. 7.2-2** Ausbeute-Zeit-Kurven verschiedener Titanspezies auf MCM-48 als Katalysatoren. Von oben nach unten: **HM-30**; **HM-33**; **HM-13**; **HM-9**; **HM-13**, TMDS-silyliert. Die intrinsischen Aktivitäten unterscheiden sich um bis zu Faktor 10.

an Titanalkoxid-Einheiten auf Silsesquioxan-Modellsystemen beschreibt [12]. Es kann daraus geschlossen werden, daß zumindest in den ersten Stunden kein vollständiger



Austausch mit *tert*-Butanol oder TBHP stattfindet, obwohl TBHP um etwa 2 pK<sub>s</sub>-Einheiten Brønsted-acider ist als beispielsweise Methanol [17] und diese Verbindungen in bis zu 50fach höherer Konzentration vorliegen. Allerdings sind für die Bildung und die Stabilität eines Komplexes selbstverständlich auch Koordinations-chemische, kinetische und sterische Faktoren von Bedeutung. Es ist bemerkenswert, daß der Homogen-Katalysator unter diesen Bedingungen wesentlich weniger aktiv war. Ein anderes katalytisches Verhalten wie die übrigen Materialien zeigte das Titanamid. Dieses fällt zunächst durch seine extrem niedrige Anfangsaktivität auf. Ferner ist der Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve hier anders als bei allen anderen Materialien (Abb. 7.2-1). Während sonst ein „normaler“ exponentieller Verlauf beobachtet wurde, liegt hier ein fast linearer Verlauf vor. Daraus kann geschlossen werden, daß die Aktivität im Laufe der Katalyse zunimmt. Die Amid-Liganden werden während der Katalyse durch Reaktion mit *tert*-Butanol oder TBHP verdrängt. Da Amide, wie es schon in Kapitel 6 diskutiert wurde, die Elektronendichte am Titanatom stark erhöhen, führt ein Austausch mit Alkohol natürlich zu einer spürbaren Erhöhung der Lewis-Acidität und somit einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Der Austausch mit sterisch anspruchsvolleren Alkoholen findet jedoch nicht augenblicklich statt wie im Falle von Methanol, sondern verläuft vielmehr in einer Skala von Stunden, was im Einklang mit dem Katalyseverlauf steht (siehe Kapitel 6.7, Umsetzung des Titanamids mit Neopentanol).

### 7.2.3 Variation der Oberflächen-Oxo-Funktionalität

Durch Grafting auf TiO<sub>x</sub>- oder GeO<sub>x</sub>-modifizierte Oberflächen, können Spezies mit variierten chemischer Umgebung hergestellt werden. Allerdings besitzen diese Oberflächen neben TiOH- bzw. GeOH-Gruppen auch SiOH-Gruppen, so daß zu bedenken ist, daß prinzipiell fünf verschiedene Spezies wie (≡MO)Ti(OR)<sub>3</sub>, (≡MO)<sub>2</sub>Ti(OR)<sub>2</sub>, (≡SiO)Ti(OR)<sub>3</sub>, (≡SiO)<sub>2</sub>Ti(OR)<sub>2</sub> und (≡SiO)(≡MO)Ti(OR)<sub>2</sub> vorliegen können (mit M = Ge, Ti).

Es zeigte sich hier, daß sowohl die Nachbarschaft von ≡TiO- als auch die von ≡GeO-Einheiten deutliche Einbußen an Umsatz mit sich bringen (Tabelle 7.2-3). Die Modifikation mit Titanoxid brachte einen Rückgang der Ausbeute (nach 30 min) von 48 % auf 24 % mit sich. Für Material **HM-31** wurde dabei ein Katalysezyklus gefahren (**HM-31a**), bei dem die „untere“ TiO<sub>x</sub>-Schicht (55 % der gesamten Titanmenge) keinen Beitrag zu den hier standardgemäß verwendeten 0.7 mol-% leistet. Somit ist auch die Aktivität der ersten TiO<sub>x</sub>-Schicht vernachlässigt worden (geschätzt: ca. 8 ± 2 %). Auch wenn die gesamte Titanmenge

berücksichtigt wird, zeigen die Ergebnisse (**HM-31b**), daß selbst nach 2 Stunden jedesmal weniger als die Hälfte des Umsatzes als beim Katalysator **HM-30** erreicht wurden. Nur etwas wesentlich „bessere“ Ergebnisse erzielte der Germanium-modifizierte Katalysator: Er lieferte 26 % Epoxid nach 30 min. Dies falsifiziert gleichzeitig die These von Oldroyd et al., die eine Aktivitätssteigerung durch Germanium-modifizierte Katalysatoren postulierten [5]. Die Aktivitätseinbußen durch die Gegenwart von TiOTi-Einheiten ist hingegen bereits mehrfach beschrieben worden (Kapitel 7.1) und ist auf die niedrigere Lewis-Acidität solcher Titanatome zurückzuführen. Generell zeigt sich hier die besondere Eigenschaft von SiO<sub>2</sub> als Träger, welches den geträgerten Spezies eine deutlich stärkere Lewis-Acidität zu verleihen vermag. So zeigte sich auch nach der Immobilisierung von Lanthanoid- und Aluminium-Komplexen der positive Effekt von (mesoporösem) SiO<sub>2</sub> bei Lewis-sauren Katalysereaktionen [15,17]. Als verantwortlich können dafür die optimalen elektronischen Eigenschaften des Siliciums angesehen werden, genauer die Eigenschaft, die  $\pi$ -Elektronendichte der freien Elektronenpaare des benachbarten Sauerstoffs durch  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung zu senken. Die erniedrigte Elektronendichte macht sich somit auch beim SiO-gebundenen Titanatom bemerkbar.

**Tab. 7.2-3** Einfluß unterschiedlicher benachbarter Oxogruppen.

| Material   | Ausbeute<br>(0.5 h) / % | Ausbeute<br>(2 h) / % | TOF <sup>c</sup><br>(h <sup>-1</sup> ) |
|--|-------------------------|-----------------------|--|
| [MCM-48]Ti(OMe) <sub>x</sub> <b>HM-30</b>                  | 48                      | 83                    | 130 (0.5)                              |
| [MCM-48]TiOTi(OMe) <sub>x</sub> <b>HM-31</b> <sup>a</sup>  | 24                      | 54                    | 86 (0.5)                               |
| [MCM-48]TiOTi(OMe) <sub>x</sub> <b>HM-31</b> <sup>b</sup>  | 9                       | 31                    | 28 (2)                                 |
| [MCM-48]Ti(OiPr) <sub>x</sub> <b>HM-15</b>                 | 20                      | 49                    | 77 (0.5)                               |
| [MCM-48]TiOTi(OiPr) <sub>x</sub> <b>HM-17</b> <sup>b</sup> | -                       | 22                    | 22 (2)                                 |
| [MCM-48]GeOTi(OMe) <sub>x</sub> <b>HM-33</b>               | 26                      | 58                    | 92 (0.5)                               |
| [MCM-48]Ti(OH) <sub>x</sub> <b>HM-11</b>                   | -                       | 25                    | 25 (2)                                 |

<sup>a</sup> nur Titanmenge der „oberen“ Schicht berücksichtigt. <sup>b</sup> gesamte Titanmenge berücksichtigt. <sup>c</sup> durchschnittliche TOF in h<sup>-1</sup> nach (x) Stunden. Bei niedrigen Umsätzen war die Selektivität immer niedriger, was dort zu relativ höheren TOF's führt.

### 7.2.4 Abschließende Bemerkungen

Hier sei noch zu bemerken, dass der Wechsel von MCM-48 auf MCM-41 einen geringen Aktivitätsverlust von 45 % auf 36 % Ausbeute (nach 30 min) mit sich brachte. Der Unterschied ist jedoch nicht weit entfernt von der Ungenauigkeit der Analysemethoden.

Material **HM-30** zählt zu den effektivsten bekannten titanhaltigen Feststoffkatalysatoren für Olefinepoxidation mit TBHP bezüglich Aktivität und Selektivität. Trotz hoher Titan-Beladung (ca. 9 %) erreicht das Material eine TOF von  $130 \text{ h}^{-1}$  bei einer niedrigen Olefinkonzentration. Corma et al. erreichten zwar eine TOF von ca.  $600 \text{ h}^{-1}$ , allerdings bei wesentlich niedrigerem Titan-Gehalt und einer über 10x höheren Olefinkonzentration, wobei diese etwa linear mit der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhängen soll [8]. Die hier beschriebenen Oberflächenalkoxide haben für praktische industrielle Anwendungen einen entscheidenden Nachteil in ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit; auch liegen bislang keine Daten über Katalysator-Recycling vor. Dennoch zeigen die Ergebnisse das enorme Potential dieser Oberflächen-Komplexe in der Katalyse und weisen ebenso auf die Nützlichkeit des oben vorgestellten modularen Systems hin.



# 8

---

## **Experimenteller Teil**

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1. Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Da Metallamide, Metallalkoxide und die aus ihnen hergestellten Hybridmaterialien, allgemein äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind, war es notwendig, konsequent die Inertgasteknik einzusetzen bzw. absolut trockene Lösungsmittel zu verwenden.

Die Synthesen wurden im allgemeinen in einer Glovebox (MB Braun MB 150 B-G-II; Schweißargon 4.6;  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm und  $\text{O}_2 < 1$  ppm) durchgeführt bzw. die Substanzen darin aufbewahrt. Titanamid-modifizierte Silica-Materialien Metall(silyl)amide wurden unter Lichtausschluß bei  $-40$  °C aufbewahrt. Im Falle von flüchtigen Chlorsilanen bzw. für Syntheseschritte, bei denen von der Umgebungstemperatur unterschiedliche Temperaturen angewendet wurden, wurden die Arbeitsschritte nicht in einer Glovebox, jedoch unter konsequentem Einsatz der Inertgasteknik durchgeführt (Inertgas: Schweißargon 4.6). Die Lösungsmittel Hexan und Toluol wurden nach Pangborn et al. getrocknet [1], THF wurde über Na/K-Legierung destilliert (Umläufer). Die mesoporösen Silica-Materialien wurden vor dem Einschleusen in die Glovebox 6h bei  $300$  °C unter Hochvakuum dehydratisiert. Metalloxid-modifizierte Materialien wurden 3 h bei  $300$  °C unter Hochvakuum dehydratisiert. Organisch und metallorganisch modifizierte Materialien wurden allgemein bei  $150$  °C bzw.  $100$  °C im Vakuum getrocknet. Glasgeräte, Rührfische etc. wurden vor ihrer Verwendung im Trockenschrank bei  $180$  °C ausgeheizt.

## 8.2 Charakterisierung und Analytik

### 8.2.1 FTIR-Spektroskopie

Die Spektren wurden als Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten an einem Perkin-Elmer 1650-FTIR Spektrometer vermessen. Probenpräparation sowie die Lagerung des dafür verwendeten Nujols wurde in der Glovebox durchgeführt. Die Spektren wurden zumeist mit einer Omnic-Software, Version 4.1b der Firma Nicolet in eine CSV-Text-Datei umgewandelt und anschließend mit MS Excel 97 bearbeitet.

### 8.2.2 NMR-Spektroskopie

Lösungs-NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) wurden im allgemeinen mit einem Bruker DPX-400 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen aufgenommen. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) sind in ppm angegeben. Die Multiplizitäten sind folgendermaßen bezeichnet: (s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplet, (m) Multiplet. Festkörperspektren (MAS-NMR) wurden an einem Bruker MSL-400 aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Spekten wurden allgemein in 4 mm MAS Rotoren, bzw.  $^{29}\text{Si}$ -Spekten in 7 mm Rotoren vermessen. Als Standard wurde Tetramethylsilan verwendet.

### 8.2.3 Physisorptions-Messungen

Die Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen (77.4 K) wurden mit einem Micromeritics ASAP 2010 aufgenommen. Organisch oder metallorganisch modifizierte Materialien wurden in der Glovebox präpariert und vor der Messung bei 250 °C (TMDS-silylierte), 150 °C oder 100 °C (organisch bzw. metallorganisch modifizierte Materialien) für 3h entgast.

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode in einem relativen Druckbereich von etwa  $0.05 - 0.2 = p / p^0$  abgeleitet, unter der Annahme eines Flächenanspruchs von  $n_m(\text{N}_2, 77 \text{ K}) = 0.162 \text{ nm}^2$  pro Stickstoffmolekül [2], Gleichung 8.2-1; Werte für Porencharakteristika wurden über die BJH-Methode [3-5] erhalten (Gleichung 8.2-2), Gleichung 8.2-3 enthält einen Korrektur-Term, der die BET-Mehrschichtadsorption berücksichtigt. Im allgemeinen wurden in dieser Arbeit die Porencharakteristika aus dem Desorptionszweig der Isotherme für einem Porendurchmesserbereich von 1.5 nm bis 6.5 nm

abgeleitet. Für SBA-15 Materialien wurde ein Porendurchmesserbereich von 1.5 nm bis 12 nm berücksichtigt.

$$\frac{p}{n_a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_a^m C} + \frac{(C-1)p}{n_a^m C p^0} \quad \text{Gleichung 8.2-1}$$

$$r_k = \frac{2\sigma^{lg} v^l}{RT \ln(p^0/p)} \quad \text{Gleichung 8.2-2}$$

$$d_P = 2(r_k + t_{MS}) \quad \text{Gleichung 8.2-3}$$

$n_a$  = Menge des adsorbierten Stickstoffs

$n_a^m$  = Beladung der Monoschicht

$C$  = BET-Konstante

$r_k$  = Radius des Meniskus (der Pore)

$\sigma^{lg}$  = Oberflächenspannung des Adsorbats

$v^l$  = Molvolumen des Adsorbats

$d_P$  = Porendurchmesser

$t_{ads}$  = Korrekturterm für Mehrschichtadsorption

#### 8.2.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einen Gerät der Marke Huber G600 unter Verwendung monochromatischer  $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Allgemein wurden Akkumulationszeiten von 5 Sekunden bei einer Schrittweite  $\delta = 0.16$  eingestellt. Der Meßbereich wurde dem jeweiligen Bedarf angepaßt. Es wurde dazu die zugehörige Software der Firma Huber verwendet, die Spektren wurden in ASCII-Datensätze umgewandelt und mit MS Excel 97 bearbeitet.

#### 8.2.5 Elementaranalysen

Die Kohlenstoff-, Stickstoff-, und Wasserstoffanalysen der Proben sowie Bismut- und Titananalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts (Leitung M. Barth) durchgeführt. Dazu wurden die Substanzen in Zinnschiffchen oder in verschließbare Kapseln in einer Glovebox eingewogen (für Feststoffe, viskose Flüssigkeiten)



bzw. Flüssigkeiten). Als apparative Ausstattung wurde ein Analysator der Firma Elementar (VarioEl) verwendet (C, H, N). Für Titan-Bestimmungen wurde ein UV-Vis-Spektrometer der Firma Shimadzu (UV-160) und für Bismut-Analysen ein Atom-Absorptions-Spektrometer Varian SpectrAA-400 verwendet. Die Angaben der Elementgehalte sind in Gewichtsprozent aufgeführt.

### 8.2.6 Gaschromatographie / Massenspektrometrie

Gaschromatographische Untersuchungen wurden im Katalyselabor des Lehrstuhls durchgeführt. Verwendet wurde ein Gaschromatograph HP 5890A mit massensensitivem Detektor HP 5970 B (Software: ChemStation 300 H). Im allgemeinen wurde eine fluorierte Säule verwendet, da über herkömmlich Polysiloxansäulen keine reaktiven Metallorganika wie Silylamine u.a. chromatographiert werden sollen. Es wurde allgemein das Temperaturprogramm AS 100 gewählt.

### **8.3 Arbeitsvorschriften für Tenside und mesoporöse Silica-Materialien**

#### 8.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Tenside wurden allgemein nach modifizierten, literaturbekannten Arbeitsvorschriften synthetisiert [6-8].

Die mesoporösen Materialien wurden im allgemeinen bei 540 °C an Luft calciniert und bei 300 °C für sechs Stunden unter Hochvakuum dehydratisiert. Der Kohlenstoffgehalt nach Calcination lag unter 0.1 %. Die Silica-Materialien wurden routinemäßig mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Stickstoff-Physisorption charakterisiert.

#### 8.3.2 Tenside

##### **Docosyldimethylamin**

Zu einer Lösung von 11 g (0.216 mol) Lithiumdimethylamid in 50 ml THF wurden 75 g (0.193 mol) C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>Br (Docosylbromid) in 150 ml THF langsam zugetropft, während gleichzeitig mit Eis gekühlt wurde. Hierbei wurden Schutzgasbedingungen angewandt. Das Rohprodukt wurde mittels Gaschromatographie identifiziert [ca. 80 % Zielprodukt, der Rest Eliminierungsprodukt (GCMS)]. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Sammeln der organischen Fraktionen fiel ca. 61 g Rohprodukt an. Dieses wurde durch Ansäuern mit HCl (konz.) ins Hydrochlorid umgewandelt und aus EtOH-Hexan ausgefällt. Das Hydrochlorid wurde mit *n*-Pentan gewaschen und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Amin erhielt man durch Versetzen mit 2 N NaOH und Extraktion mit *n*-Hexan. (50.2 g, 0.142 mol, ca. 73.5 %).

##### **(N,N,N,N-Tetramethyl)1,12-dodecamethyldiamin**

Eine Formalinlösung (wässriges 30 % Formaldehyd, 0.26 mol), 23 g (0.5 mol) Ameisensäure und 10.0 g (50 mmol) Dodecamethyldiamin wurden unter Erwärmen (Wasserbad) gerührt, bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde für weitere 18 h gerührt, um eine vollständige Methylierung sicherzustellen. Die Lösung wurde danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt und unter Kühlung mit HCl (konz.) auf pH = 1.5 eingestellt. Anschließend wurde überschüssiges Formaldehyd durch Einengung und Verkochen des größten Teils der Flüssigkeit entfernt. Beim anschließenden Abkühlen fiel

bereits das Hydrochlorid aus. Das Produkt wurde alkalisch gemacht und mit Ether extrahiert. Eine weitere Aufreinigung wurde mittels Vakuumdestillation erreicht. Identifikation mittels GCMS (Molekülpeak: 256).

### Divalente Tenside

#### **N-(3-Trimethylammoniumpropyl) octadecyldimethylammoniumdibromid**

Eine Mischung aus 20.2 g (75 mmol) N-(3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid und 4.44 g (112.5 mmol) N-Octadecyldimethylamin wurde in einem Gemisch aus 100 ml Nitromethan und 60 ml Acetonitril 24 h bei ca. 60 °C (Wasserbad) gerührt, zuerst auf Umgebungstemperatur und dann auf 0 °C abgekühlt, wobei das Produkt ausfiel. Das Produkt wurde durch Abfiltrieren erhalten und anschließend aus EtOH-Essigester umkristallisiert. Das Produkt wurde zuerst mit Essigester, dann mit n-Pentan gewaschen. Es fiel als farbloser Feststoff an (37.5 g, ca. 83 % Ausbeute).

Elementaranalyse: 1. Charge: C: 53.1 (55.9), H: 10.3 (10.5), N: 4.5 (5.0) ; 2. Charge: C: 54.1, H: 10.6, N: 4.5. (hygroskopisches Produkt)

#### **N-(3-Trimethylammoniumpropyl)hexadecyldimethylammoniumdibromid**

Die Synthesevorschrift ist analog zur oben aufgeführten. Es wurde eine Mischung aus 4.34 g (16.1 mmol) N-(3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid und 4.44 g (16.1 mmol) Hexadecyldimethylamin eingesetzt. Das Rohrprodukt wurde aus Essigester umkristallisiert.

Elementaranalyse: C: 48.0 (54.3), H: 9.2 (10.3), N: 5.0 (5.3) (hygroskopisch). Andere Charge (Amin wurde im Überschusses (20 %) eingesetzt): C: 50.9, H: 10.1, N: 4.9.

#### **N-(3-Trimethylammoniumpropyl)docosyldimethylammoniumdibromid**

8.77 g (33.6 mmol) Brompropyltrimethylammoniumbromid und 12.73 g (36 mmol) Docosylamin wurden in siedendem Lösungsmittelgemisch (120 ml Ethanol : 100 ml Acetonitril) 3 d unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen der Lösung im Eisbad fiel das Produkt aus. Das Produkt wurde nach Abfiltrieren erhalten und mit n-Hexan gewaschen. 14.5 g (23.6 mmol, 70 %).

Elementaranalyse: 55.4 (58.6), 10.8 (10.9), 4.0 (4.6) (hygroskopisches Produkt).

### Gemini-Tenside

#### **(N,N,N,N,N,N-Tetramethyldidocosyl)dodecamethylendiammoniumdibromid A**

7.3 g (20.6 mmol) Docosyldimethylamin und 3.25 g (9.9 mmol) Dodecamethylendibromid wurden in ca. 25 ml Nitromethan für 4 Tage unter Erwärmen (Wasserbad) gerührt. Nach

Abkühlen auf Umgebungstemperatur fiel das Produkt aus. Es wurde abfiltriert und mit reichlich *n*-Hexan gewaschen.

Elementaranalyse: C: 67.8 (69.6), H: 12.2 (12.2), N: 2.7 (2.7).

### **(N,N,N,N,N,N-Tetramethyldihexadecyl)dodecamethylendiammoniumdibromid**

18.87 g Hexadecyldimethylamin und 10.94 g 1,12-Dibromdodecan wurden in 130 ml Acetonitril bei ca. 70 °C 6 d unter Rückflußbedingungen gerührt. Nach Einengen und Abkühlen des Lösungsmittels wurde das Produkt durch Filtration erhalten und 2 mal aus Essigester umkristallisiert.

Elementaranalyse: C: 65.4 (66.4), H: 11.7 (11.9), N: 3.0 (3.2)

### **(N,N,N,N,N,N-Tetramethyldidocosyl)dodecamethylendiammoniumdibromid B**

12.8 g (50 mmol) (N,N,N,N-Tetramethyl)1,12-dodecamethylendiamin und 50.6 g (0.13 mol) Docosylbromid wurden in einem Gemisch aus 35ml Acetonitril und 100 ml Nitromethan 24 h bei ca. 60 °C (Wasserbad) gerührt. Das Produkt fiel nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur aus, vollständiges Ausfallen wurde durch Abkühlen auf 0 °C erreicht. Das Rohprodukt wurde durch Abfiltrieren isoliert, mit Essigester gewaschen und aus Chloroform-Essigester umkristallisiert.

Elementaranalyse: C: 68.4 (69.6), H: 11.9 (12.2), N: 2.6 (2.7). Bei Wiederholung:

C: 68.6 (69.6), H: 12.2 (12.2), N: 2.5 (2.7).

### Tetraalkylammoniumtenside

#### **Triethyloctadecylammoniumbromid**

66.68 g (0.2 mol) Octadecylamin und 30.36 g (0.3 mol) Triethylamin wurden in ca. 200 ml Acetonitril unter Rückfluß 24 h gekocht. Nach Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert und aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Elementaranalyse: C: 65.3 (66.3), H: 12.7 (12.1), N: 3.1 (3.2).

#### **Triethyldocosylammoniumbromid**

Die Synthesevorschrift ist analog zur oben aufgeführten. Es wurde eine Mischung aus 10.6 g (27.2 mmol) Docosylbromid, 4.4 g (43.5 mmol) Triethylamin eingesetzt.

Elementaranalyse: C: 67.8 (68.5), H: 12.5 (12.3), N: 2.6 (2.9).

### **Ethyldimethyldocosylammoniumbromid**

6.54 g (75 mmol) Ethyldimethylamin und 19.5 g (50 mmol) Docosylbromid wurden über Nacht unter Rückfluß in 65 ml siedendem Acetonitril gerührt. Ein Teil des Lösungsmittels wurde im Vakuum entfernt (Entfernung der Hauptmenge der Amins), das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen.

Elementaranalyse: C: 66.5 (68.0), H: 12.3 (12.4), N: 2.7 (2.9).

### **Trimethyldocosylammoniumbromid**

8.7 g 33 % ethanolische Lösung von Trimethylamin und 11.68 g Docosylbromid wurden mit 35 ml Nitromethan vereinigt und 2 d bei Wasserbadtemperatur (60 °C) gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, aus Essigester umkristallisiert und mit *n*-Hexan gewaschen (8.0 g Produkt, 60 % Ausbeute).

Elementaranalyse: C: 67.0 (66.9), H: 12.1 (12.1), N: 2.8 (3.1); Bei Wiederholung: C: 66.9, H: 12.1, N: 2.8.

### 8.3.3 Synthese von MCM-41 Materialien

#### **MS-1 bis MS-4**

In eine klare Lösung aus 20.8 g TEOS, 162 g Wasser, 20.08 g CTAB und 43.2 g 2 N NaOH wurde langsam unter starkem Rühren eine Lösung von 2.25 - 4.5 g Glycin in 42 ml Wasser getropft. Nach Bildung des Silicat-Niederschlags wurde weitere 10 min gerührt. Die Suspension wurde in 100 ml PP-Becher für 10 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Das durch Filtration erhaltene Material wurde mit reichlich Wasser gewaschen und bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1 Si : 0.8 NaOH : x Glycin : 0.55 CTAB : 110 H<sub>2</sub>O. (**MS-1**: x = 0.6, **MS-2**: x = 0.5, **MS-3**: x = 0.4, **MS-4**: x = 0.3). **MS-2**: XRD-Reflexe, calciniert (as synthesized), in 2 $\theta$ : 2.44, 2.86 (2.20, 2.32).

#### **MS-5**

34.6 g CTMA wurden in 170 g warmem Wasser gelöst. Anschließend wurden unter starkem Rühren 36.0 g Natronwasserglas innerhalb 7 min zugegeben. Nach weiteren 20 min Rühren wurden nacheinander langsam 10.6 g TMB, 2.4 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 10 g Wasser und anschließend 10 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 3 min Rühren wurde das Gemisch bei 100 °C für 22 h hydrothermal behandelt. Danach wurde das Gemisch in 300 g 60 °C warmes Wasser gegeben und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1), und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA : 67 H<sub>2</sub>O : 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.08 NaCl.

#### **MS-6**

Material **MS-5** wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, hydrothermal für 10 Tage bei 100 °C behandelt (Postsynthese) und wie **MS-5** aufgearbeitet.

#### **MS-7**

69.2 g CTMA wurden in 340 g warmem Wasser gelöst. Anschließend wurden unter starkem Rühren 72.0 g Natronwasserglas innerhalb 7 min zugegeben. Nach weiteren 20 min Rühren wurden nacheinander langsam 21.2 g TMB, 4.8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 20 g Wasser und anschließend 20 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 6 min Rühren wurde das Gemisch bei 100 °C für 22 h hydrothermal behandelt. Danach wurde das Gemisch mit heißem Wasser verdünnt und so abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1), und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si :

0.585 CTMA : 67 H<sub>2</sub>O : 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.08 NaCl. XRD-Reflexe, calciniert, in 2 $\theta$ : 1.70, 3.06; ca. 3.6, 4.6.

### MS-8

In eine Lösung von 17.3 g CTAB in 85 g H<sub>2</sub>O wurden 18 g Natronwasserglas innerhalb 5 min zugetropft. Nach ca. 20 min Rühren wurden innerhalb 5 min 5.3 g Mesitylen, nach weiteren 10 min eine Lösung (1.2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 g NaCl in 15 ml Wasser) zugetropft. Weitere 10 min Rühren. pH ca. 10.5 – 11. Das Material wurde 34 h hydrothermal behandelt und wie **MS-7** aufgearbeitet. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si: 0.585 CTMA : 67 H<sub>2</sub>O : 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.08 NaCl.

### MS-9

69.2 g CTAB wurden in 300 g Wasser (ca. 45 °C) gelöst. 72 g mit 40 g Wasser verdünntes Natronwasserglas wurden langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach weiteren 20 min Rühren wurden innerhalb 9 min 21.2 g TMB zugetropft. Nach weiteren 5 min wurden mit 20 ml H<sub>2</sub>O verdünnte 4.8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), langsam zugetropft. Anschließend wurden 20 g NaCl zugegeben, es wurden weitere 3 min gerührt. Das Synthesegemisch wurde in 500 ml PP-Bechern 20 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Nach Verdünnen mit ca. 600 ml heißem Wasser wurde das Material durch Filtration erhalten. Das Material wurde mit heißem Wasser, EtOH/HCl und EtOH gewaschen, getrocknet und abfiltriert und bei 540 °C calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA : 67 H<sub>2</sub>O : 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.08 NaCl. XRD-Reflexe, calciniert, in 2 $\theta$ : 1.91, 3.21; 3.66, 4.83.

### MS-10

69.2 g CTAB wurden in 350 g warmem Wasser gelöst. Gegen Schaumbildung wurden 2 g TEOS unter starkem Rühren zugetropft. Anschließend wurden 72 g Wasserglas (mit 60 g Wasser verdünnt) langsam zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden langsam 21.2 g TMB zugegeben. Nach weiteren 5 min wurden 6 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 10 g Wasser zugetropft. 5 min später wurden 20 g NaCl zugegeben. Nach weiterem Rühren (20 min) unter Erwärmen wurde das Gel 50 h hydrothermal bei 100 °C behandelt. Das Gemisch wurde dann mit ca. 400 ml heißem Wasser verdünnt, abfiltriert und mit reichlich Wasser gewaschen und bei 540 °C calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA: 70 H<sub>2</sub>O: 0.18 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

0.55 TMB: 1.08 NaCl. XRD-Reflexe, calciniert (as synthesized), in  $2\theta$ : 1.87, 3.25; ca. 3.7, 4.9 (1.81, 3.11, 3.58).

### MS-11

13.8 g CTAB wurden in 68 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren innerhalb 4 min 14.4 g Wasserglas zugetropft. Nach 15 min wurden 6.36 g TMB zugegeben. Nach 15 min Rühren wurden nacheinander 0.96 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 4 ml H<sub>2</sub>O und 4 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 4 min Rühren wurde das Gemisch 22 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Danach wurde die Suspension in reichlich heißem Wasser gegeben und abfiltriert. Nach Waschen mit heißem Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material 6 h bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA : 70 H<sub>2</sub>O : 0.18 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.78 TMB : 1.08 NaCl.

### MS-12

13.8 g CTAB wurden in 68 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren innerhalb 4 min 14.4 g Wasserglas zugetropft. Nach 15 min wurden 6.08 g Tri(*tert.*-Butyl)Benzol zugegeben. Nach weiteren 15 min Rühren wurden nacheinander 0.96 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), in 4 ml H<sub>2</sub>O verdünnt, und 4 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 4 min Rühren wurde das Gemisch 22 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Danach wurde die Suspension in reichlich heißem Wasser gegeben und abfiltriert. Nach Waschen mit heißem Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material 6 h bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA : 70 H<sub>2</sub>O : 0.18 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.39 Tri(*iso*-Propyl)benzol : 1.08 NaCl.

### MS-13

In eine Lösung von 17.3 g CTAB in 85 g Wasser (ca. 35 °C) wurden langsam 18 g Wasserglas zugegeben. Nach ca. 20 min Rühren wurden langsam 7.2 g Triisopropylbenzol zugegeben, nach weiteren 5 min wurde das Synthesegemisch mit einer wässrigen Lösung von 1.43 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 g NaCl in 15 ml Wasser versetzt (pH = 11.5). Nach 3 min kräftigem Rühren läßt wurde die Suspension 22 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung / Calcinerung fand wie oben statt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA : 67 H<sub>2</sub>O : 0.145 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.08 NaCl.



**Tab 8.3.1** MCM-41-Materialien **MS-1** bis **MS-14**

| Material     | Eigenschaften                                  |  |                            |
|--------------|--|--|----------------------------|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{p}} / \text{nm}$ |
| <b>MS-1</b>  | 1000   | 0.67                                       | 2.3                        |
| <b>MS-2</b>  | 1160 <sup>a</sup>                              | 0.67 <sup>b</sup>                          | 2.4 <sup>c</sup>           |
| <b>MS-3</b>  | 750  | 0.51                                       | 2.2                        |
| <b>MS-4</b>  |  | <sup>d</sup>                               |                            |
| <b>MS-5</b>  | 1070   | 1.16                                       | 3.5                        |
| <b>MS-6</b>  | 1110   | 1.07                                       | 3.2                        |
| <b>MS-7</b>  | 980  | 0.92                                       | 3.2                        |
| <b>MS-8</b>  | 950  | 0.94                                       | 3.3                        |
| <b>MS-9</b>  | 1000   | 0.95                                       | 3.3                        |
| <b>MS-10</b> | 950  | 0.90                                       | 3.2                        |
| <b>MS-11</b> | 780  | 0.68                                       | 3.1                        |
| <b>MS-12</b> | 1120   | 1.07                                       | 3.1                        |
| <b>MS-13</b> | 1010   | 0.96                                       | 3.2                        |
| <b>MS-14</b> | 950  | 1.09                                       | 3.7 <sup>e</sup>           |

<sup>a</sup> Zu hoher Wert, da Kapillarkondensation mit BET-Bereich überlappt. <sup>b</sup> Porenbereich 1.0 – 6.5 nm. <sup>c</sup> sehr breite Verteilung, durchschnittlicher Porenradius (Des.) 17.0 nm. <sup>d</sup> amorph. <sup>e</sup> deutlich breitere Porenradienverteilung als z.B. bei Material **MS-5** bis **MS-10**.

#### **MS-14**

In eine Lösung von 17.3 g CTAB in 85 g warmem Wasser wurde langsam 18 g Wasserglas unter starkem Rühren zugegeben. Nach ca. 15 min Rühren wurde langsam 8.8 g Hexadecyldimethylamin zugetropft, nach weiteren 10 min wurde eine wässrige Lösung von 2.2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 g NaCl in 15 ml Wasser zugetropft (pH = 10). Nach weiteren 3 min kräftigem Rühren wurde dann die Suspension etwa 20 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Abfiltrieren schwierig, daher zuerst ausreichend Ethanol zusetzen. Calcinierung fand wie oben statt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.585 CTMA : 67 H<sub>2</sub>O : 0.23 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.35 Hexadecyldimethylamin: 1.08 NaCl.

### MS-15

1.94 g C<sub>16-3-1</sub> und 1.35 g C<sub>22</sub>TMA wurden in 90 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurde langsam 6.9 g TEOS zugegeben. Zur 40 °C warmen Lösung wurden langsam 9.02 g 2 N NaOH unter starkem Rühren zugetropft. Nach 1 h Rühren läßt man 45 min ohne Rühren auf Umgebungstemperatur abkühlen. Nach Abfiltrieren wurde das Material mit kaltem Wasser und mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde das Material in 90 ml destilliertem Wasser suspendiert und 10 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Das Material wurde danach abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und calciniert wie oben. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.11 C<sub>16-3-1</sub> : 0.09 C<sub>22</sub>TMA : 150 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert, in 2θ: 1.58, 2.7-3.4.

### MS-16

4.06 g C<sub>18-3-1</sub> und 2.69 g C<sub>22</sub>TMA wurden in 163 g heißem Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf ca. 55 °C abgekühlt. 13.86 g TEOS wurden unter starkem Rühren zugegeben, anschließend wurde 18.0 g 2 N NaOH langsam zugetropft. Das Gemisch wurde ca. 2 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Wasser, dann mit Ethanol gewaschen. Das Material wurde einer Hydrothermalsynthese bei 100 °C für 12 d unterzogen, Nach Abfiltrieren und Re-Suspendieren in Wasser wurden weitere 8 d Hydrothermalbehandlung bei 100 °C durchgeführt. Aufarbeitung bzw. Calcinierung fanden wie oben statt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.11 C<sub>18-3-1</sub> : 0.09 C<sub>22</sub>TMA : 150 H<sub>2</sub>O.

### MS-17

1.06 g und 0.90 g C<sub>22</sub>TMA wurden in 67.5 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen (ca. 35 °C) wurde zuerst 5.2 g TEOS unter starkem Rühren zugegeben, anschließend 4.1 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung). Nach ca. 1 h Rühren wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach 7 d Hydrothermalsynthese bei 100 °C wurde wie oben verfahren. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.08 C<sub>16-3-1</sub> : 0.08 C<sub>22</sub>TMA : 150 H<sub>2</sub>O.

### MS-18

In 60 g ca. 70 °C warmem Wasser wurden 0.64 g CTMA und 0.86 g C<sub>16-3-1</sub> gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 35 °C wurde 5.2 g TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben, anschließend wurden 6.76 g 2 N NaOH innerhalb von 2 min zugetropft. Nach 30

min Rühren, Abfiltrieren und Suspendieren in dest. Wasser wurde die Probe 8 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.065 C<sub>16-3-1</sub> : 0.07 CTMA : 135 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, calciniert, in 2θ: 1.72.

### MS-19

In 540 g warmem Wasser wurden 10.6 g C<sub>16-3-1</sub> und 8.21 g CTMA gelöst. Nach Zugabe von 45.5 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung ( 25 %ige wässrige Lösung) wurden 52.0 g TEOS langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach 40 min Rühren wurde der Feststoff abfiltriert, in dest. Wasser suspendiert und 12 d bei 100 °C hydrothermal behandelt (pH ca. 10). Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NMe<sub>4</sub>OH : 0.08 C<sub>16-3-1</sub> : 0.09 CTMA : 120 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflex, calciniert, in 2θ: 1.64, 2.81; ca. 3.2, 4.3.

### MS-20

In 430 g warmem Wasser wurden 6.36 g C<sub>16-3-1</sub> und 6.26 g C<sub>18</sub>NMe<sub>3</sub> gelöst. Nach Zugabe von 32.8 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung ( 25 %ige wässrige Lösung) wurden 40.6 g TEOS langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach 60 min Rühren wurde abfiltriert, in dest. Wasser suspendiert, eine Woche bei 100 °C hydrothermal behandelt, nochmal abfiltriert und weitere 2 Wochen bei 100 °C gealtert. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.45 NMe<sub>4</sub>OH : 0.06 C<sub>16-3-1</sub> : 0.09 CTMA : 120 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert (as synthesized), in 2θ: 1.68, 2.84, 3.26, ca. 4.3 (1.60, 2.79; ca. 3.2, 4.3).

### MS-21

In 60 g ca. 70 °C warmem Wasser wurden 0.64 g (1.75 mmol) CTMA und 1.0 g (1.63 mmol) C<sub>22-3-1</sub> gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 35 °C wurde 5.2 g (25 mmol) TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben, anschließend wurden 6.76 g 2 N NaOH innerhalb von 2 min zugetropft. Nach 30 min Rühren, Abfiltrieren und Suspendieren in dest. Wasser wurde die Probe 8 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.065 C<sub>22-3-1</sub> : 0.07 CTMA : 135 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, calciniert, in 2θ: 1.54.

**MS-22**

In 80 g warmem Wasser wurden 0.73 g C<sub>18</sub>TMA und 1.2 g C<sub>22-3-1</sub> gelöst. Anschließend wurde 8.1 g 2 N NaOH zugegeben und 10.4 g TEOS langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach 30 min Rühren wurde abfiltriert, in dest. Wasser suspendiert und 12 d bei 100 °C behandelt. Danach wurde das Material eine zweites mal hydrothermal für 2 Wochen bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.065 C<sub>22-3-1</sub> : 0.07 C<sub>18</sub>TMA : 150 H<sub>2</sub>O.

**MS-23**

5.54 g C<sub>22-3-1</sub> und 3.6 g C<sub>18</sub>TMA wurden in 270 g warmem Wasser gelöst. 25.7 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung) wurden zugegeben. Bei ca. 38 °C wurden 36.8 g TEOS langsam unter sehr starkem Rühren zugetropft. Nach insgesamt 22 min Rührzeit wurde abfiltriert, nicht gewaschen und in heißem dest. Wasser suspendiert. Nach 5 d hydrothermalen Behandlung bei 110 °C (pH ca. 11) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und ein zweites mal für 17 d bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.4 NMe<sub>4</sub>OH : 0.06 C<sub>22-3-1</sub> : 0.07 C<sub>18</sub>TMA : 100 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert (as synthesized), in 2θ: 1.51, 2.63; ca.2.9, 4.6 (1.34, 2.34; ca. 2.8, 3.7).

**MS-24**

8.6 g C<sub>22-3-1</sub> und 4.26 g C<sub>18</sub>TMA wurden in 315 g warmem Wasser gelöst. 20.0 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung) wurden zugegeben. Bei ca. 38 °C wurden 24.2 g TEOS langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach insgesamt 12 min Rührzeit wurde abfiltriert, gewaschen und in dest. Wasser suspendiert. Nach 8 d hydrothermalen Behandlung bei 100 °C (pH ca. 10) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und ein zweites mal für 26 d bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.4 NMe<sub>4</sub>OH : 0.06 C<sub>22-3-1</sub> : 0.07 C<sub>18</sub>TMA : 100 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert (as synthesized), in 2θ: 1.54, 2.58; ca. 3.0, 3.9, 5.2 (1.57, 2.74; ca.3.1, 4.1, 5.4).

**MS-25**

In 60 g ca. 70 °C warmem Wasser wurden 0.79 g (1.75 mmol) C<sub>22</sub>TMA und 0.86 g (1.63 mmol) C<sub>16-3-1</sub> gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 35 °C wurde 5.2 g (25 mmol) TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben, anschließend wurden 6.76 g 2 N NaOH

innerhalb von 2 min zugetropft. Nach 30 min Rühren, Abfiltrieren und Suspendieren in dest. Wasser wurde die Probe 8 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.065 C<sub>22-3-1</sub> : 0.07 C<sub>22</sub>TMA: 135 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, calciniert, in 2 $\theta$ : 1.84

**Tab. 8.3.2** MCM-41-Materialien **MS-15** bis **MS-25**

| Material     | Eigenschaften                                  |  |                            |
|--------------|--|--|----------------------------|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P}} / \text{nm}$ |
| <b>MS-15</b> | 1020   | 1.39                                       | 4.1                        |
| <b>MS-16</b> | 990  | 1.19                                       | 4.4                        |
| <b>MS-17</b> | 1000   | 1.22                                       | 3.9                        |
| <b>MS-18</b> | 950 <sup>a</sup>                               | 0.97 <sup>a</sup>                          | 3.3                        |
| <b>MS-19</b> | 1110   | 1.23                                       | 3.6                        |
| <b>MS-20</b> | 1080   | 1.25                                       | 3.7                        |
| <b>MS-21</b> | 1100   | 1.30                                       | 4.1                        |
| <b>MS-22</b> | 1000   | 1.24                                       | 4.2                        |
| <b>MS-23</b> | 970  | 1.18                                       | 4.1                        |
| <b>MS-24</b> | 1070   | 1.39                                       | 4.1                        |
| <b>MS-25</b> | 450  | 0.4  | -                          |

<sup>a</sup> Wert wahrscheinlich zu niedrig aufgrund von Wägefehler.

### MS-26

In 60 g ca. 50 °C warmem Wasser wurden 0.64 g (1.75 mmol) CTMA und 0.86 g (1.63 mmol) C<sub>16-3-1</sub> gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 35 °C wurde 5.2 g (25 mmol) TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben, anschließend wurden 6.76 g 2 N NaOH innerhalb von 2 min zugetropft. Nach 20 min Rühren wurde 3.31 g TMB zugegeben. Nach weiteren 100 min Rühren, Abfiltrieren und Suspendieren in dest. Wasser wurde die Probe 11 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.065 C<sub>16-3-1</sub> : 0.07 CTMA : 1 TMB : 135 H<sub>2</sub>O.

**MS-27**

In 60 g ca. 50 °C warmem Wasser wurden 0.64 g CTMA und 0.86 g C<sub>16-3-1</sub> gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 35 °C wurde 3.31 g TMB und 10 min später 5.2 g TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben, anschließend wurden 6.76 g 2 N NaOH innerhalb von 2 min zugetropft. Nach weiteren 90 min Rühren, Abfiltrieren und Suspendieren in dest. Wasser wurde die Probe 8 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.065 C<sub>16-3-1</sub> : 0.07 CTMA : 1 TMB : 135 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, as synthesized, in 2θ: 1.64.

**MS-28**

1.86 g C<sub>18-3-1</sub>, 1.74 g C<sub>18</sub>TMA wurden in 82 g warmem Wasser gelöst, 9.02 g 2 N NaOH wurden zugesetzt. 6.93 g TEOS wurden unter starkem Rühren in ca. 6 min zugetropft. Nach 40 min Rührzeit wurden 2.2 g TMB zugegeben, es wurde anschließend für 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das Material mit warmem Wasser gewaschen und hydrothermal in 100 ml Wasser und 4.2 g NaCl bei 100 °C für 8 d behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.1 C<sub>18-3-1</sub> : 0.15 C<sub>18</sub>TMA : 1 TMB : 135 H<sub>2</sub>O.

**MS-29**

1.3 g C<sub>18-3-1</sub>, 1.5g C<sub>22</sub>TMA und 1.64 g Tri(*tert.*-butyl)benzol wurden mit 5 g Ethanol gut vermischt. Das Gemisch wurde in 210 g heißem Wasser gelöst, nach Abkühlen auf ca. 35 °C wurden 16.2 g TEOS langsam unter kräftigem Rühren zugegeben. Anschließend wurden 21.0 g 2 N NaOH langsam zugetropft. Nach 180 min kräftigem Rühren wurde abfiltriert und das Material in 120 g ca. 5 %iger NaCl-Lösung suspendiert und für 9 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung / Calcinierung wie oben. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.03 C<sub>18-3-1</sub> : 0.043 C<sub>22</sub>TMA : 0.08 Tri(*tert.*-Butyl)benzol: 150 H<sub>2</sub>O.

**MS-30**

1.86 g C<sub>18-3-1</sub> und 1.74 C<sub>18</sub>TMA wurden in 81.7 g warmem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 9.02 g 2 N NaOH wurde 7.04 g TEOS innerhalb von 5 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach 40 min Rühren wurden 2.2 g TMB zugetropft und weitere 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wurde der Feststoff in 100 ml ca. 4 %iger NaCl-Lösung suspendiert und bei 120 °C 5 d gerührt (Büchi-Autoklav). Aufarbeitung und

Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.1 C<sub>18-3-1</sub> : 0.15 C<sub>18</sub>TMA : 1 TMB : 135 H<sub>2</sub>O.

**Tab. 8.3.3** MCM-41-Materialien **MS-26** bis **MS-30**

| Material     | Eigenschaften                                  |                                   |                   |
|--------------|--|-----------------------------------|-------------------|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_p / \text{nm}$ |
| <b>MS-26</b> | 1070   | 1.11                              | 3.4               |
| <b>MS-27</b> | 1050   | 1.1                               | 3.3               |
| <b>MS-28</b> | 830  | 0.93                              | 3.9               |
| <b>MS-29</b> | 945  | 1.11                              | 3.8               |
| <b>MS-30</b> | 850  | 0.94                              | 4.1               |

### MS-31

0.64 g CTMA und 1.00 g C<sub>22-3-1</sub> wurden in 60 g warmem Wasser gelöst. Anschließend wurden 5.55 g Natronwasserglas mit 3.3 g Wasser verdünnt unter kräftigem Rühren zugetropft. Danach wurde 90 min gerührt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Suspendieren in dest. Wasser wurde das Material 11 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.065 C<sub>22-3-1</sub> : 0.07 CTMA : 135 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, calciniert, in 2 $\theta$ : 1.64.

### MS-32

1.79 C<sub>22</sub>TMA, 1.86 g C<sub>18-3-1</sub> und 0.18 g Natriumlaurat wurden in 60 g heißem Wasser gelöst. Anschließend wurden 14.8 g Natronwasserglas mit 7 g Wasser verdünnt unter starkem Rühren innerhalb 4 min zugetropft. Nach 40 min Rühren wurden 1.0 g Glycin zugegeben, anschließend wurden weitere 20 min gerührt. Die Suspension wurde 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.05 C<sub>18-3-1</sub> : 0.06 C<sub>22</sub>TMA : 0.012 NaL : 67 H<sub>2</sub>O.

**MS-33**

1.79 g  $C_{22}$ TMA und 1.86 g  $C_{18-3-1}$  wurden in 60 g heißem Wasser gelöst. Anschließend wurden 14.8 g Natronwasserglas mit 7 g Wasser verdünnt unter starkem Rühren innerhalb 4 min zugetropft. Nach 90 min Rühren wurde 1.0 g Glycin zugegeben, anschließend wurden weitere 60 min gerührt. Die Suspension wurde 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.05  $C_{18-3-1}$  : 0.06  $C_{22}$ TMA : 0.012 NaL : 67 H<sub>2</sub>O.

**MS-34**

3.62 g CTMA und 3.5 g  $C_{16-3-1}$  wurden in 68 g warmem Wasser gelöst. Anschließend wurde 7.36 g Wasserglas unter kräftigem Rühren innerhalb 5 min zugetropft. Nach 15 min wurden innerhalb 3 min 2.2 g TMB zugetropft, nach weiteren 10 min 0.6 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in 2 ml Wasser verdünnt, nach weiteren 5 min Rührzeit wurden schließlich 2.1 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 2 h Rühren wurde das Material abfiltriert, mit Wasser gewaschen, mit dest. Wasser suspendiert und bei 100 °C für 10 d hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.3  $C_{16-3-1}$  : 0.2 CTMA : 0.173 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.54 TMB: 1.05 NaCl: 67 H<sub>2</sub>O.

**MS-35**

In 70 g warmem Wasser wurden 4.5 g CTMA und 3.8 g  $C_{22-3-1}$  gelöst. Anschließend wurde ein Gemisch aus 9.12 g Wasserglas und 5.47 g Wasser unter starkem Rühren innerhalb 5 min zugetropft. Nach weiteren 10 min Rühren wurden 2.72 g TMB innerhalb 2 min zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde 0.56 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), mit 2.2 g Wasser verdünnt, zugetropft und anschließend erfolgt die Zugabe von 2.4 g NaCl. Es folgt eine weitere Rührzeit von 10 min. Das Gemisch wurde 24 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.3 CTMA : 0.15  $C_{22-3-1}$  : 0.14H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB: 1.0 NaCl: 67 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, calciniert, in 2 $\theta$ : 1.40.

**MS-36**

3.72 g  $C_{18-3-1}$  und 3.84 g CTMA wurden in 41.5 g warmem Wasser gelöst. Innerhalb 5 min wurden 7.5 g Wasserglas unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 10 min Rühren wurden 2.17 g Mesitylen innerhalb 3 min zugetropft. 15 min später wurden 0.44 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.), mit 1.5 ml Wasser verdünnt, zugegeben, nach weiteren 5 min 2.4 g NaCl. Nach 5



min Rühren wurde das Gemisch 2 h ohne Rühren erwärmt ( $T_{\text{End}}$  ca. 85 °C). Anschließend wurde das Material abfiltriert und in 50 ml heißem Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 1.0 g TMB und 2.9 g NaCl wurde die Suspension 10 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.34 CTMA : 0.2 C<sub>18-3-1</sub> : 0.13 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB: 1.23 NaCl: 78 H<sub>2</sub>O.

### MS-37

20.1 g C<sub>18-3-1</sub> und 15.7 g C<sub>18</sub>TMA wurden in 158 g warmem Wasser gelöst. In die ca. 50 °C warme Lösung wurde 33.3 g Wasserglas innerhalb 10 min unter starkem Rühren zugetropft. Nach weiteren 10 min wurden innerhalb 5 min 9.9 g TMB zugetropft. Nach weiteren 12 min wurden 2.21 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) innerhalb 7 min zugegeben, nach weiteren 2 min wurden 9.2 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 3 min Rühren wurde die Suspension bei 100 °C für 4 d hydrothermal behandelt, anschließend abfiltriert und gewaschen und weitere 4 Tage in einer 5 %igen NaCl-Lösung bei 120 °C behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.3 C<sub>18</sub>TMA : 0.24 C<sub>18-3-1</sub> : 0.15 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB: 1.05 NaCl: 70 H<sub>2</sub>O. XRD-(100)-Reflex, calciniert, in 2 $\theta$ : 1.54.

### MS-38

2.91 g C<sub>22</sub>TMA und 3.35 g C<sub>18-3-1</sub> wurden in 34 g warmem Wasser gelöst. Innerhalb 4 min wurden unter Rühren 5.55 g Natronwasserglas, das zuvor mit ca. 3 g Wasser verdünnt wurde, zugetropft. Nach 15 min Rühren wurden langsam 1.65 g TMB zugegeben, nach weiteren 3 min wurden 0.29 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 1 ml Wasser zugetropft. Nach weiteren 2 min wurden 1.53 g NaCl zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, der Feststoff wurde in 60 ml einer ca. 5 %igen NaCl-Lösung suspendiert und 11 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.26 C<sub>22</sub>TMA : 0.24 C<sub>18-3-1</sub> : 0.12 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB: 1.05 NaCl: 90 H<sub>2</sub>O.

**Tab. 8.3.4** MCM-41-Materialien **MS-31** bis **MS-38**

| Material     | Eigenschaften                                  |                                   |                   |
|--------------|--|-----------------------------------|-------------------|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_p / \text{nm}$ |
| <b>MS-31</b> | 1010   | 1.2                               | 3.7               |
| <b>MS-32</b> | 950  | 1.14                              | 4.3               |
| <b>MS-33</b> | 880  | 1.05                              | 3.8               |
| <b>MS-34</b> | 1060   | 1.23                              | 4.1               |
| <b>MS-35</b> | 1010   | 0.9                               | 3.8               |
| <b>MS-36</b> | 780  | 0.78                              | 3.8               |
| <b>MS-37</b> | < 600  | 0.55                              | 3.5               |
| <b>MS-38</b> | 750  | 0.82                              | 4.1               |

**MS-39**

4.71 g C<sub>22</sub>TMA wurden in ca. 40 g Wasser unter Erwärmen gelöst. 6 g Wasserglas wurden mit 12g Wasser verdünnt langsam unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach weiteren 20 min Rührzeit wurden ca. 0.5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 6 g Wasser verdünnt zugetropft, bis ein pH von 9 erreicht ist. Das Gemisch wurde 10 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Danach wurde das Gemisch mit heißem Wasser verdünnt, abfiltriert und mit Wasser, Ethanol-HCl (100 : 1) und Ethanol gewaschen. Calciniert wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.35 C<sub>22</sub>TMA : ca. 0.16 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 90 H<sub>2</sub>O.

**MS-40**

4.8 g C<sub>22</sub>TEA wurden in ca. 30 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurden langsam unter kräftigem Rühren 4.44 g Wasserglas zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden 0.23 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 1.5 g Wasser verdünnt zugetropft. Nach kurzem weiteren Rühren wurde das Gemisch 10 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniert wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 C<sub>22</sub>TEA : 0.12 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 90 H<sub>2</sub>O.

**MS-41**

4.28 g Docosyldiethylmethylammonium-Bromid und 0.22 g Natriumlaurat wurden in ca. 100 ml heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C wurden 22.2 g Wasserglas mit

10 g Wasser verdünnt innerhalb 6 min unter starkem Rühren zugetropft. Nach weiteren 30 min wurden 1.5 g Glycin zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 10 min gerührt und bei 100 °C für 4 d hydrothermal behandelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit reichlich Wasser wurde das Material wie üblich bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.09 C<sub>22</sub>DEMA : 0.01 NaL : 0.2 Glycin : 72 H<sub>2</sub>O.

### MS-42

4.0 g C<sub>22</sub>TEA wurden in 154 g warmem Wasser gelöst, 17.0 g 2 N NaOH wurden zugegeben. Anschließend wurde langsam unter starkem Rühren 13.04 g TEOS zugetropft. Nach 1 h Rühren wurde abfiltriert und mit warmem Wasser und dann mit etwas Ethanol gewaschen, in ca. 120 ml Wasser wieder suspendiert und 5 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.13 C<sub>22</sub>TEA : 150 H<sub>2</sub>O.

### MS-43

4.77 g Docosyldiethylmethylammonium-Bromid wurden in 270 g warmem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 16.45 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung) wurde auf ca. 55 °C abgekühlt, dann wurden 20.8 g TEOS schnell unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach ca. 35 min weiterer Rührzeit wurde das Material abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, wieder in dest. Wasser suspendiert und bei 100 °C für 13 d hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.1 C<sub>22</sub>DEMA : 150 H<sub>2</sub>O.

### MS-44

3.31 g C<sub>22</sub>TEA und 2.46 g CTMA wurden in ca. 30 g heißem Wasser gelöst. Nach langsamen Zugeben von 6.0 g Wasserglas wurde 30 min gerührt und anschließend 1.77 g TMB zugetropft. Nach weiteren 10 min Rühren wurde 0.4 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 1.5 g Wasser verdünnt zugetropft, nach weiteren 10 min wurden 1.66 g NaCl zugegeben. Nach weiterem kurzen Rühren wurde das Gemisch in eine 100 ml PP-Flasche abgefüllt und 16 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Material abfiltriert, wieder in Wasser suspendiert und weitere 17 d bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.25 C<sub>22</sub>TMA : 0.25 CTMA : 0.12 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.55 TMB : 1.05 NaCl : 67 H<sub>2</sub>O.

**Tab. 8.3.5** MCM-41-Materialien **MS-39** bis **MS-44**

| Material     | Eigenschaften                                  |  |                            |
|--------------|--|--|----------------------------|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P}} / \text{nm}$ |
| <b>MS-39</b> | 950  | 0.8  | 3.8                        |
| <b>MS-40</b> | 810  | 0.75                                       | 3.8                        |
| <b>MS-41</b> | 750  | 0.68                                       | 3.2                        |
| <b>MS-42</b> | 1210   | 0.90                                       | ca. 3 <sup>a</sup>         |
| <b>MS-43</b> | 1060   | 0.75                                       | - <sup>a</sup>             |
| <b>MS-44</b> | 830  | 0.78                                       | 3.2                        |

<sup>a</sup> wahrscheinlich ungeordnete SBA-1 Phase oder Mischphase.

**MS-45**

1.96 g C<sub>22</sub>TEA und 1.41 g C<sub>18-3-1</sub> wurden in 135 g warmem Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 12.5 g 2 N NaOH wurde innerhalb 6 min 10.4 g TEOS zugetropft. Nach 90 min Rühren wurde das Material abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und hydrothermal in dest. Wasser bei 100 °C für 8 d behandelt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.08 C<sub>22</sub>TEA : 0.05 C<sub>18-3-1</sub> : 150 H<sub>2</sub>O.

**MS-46**

1.4 g Docosyldiethylmethylammonium-Bromid und 1.52 g C<sub>18-3-1</sub> wurden in 62 g warmem Wasser gelöst. 6.77 g 2 N NaOH wurden zugesetzt. Anschließend wurden innerhalb 4 min 5.2 g TEOS zugetropft. Nach 60 min Rühren wurde das Material abfiltriert und das Material in Wasser bei 100 °C 12 d hydrothermal behandelt. . Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.12 C<sub>22</sub>DEMA : 0.11 C<sub>18-3-1</sub> : 150 H<sub>2</sub>O.

**MS-47**

In 124 g warmem Wasser wurden 0.837 g C<sub>18-3-1</sub> und 1.035 C<sub>22-12-22</sub> gelöst. 12.5 g 2 N NaOH wurden zugegeben. Anschließend wurde 10.4 g TEOS innerhalb von 6 min zugetropft. Nach Abfiltrieren wurde das Material 8 d bei 100 °C in dest. Wasser behandelt.

Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.02 C<sub>22-12-22</sub> : 0.03 C<sub>18-3-1</sub> : 150 H<sub>2</sub>O.

#### MS-48

In 125 g Wasser wurden 1.39 g C<sub>16-12-16</sub> und 0.56 g C<sub>18-3-1</sub> gelöst. Nach Zugabe von 8.4 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung) wurden 10.4 g TEOS unter kräftigem Rühren schnell zugegeben. Nach ca. 1 h Rühren wurde das Material abfiltriert und 10 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.032 C<sub>16-12-16</sub> : 0.02 C<sub>18-3-1</sub> : 150 H<sub>2</sub>O.

#### MS-49

1.55 g C<sub>22-12-22</sub> und 1.47 g C<sub>22</sub>TEA wurden in 124 g warmem Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 10.4 g 2 N NaOH wurden innerhalb 5 min 10.4 g TEOS zugetropft. Nach 30 min Rühren wurde das Material abfiltriert und in 5 %iger NaCl-Lösung 10 d hydrothermal bei 100 °C behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NaOH : 0.03 C<sub>22-12-22</sub> : 0.06 CT<sub>22</sub>EA : 150 H<sub>2</sub>O.

**Tab. 8.3.6** MCM-41-Materialien **MS-39** bis **MS-44**

| Material     | Eigenschaften                                  |                                   |                   |
|--------------|--|-----------------------------------|-------------------|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_P / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_p / \text{nm}$ |
| <b>MS-45</b> | 1100   | 1.23                              | 3.9               |
| <b>MS-46</b> | 720  | 0.61                              | 2.9               |
| <b>MS-47</b> | 900  | 0.70 <sup>a</sup>                 | 3.8 <sup>a</sup>  |
| <b>MS-48</b> | 960  | 0.81                              | 2.4 <sup>b</sup>  |
| <b>MS-49</b> | 910  | 0.87                              | 3.3               |

<sup>a</sup> Sehr breite Porendurchmesser-Verteilung. <sup>b</sup> Wahrscheinlich ungeordnete kubische Phase.

### 8.3.4 Synthese von MCM-48 Materialien

#### **MS-50**

5.5 g CTMA und 0.38 g Natriumlaurat wurden in 89 g warmem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurden 22.2 g Natronwasserglas zugegeben. Nach ca. 30 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.152 CTMA : 0.017 NaL : 58 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe (calciniert), in 2θ: 3.07.

#### **MS-50b**

Synthese wurde wie oben durchgeführt, nach 45 min Rühren wurde 2.25 g Glycin zugegeben, nach weiteren 10 min 5 g NaCl. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.152 CTMA : 0.017 NaL : 0.3 Glycin : 1 NaCl : 58 H<sub>2</sub>O.

#### **MS-51**

11.08 g CTMA und 0.76 g Natriumlaurat wurden in 180 g warmem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurden innerhalb 5 min 44.4 g Natronwasserglas mit 20 g Wasser verdünnt zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden 3.0 g Glycin zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 500 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.152 CTMA : 0.017 NaL : 0.2 Glycin : 58 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe (calciniert), in 2θ: 2.43, 2.82; ca. 4.4, 4.6..

#### **MS-52**

11.08 g CTMA und 0.76 g Natriumlaurat wurden in 180 g warmem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurden innerhalb 3 min 44.4 g Natronwasserglas mit 20 g Wasser verdünnt zugegeben. Nach ca. 40 min Rühren wurden 1,7 g TMB zugegeben. Nach weiteren 5 min Rühren wurden 4.5 g Glycin zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und

Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.152 CTMA : 0.017 NaL : 0.07 TMB : 0.3 Glycin : 58 H<sub>2</sub>O.

### MS-53

3.7 g C<sub>22</sub>TEA und 0.5 g Natriumlaurat wurden in 62 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen wurden unter starkem Rühren innerhalb 5 min 11.1 g Natronwasserglas mit 5 g Wasser verdünnt zugegeben. Nach 55 min Rühren wurden 0.75 g Glycin zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.152 C<sub>22</sub>TEA : 0.045 NaL : 0.2 Glycin : 75 H<sub>2</sub>O.

### MS-54

1.79 g C<sub>22</sub>TMA, 1.86 g C<sub>18-3-1</sub> und 0.40 g Natriumlaurat wurden in 82 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen wurden unter starkem Rühren innerhalb 5 min 14.8 g Natronwasserglas mit 10 g Wasser verdünnt zugegeben. Nach 2.5 h Rühren wurden 1.0 g Glycin zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.06 C<sub>22</sub>TMA : 0.05 C<sub>18-3-1</sub> : 0.036 NaL : 0.2 Glycin : 75 H<sub>2</sub>O.

### MS-54B

2.39 g C<sub>22</sub>TMA, 1.48 g C<sub>18-3-1</sub> und 0.50 g Natriumlaurat wurden in 82 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen wurden unter starkem Rühren innerhalb 5 min 14.8 g Natronwasserglas mit 10 g Wasser verdünnt zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden 1.0 g Glycin zugegeben. Nach weiteren 3 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.08C<sub>22</sub>TMA : 0.04 C<sub>18-3-1</sub> : 0.045 NaL : 0.2 Glycin : 75 H<sub>2</sub>O.

**MS-55**

5.38 g C<sub>22</sub>TMA und 0.3 g Natriumlaurat wurden in 89 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen wurden unter starkem Rühren innerhalb 5 min 22.2 g Natronwasserglas mit 10 g Wasser verdünnt zugegeben. Nach 1 h Rühren wurden 1.5 g Glycin zugegeben. Nach weiteren 10 min Rühren wurde das Gemisch 4 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Gemisch mit weiterem heißen Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser, Ethanol : HCl (100 : 1) und Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.12 C<sub>22</sub>TMA : 0.0135 NaL : 0.2 Glycin : 58 H<sub>2</sub>O.

**Tab. 8.3-7** MCM-48-Materialien **MS-50** bis **MS-56**

| Material                   | Eigenschaften                                  |                                   |                      |
|----------------------------|--|-----------------------------------|----------------------|
|                            | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_p / \text{nm}$    |
| <b>MS-50</b>               | 1600   | 0.52                              | ca. 1.5 <sup>a</sup> |
| <b>MS-50b</b>              | 790  | 0.48                              | 2.0                  |
| <b>MS-51</b>               | 1270   | 1.11                              | 2.6                  |
| <b>MS-52</b>               | 710  | 0.50                              | 2 Max <sup>b</sup>   |
| <b>MS-53</b> <sup>c</sup>  | 820  | 0.70                              | 3.2                  |
| <b>MS-54</b> <sup>c</sup>  | 911  | 1.09                              | 3.7                  |
| <b>MS-54B</b> <sup>c</sup> | 740  | 0.67                              | 4.3                  |
| <b>MS-55</b> <sup>c</sup>  | 490  | 0.45                              | 3.6                  |

<sup>a</sup> Sehr breite Porendurchmesserverteilung. <sup>b</sup> Zwei Maxima. <sup>c</sup> Hexagonale Phase.

**MS-56**

1.2 g C<sub>16-12-16</sub> wurden in 62.5 g warmem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 4.63 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung) wurde langsam unter starkem Rühren 5.8 g TEOS zugegeben. Nach ca. 90 min Rühren wurde das Material abfiltriert, gewaschen und bei 100 °C für 6 d in Wasser hydrothermal behandelt. Das Material wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.052 C<sub>16-12-16</sub> : 130 H<sub>2</sub>O.



**MS-57**

Es wurde nach der Vorschrift von **MS-56** verfahren, die Rührzeit betrug jedoch 50 min, die Hydrothermal-Behandlung wurde auf 20 d erweitert.

**MS-58**

1.2 g C<sub>16-12-16</sub> wurden in 62.5 g warmem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 4.63 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung (25 %ige wässrige Lösung) wurde langsam unter starkem Rühren 5.8 g TEOS vermischt mit 1.8 g TMB zugegeben. Nach ca. 40 min Rühren wurde das Material abfiltriert, gewaschen und bei 100 °C für 20 d in Wasser hydrothermal behandelt. Das Material wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.052 C<sub>16-12-16</sub> : 0.56 TMB : 130 H<sub>2</sub>O.

**MS-59**

Synthese wurde wie bei **MS-56** durchgeführt, jedoch hydrothermale Behandlung bei 110 °C statt bei 100 °C.

**MS-60**

Synthese wurde wie bei **MS-59** durchgeführt, nach Abfiltrieren anschließende zweite hydrothermale Behandlung von 14 d bei 100 °C.

**Tab. 8.3-8** MCM-48-Materialien **MS-57** bis **MS-62**

| Material     | Eigenschaften   |  |                             |   |  |
|--------------|---|--|-----------------------------|---|--|
|              | $a_{s, \text{BET}}$<br>/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | $V_p$ /<br>cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | $d_{p, \text{Des}}$<br>/ nm | XRD-Reflexe / 2θ  |  |
|              |   |  |                             | „as synthesized“  | calciniert                                       |
| <b>MS-56</b> | 1450 <sup>a</sup>                                       | 0.80                                       | 1.6                         | 2.56, 2.97, 3.88, 4.18, 4.69,<br>4.86, ca. 5.2, 5.4, 6.3, 7.3 | 3.19, 3.69, ca. 5.8                              |
| <b>MS-57</b> | 1500 <sup>a</sup>                                       | 0.92                                       | 1.8                         | 2.52, 2.92; ca. 4.4 - 5.0                                     | 2.94, 3.40                                       |
| <b>MS-58</b> | 1450 <sup>a</sup>                                       | 0.96                                       | 1.9                         | -   | 2.89; ca. 3.4                                    |
| <b>MS-59</b> | 1550 <sup>a</sup>                                       | 1.05                                       | 2.0                         | 2.44, 2.82; 4.48, 4.66  | 2.78, 3.20; ca. 5.3                              |
| <b>MS-60</b> | 1350  | 0.97                                       | 2.1                         | 2.32, 2.70, 3.63, 3.89, 4.34,<br>4.54; ca. 4.8, 6.0, 6.9      | 2.54, 2.97, 3.99, 4.23,<br>4.77, 4.98            |
| <b>MS-61</b> | 1250  | 0.89                                       | 2.1                         | -   | 2.97, 3.38, ca. 5.3 <sup>b</sup>                 |
| <b>MS-62</b> | 1350  | 0.97                                       | 2.2                         | -   | 2.64, 3.04, 4.02, 4.28,<br>4.78, 5.00 5.26, 5.42 |

<sup>a</sup> über *M* abgeschätzt. <sup>b</sup> Anderes Diffraktometer, wahrscheinlich dejustiert.

### MS-61

Synthese wurde wie bei **MS-57** durchgeführt, jedoch doppelter Ansatz, weiterhin wurde eine direkte hydrothermale Behandlung von 10 d bei 100 °C und eine Postsynthese von 7 d in dest. Wasser durchgeführt.

### MS-62

Synthese wurde wie bei **MS-61** durchgeführt, jedoch 4-facher Ansatz, die Postsynthese dauerte 14 d.

### MS-63

0.60 g C<sub>22-12-22</sub> und 0.50 C<sub>16-12-16</sub> wurden in 48 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 50 °C und der Zugabe von 4.44 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde langsam unter starkem Rühren 5.57 g TEOS zugegeben. Nach ca. 30 min Rühren wurde abfiltriert und das Material 20 d bei 100 °C in Wasser hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.026 C<sub>16-12-16</sub> : 0.026 C<sub>22-12-22</sub> : 130 H<sub>2</sub>O.

### MS-64

Synthese wurde wie oben durchgeführt, jedoch molare Zusammensetzung: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-65

1.5 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 60 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf 37 °C und der Zugabe von 5.55 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde langsam unter starkem Rühren 6.96 TEOS zugegeben. Nach ca. 30 min Rühren wurde abfiltriert und das Material 20 d bei 100 °C in Wasser hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-66

2.096 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 100 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und der Zugabe von 8.64 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde langsam unter starkem Rühren 10.5 g TEOS zugegeben. Nach ca. 30 min Rühren wurde abfiltriert und das Material 12 d bei 100 °C in einer wässrigen Pufferlösung (0.05 N NaHCO<sub>3</sub> / 0.2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Material abfiltriert und bei 100 °C weitere 30 d in Wasser behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 110 H<sub>2</sub>O.

### MS-67

0.74 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 60 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und der Zugabe von 5.77 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde langsam unter starkem Rühren 6.93 TEOS zugegeben. Nach ca. 5 min Rühren wurde das Gemisch 3d bei 110 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde abfiltriert und das Material 18 d bei 100 °C in Wasser behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NMe<sub>4</sub>OH : 0.0215 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-68

2.0 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 80 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und der Zugabe von 7.4 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde langsam unter starkem Rühren 9.28 g TEOS zugegeben. Nach ca. 40 min Rühren wurde abfiltriert und das Material bei 110 °C für 20 d in Wasser behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-69

10.0 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 400 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und der Zugabe von 37.0 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde innerhalb 3 min unter starkem Rühren 46.4 g TEOS zugegeben. Nach ca. 20 min Rührzeit wurde abfiltriert und das Material bei 110 °C für 6 d in Wasser behandelt. Anschließend wurde wieder abfiltriert und das Material nochmals bei 100 °C für 20 d in Wasser behandelt (Postsynthese). Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-70

Synthese wurde wie bei **MS-69** durchgeführt, jedoch zweite Hydrothermalbehandlung entfiel.

### MS-71

13.79 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 700 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und Zugabe von 57.6 g NMe<sub>4</sub>OH (als 25 %ige wässrige NMe<sub>4</sub>OH-Lösung) wurden 69.3 g TEOS innerhalb 5 min unter starkem Rühren zugegeben. Nach 40 min Rühren wurde abfiltriert und in Wasser bei 110 °C für 8 d hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.04 C<sub>22-12-22</sub> : 110 H<sub>2</sub>O.

### MS-72

12.02 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 490 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 45 °C und Zugabe von 46.7 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurden 56.2 g TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben. Nach 12 min Rühren wurde das Material abfiltriert und in einem Gemisch aus 100 ml Mutterlauge und 400 ml Wasser bei 110 °C für 4 d hydrothermal behandelt (pH ca. 11.5). Anschließend wurde das Material erneut abfiltriert und 8 d bei 120 °C in Wasser behandelt, dann 8 d bei 110 °C und 14 d bei 100 °C. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-73

1 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 40 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 50 °C wurden zunächst 4.64 g TEOS zugegeben, anschließend wurden 3.7 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung rasch unter starkem Rühren zugegeben. Nach 90 min Rühren wurde das Material abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und 4 d bei 130 °C in Wasser hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 100 H<sub>2</sub>O.

### MS-74

1.04 g C<sub>16-12-16</sub> wurden in 82 g warmem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur und Zugabe von 5.83 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurden 8.3 g TEOS innerhalb 1 min unter starkem Rühren zugegeben. Nach 20 min Rühren wurde das Material wurde das Gemisch innerhalb 20 min auf ca. 65 °C erwärmt, während gleichzeitig der pH-Wert durch Zugabe von Essigsäure auf etwa 8 gesenkt wurde. Das entstandene Gel wurde abfiltriert in Wasser gegeben und durch Zugabe von NMe<sub>4</sub>OH-Lösung unter Erwärmen wieder aufgelöst, so daß MCM-48 durch Filtration abgetrennt werden kann. Dieses wurde gewaschen, und in Wasser, das durch Zugabe von wenig Essigsäure auf pH = 6 gebracht

wurde für 6 d bei 130 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.03 C<sub>16-12-16</sub> : 125 H<sub>2</sub>O.

### MS-75

1 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 80 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf 32 °C wurden 3.7 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung zugegeben, anschließend wurden rasch 4.64 g TEOS unter starkem Rühren zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde das Material abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und 12 d bei 110 °C in Wasser hydrothermal behandelt. Anschließend folgt eine zweite hydrothermale Behandlung bei 100 °C für 27 d. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 200 H<sub>2</sub>O.

### MS-76

1 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 80 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C wurden 3.7 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung zugegeben, anschließend wurden rasch 4.64 g TEOS unter starkem Rühren zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde das Gemisch 6 d bei 110 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Material abfiltriert, in Wasser suspendiert und es folgte eine zweite hydrothermale Behandlung bei 100 °C für 14 d. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 200 H<sub>2</sub>O.

### MS-77

1.32 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 53 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C wurden 5.11 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung zugegeben, anschließend wurden rasch 6.14 g TEOS unter starkem Rühren zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde abfiltriert und das Material 3 d bei 130 °C hydrothermal behandelt (pH ca. 10). Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.043 C<sub>22-12-22</sub> : 200 H<sub>2</sub>O.

### MS-78

1.32 g C<sub>22-12-22</sub> wurden in 80 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C wurden 5.11 g NMe<sub>4</sub>OH-Lösung zugegeben, anschließend wurden rasch 6.14 g TEOS unter starkem Rühren zugetropft. Nach 90 min Rühren unter leichtem Erwärmen (ca. 40 °C) wurde

abfiltriert, einige Minuten in einer 0.8 %igen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung gerührt, wieder abfiltriert und gewaschen und anschließend das Material 3 d bei 130 °C hydrothermal in Wasser behandelt (pH ca. 7). Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47  $\text{NMe}_4\text{OH}$  : 0.043  $\text{C}_{22-12-22}$  : 200  $\text{H}_2\text{O}$ .

### MS-79

1.0 g  $\text{C}_{22-12-22}$  und 0.253 g  $\text{C}_{22-3-1}$  wurden in 57.2 g heißem Wasser gelöst. Nach Zusatz von 5.29 g  $\text{NMe}_4\text{OH}$ -Lösung und Abkühlen auf ca. 40 °C wurden unter kräftigem Rühren 5.72 g TEOS zugegeben. Nach weiteren 3 min wurden 0.4 g TMB zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wurde mit 2 %iger Essigsäure ein pH-Wert von ca. 11 eingestellt. Nach weiteren 25 min wurde das Material abfiltriert (XRD : lamellar). Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.54  $\text{NMe}_4\text{OH}$  : ca.0.2 HAc : 0.043  $\text{C}_{22-12-22}$  : 0.018  $\text{C}_{22-3-1}$  : 0.12 TMB : 120  $\text{H}_2\text{O}$ .

### MS-80

0.70 g  $\text{C}_{22-12-22}$  und 0.17 g  $\text{C}_{18}\text{TMA}$  wurden in 49 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und der Zugabe von 4.67 g 25 %iger wässriger  $\text{NMe}_4\text{OH}$ -Lösung wurde unter Rühren rasch 5.62 g TEOS zugegeben. Nach ca. 15 min Rührzeit wurde abfiltriert und das Material bei 110 °C für 5 d in einem Gemisch aus 60 ml Wasser und 20 ml Mutterlauge behandelt. Anschließend wurde abfiltriert und das Material nochmals bei 125 °C für 7 d in Wasser behandelt. Aufarbeitung und Calcinierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47  $\text{NMe}_4\text{OH}$  : 0.025  $\text{C}_{22-12-22}$  : 0.018  $\text{C}_{18}\text{TMA}$  : 100  $\text{H}_2\text{O}$ .

### MS-81

0.52 g  $\text{C}_{22-12-22}$  und 0.225 g  $\text{C}_{22}\text{TMA}$  wurden in 49 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 37 °C und der Zugabe von 4.67 g 25 %iger wässriger  $\text{NMe}_4\text{OH}$ -Lösung wurde rasch unter starkem Rühren 5.62 g TEOS zugegeben. Nach ca. 10 min Rührzeit wurde abfiltriert und das Material bei 110 °C für 5 d in einem Gemisch aus 90 ml Wasser und 10 ml Mutterlauge behandelt (pH ca. 11). Anschließend wurde wieder abfiltriert und das Material nochmals bei 100 °C für 7d behandelt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47  $\text{NMe}_4\text{OH}$  : 0.02  $\text{C}_{22-12-22}$  : 0.02  $\text{C}_{22}\text{TMA}$  : 100  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tab. 8.3-8 MCM-48-Materialien MS-63 bis MS-82

| Material     | Eigenschaften                                  |  |                            |   |   |
|--------------|--|--|----------------------------|---|---|
|              | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P}} / \text{nm}$ | XRD-Reflexe / $2\theta$                                       |   |
|              |  |  |                            | „as synthesized“  | calciniert  |
| <b>MS-63</b> | 1380   | 1.1  | 2.5                        | 2.18, 2.52, 4.04, 4.22  | 2.40, 2.75, ca. 4.2 – 4.8                                     |
| <b>MS-64</b> | 1340   | 1.35                                       | 2.8                        | 2.04, 2.38; ca. 3.2, 3.4, 3.8, 4.0                            | 2.27; ca. 2.7, 4.1 – 4.5                                      |
| <b>MS-65</b> | 1220   | 1.18                                       | 2.9                        | 1.92, 2.19, 3.31, 3.42  | 2.20; ca. 2.6, 4.0 – 4.4                                      |
| <b>MS-66</b> | 1090   | 1.10                                       | 3.0                        | 2.02, 2.34, 3.72, 3.85  | 2.16, 2.48, 3.92, 4.10  |
| <b>MS-67</b> | 1060   | 1.18                                       | 3.2                        | 1.81, 2.13; ca. 2.9, 3.1, 3.5, 3.6 <sup>a</sup>               | 2.07, 2.39, 3.11, 3.37, 3.77, 3.91                            |
| <b>MS-68</b> | 1250   | 1.33                                       | 3.3                        | -   | -   |
| <b>MS-69</b> | 1050   | 1.21                                       | 3.4                        | 1.78, 2.07, ca. 2.8, 3.11, 3.42, 3.58 <sup>a</sup>            | 2.03, 2.33, 3.10, 3.35, 3.75, 3.88, 4.22, 5.24, 5.45, 5.84    |
| <b>MS-70</b> | 1180   | 1.03                                       | 2.9                        | -   | 2.30, 2.64  |
| <b>MS-71</b> | 1250   | -  | -                          | 2.0, 2.34, 3.76, 3.92   | 2.22, 2.56, 4.10, 4.22  |
| <b>MS-72</b> | 950  | 1.02                                       | 3.5                        | 1.90, 2.22, 2.94, 3.10, 3.52, 3.63, 3.82, 4.00, ca. 4.4 – 4.8 | 2.03, 2.34, 3.10, 3.31, 3.72, 3.85, 5.03, 5.33, 5.78          |
| <b>MS-73</b> | 750  | 0.74                                       | 3.8                        | -   | 1.78, 2.10, ca. 3.5   |
| <b>MS-74</b> | 600  | 0.69                                       | 3.4                        | -   | (1.48)  |
| <b>MS-75</b> | 1190   | 1.31                                       | 3.3                        | 1.98, 2.29, 3.02, 3.23, 3.60, 3.74, 3.98, 4.10; ca. 4.9, 5.5  | 2.07, 2.39, ca. 3.0, 3.32, 3.82, 3.96, 4.16, 4.30, 5.17, 5.77 |
| <b>MS-76</b> | 1240   | 1.36                                       | 3.3                        | -   | 2.03, 2.36; ca. 3.1, 3.3, 3.7, 3.9                            |
| <b>MS-77</b> | -  | -  | -                          | 2.30, 4.62, 6.92  | -   |
| <b>MS-78</b> | 940  | 1.04                                       | 3.4                        | ca. 1.7, 2.3, 3.1, 3.4, 3.7                                   | ca. 1.8, 2.3, 3.0, 3.4, 3.6                                   |
| <b>MS-79</b> | -  | -  | -                          | lamellar, ca. 2.3   | -   |
| <b>MS-80</b> | 900  | 1.01                                       | 3.5                        | 1.88, 2.17, 2.86, 3.06, 3.37, 3.58                            | 1.92, 2.19, 2.91, 3.10, 3.52, 3.70                            |
| <b>MS-81</b> | -  | -  | -                          | 1.92, 2.30, 3.16, 3.51, 3.70, 4.31, 4.47, 4.66,               | -   |
| <b>MS-82</b> | -  | -  | -                          | 2.29, 4.58, ca. 6.8   | -   |

<sup>a</sup> Diffraktometer um ca.  $\theta = -0.1$  dejustert.

### MS-82

0.52 g C<sub>22-12-22</sub> und 0.225 g C<sub>22</sub>TMA wurden in 49 g heißem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C und der Zugabe von 4.67 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung wurde rasch unter starkem Rühren 5.62 g TEOS zugegeben. Nach ca. 10 min Rührzeit wurde abfiltriert und das Material bei 110 °C für 1 d in einem Gemisch aus 90 ml Wasser und 3 ml Mutterlauge behandelt (pH ca. 9.5). Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.02 C<sub>22-12-22</sub> : 0.02 C<sub>22</sub>TMA : 100 H<sub>2</sub>O.

### 8.3.5 Synthese von SBA-x Materialien

#### MS-83

9.0 g C<sub>18</sub>TEA wurden in 560 g HCl (konz.) und 890 g Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 0 °C (Eisbad) wurden innerhalb 4 min 20.8 g TEOS unter Rühren zugetropft. Nach ca. 3 h wurde das Gemisch auf ca. 100 °C erwärmt und ca. 1 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch abfiltriert und ohne Waschen bei 160 °C für ca. 50 min getrocknet. Das Material wurde mit Ethanol gewaschen, an der Luft getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 57 HCl : 0.2 C<sub>18</sub>TEA : 690 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert, in 2 $\theta$ : 2.25, 2.42, 2.64, 3.70, 3.84, 3.97, 4.26, 4.79, 5.04, 5.64

#### MS-84

2.18 g C<sub>22</sub>TEA wurden in 82.7 g HCl (konz.) und 170 g Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 0 °C wurden 5.2 g TEOS zugegeben. Nach 75 min Rühren wurde das Gemisch 2.5 h im Ofen bei 100 °C erwärmt. Nach Abfiltrieren wurde das Material bei 160 °C 1 h lang getrocknet, mit EtOH gewaschen, getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 30 HCl : 0.18 C<sub>22</sub>TEA : 500 H<sub>2</sub>O.

#### MS-85

Zu einem Gemisch von 17.5 g 25 %iger wässriger NMe<sub>4</sub>OH-Lösung, 324 g Wasser und 2.8 g C<sub>18-3-1</sub> wurden innerhalb 7 min 20.8 g TEOS zugetropft. Nach 5 min Rühren wurde mit ca. 1 g 12 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der pH-Wert auf 11 eingestellt. Nach 3.5 h Rühren wurde das Material abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und bei 540 °C calciniert.



Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.47 NMe<sub>4</sub>OH : 0.05 C<sub>18-3-1</sub> : ca. 0.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 180 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert, in 2θ: 2.01, 3.07, 3.64, 4.70, 4.83, 6.31

### MS-86

Zu einer Lösung von 0.85 g C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>4</sub> in 180 g Wasser wurden 20.8 g TEOS und anschließend 17.3 g NMe<sub>4</sub>OH unter Rühren langsam zugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT, wurde das Material abfiltriert und in dest. Wasser 3 d bei 100 °C hydrothermal behandelt. Aufarbeitung und Calciniierung wurden wie oben durchgeführt. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 0.5 NMe<sub>4</sub>OH : 0.01 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>4</sub> : 100 H<sub>2</sub>O. XRD-Reflexe, calciniert, in 2θ: 1.72, 3.06, 3.30, 3.50, 4.39, ca. 4.7, 5.0

### MS-87

2.0 g EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>-Blockpolymer wurden in 71 g Wasser und 11.8 g HCl (konz.) gelöst. Nach Zugabe von 4.25 g TEOS unter starkem Rühren wurde das Gemisch für 20 h bei ca. 35 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch bei 90 °C für 24 h hydrothermal behandelt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und mit Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 5.9 HCl : 210 H<sub>2</sub>O, 2.5 Gew.-% Polymer.

### MS-88

2.0 g EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>-Blockpolymer wurden in 71 g Wasser und 11.8 g HCl (konz.) gelöst. Nach Zugabe von 4.25 g TEOS unter starkem Rühren wurde das Gemisch für 20 h bei ca. 70 °C gerührt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und mit Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 5.8 HCl : 210 H<sub>2</sub>O, 2.5 Gew.-% Polymer.

### MS-89

20 g EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>-Blockpolymer wurden in 635 g Wasser und 118 g HCl (konz.) gelöst. Nach Zugabe von 42.5 g TEOS innerhalb 7 min unter starkem Rühren wurde das Gemisch für 20 h bei ca. 35 °C gerührt. Temperatur sinkt zwischendurch unter 30 °C. Anschließend wurde das Gemisch bei 100 °C für 24 h hydrothermal behandelt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und mit Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 5.8 HCl : 195 H<sub>2</sub>O, 2.5 Gew.-% Polymer.

**MS-90**

30 g EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>-Blockpolymer wurden in 953 g Wasser und 177 g HCl (konz.) gelöst. Nach Zugabe von 63.8 g TEOS unter starkem Rühren wurde das Gemisch für 20 h bei ca. 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch bei ca. 75 °C für 4 d hydrothermal unter Rühren (Rückflußbedingung) behandelt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und mit Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 5.8 HCl : 180 H<sub>2</sub>O, 2.5 Gew.-% Polymer.

**MS-91**

45 g EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>-Blockpolymer wurden in 1430 g Wasser und 265 g HCl (konz.) gelöst. Nach Zugabe von 97.6 g TEOS unter starkem Rühren wurde das Gemisch für 20 h bei ca. 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch bei ca. 90 °C für 1 d hydrothermal unter Rühren (Rückflußbedingung) behandelt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und mit Ethanol wurde das Material bei 540 °C an Luft calciniert. Molare Zusammensetzung des Gels: 1Si : 5.8 HCl : 180 H<sub>2</sub>O, 2.5 Gew.-% Polymer.

**Tab. 8.3-9 SBA-Materialien MS-83 – MS-92**

| Material  | Eigenschaften                         |                                  |                         |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
|           | $a_{s,BET} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_P / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{p,Des} / \text{nm}$ |
| <b>83</b> | 1220                                  | 0.72                             | 2.3                     |
| <b>84</b> | 1070                                  | 0.76                             | ca. 3                   |
| <b>85</b> | 1000                                  | 0.78                             | 2.7                     |
| <b>86</b> | 1020                                  | 0.91                             | 3.1                     |
| <b>87</b> | 890                                   | 1.24                             | 6.8                     |
| <b>88</b> | 830                                   | bimodal                          |                         |
| <b>89</b> | 750                                   | 0.89                             | 5.3                     |
| <b>90</b> | 1020                                  | 1.23                             | 7.0                     |
| <b>91</b> | 900                                   | 1.00                             | 6.5                     |

## 8.4 Arbeitsvorschriften für molekulare Vorstufen

### 8.4.1 Metallsilylamide

#### Tris[bis(trimethylsilyl)amido]-Bismut 1

3.32 g  $\text{BiCl}_3$  (sublimiert, 10.4 mmol) wurden in ca. 10 ml THF gelöst und auf ca.  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren langsam 5.03 g Libtsa (32.9 mmol) zugegeben. Nach 4 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Hexans im Vakuum verblieb ein gelber Feststoff.

Elementaranalyse: C: 30.0 (31.3), H: 7.1 (7.9), N: 5.4 (6.1).

#### Tris[bis(trimethylsilyl)amido]chlorido-Titan 2

Synthese wurde nach Bradley et al. durchgeführt[6].  $^1\text{H-NMR}$  (ppm): 0.287, s, verunreinigt.

#### Tris(dimethylamido)[bis(dimethylsilyl)amido]-Titan 3

2.24 g  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  wurden in 6 ml Hbdsa und 5 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde 5 h bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (Ölbad) unter Rückflußbedingungen gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde die grün-gelbe, wachsartige Substanz sublimiert. Die Verbindung fiel als gelber, wachsartiger Feststoff an.

Elementaranalyse: C: 36.5 (38.5), H: 10.2 (10.3), N: 17.0 (17.9), Ti: 14.3 (15.3).

$^1\text{H-NMR}$  (ppm):  $\text{SiCH}_3$ : 0.462, d ( $J = 3.7\text{ Hz}$ );  $\text{NCH}_3$ : 3.188 ,s;  $\text{SiH}$ : 5.138, m ( $J = 3.7\text{ Hz}$ ).

### 8.4.2 Silylamine

#### (3-Cyanopropyldimethylsilyl)diethylamin 4

8.0 g 3-Cyanopropyldimethylchlorsilan wurden in 10 ml Hexan gelöst. Unter Eiskühlung wurden langsam unter Rühren 10 ml Diethylamin zugegeben. Nach 30 min Rühren wurde das entstandene Hydrochlorid mittels Zentrifugieren abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man eine leicht gelbliche Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm):  $\text{SiCH}_3$ : -0.020, s;  $\text{SiCH}_2$ : 0.405, m ( $J = 4.5\text{ Hz}$ );  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ : 0.946, t ( $J = 7\text{ Hz}$ );  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ : 1.21, m;  $\text{CH}_2\text{CN}$ : 1.600, t ( $J = 7\text{ Hz}$ );  $\text{CH}_2\text{N}$ : 2.688, q ( $J = 7\text{ Hz}$ ).

**[Tetramethyldi[(1S,2S)-pinan-10-yl]silyl]dimethylamin 5**

1.15 g (5 mmol) [Tetramethyldi[(1S,2S)-pinan-10-yl]silylchlorid und 0.28 g (5.5 mmol) LiNMe<sub>2</sub> wurden in ca. 8 ml THF vereinigt. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein farbloses Öl.

Elementaranalyse: C: 69.2 (70.2), H: 12.8 (12.2), N: 5.4 (5.9).

NMR (ppm, 2 Diastereomere): SiCH<sub>3</sub>: 0.000 ppm und 0.009 ppm, s; >CHHSi: 0.531 ppm und 1.545 ppm d (*J* = 10 Hz); >(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.760 ppm und 1.136 ppm, s; 1.59 ppm – 1.70 ppm, m; 1.78 ppm – 1.81 ppm, m; 1.95 ppm – 2.09 ppm, m; NCH<sub>3</sub>: 2.327 ppm, s.

**[Tetramethyldi[(1S,2S)-pinan-10-yl]silyl]amin 6**

1.15 g (5 mmol) [Tetramethyldi[(1S,2S)-pinan-10-yl]silylchlorid und 0.21 g NaNH<sub>2</sub> wurden in ca. 8 ml THF vereinigt. Die weitere Prozedur wurde wie bei **5** durchgeführt. Man erhielt ein Produktgemisch aus Mono- und Disilazan.

Elementaranalyse: C: 68.8 (68.2, 71.0), H: 11.4 (11.9, 11.4), N: 3.8 (6.6, 3.4), (Monosilylamin, Disilylamin).

<sup>1</sup>H-NMR (ppm): SiCH<sub>3</sub>: -0.03, s und 0.064, s; 0.47 – 0.60 (m); >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.758, 0.782, 1.126, 1.141; 1.30 - 1.33, 1.63 - 1.67, 1.78 - 1.79 (m), 1.95 - 2.00 (m); 2.08 - 2.13 (m).

**Chlordimethylsilylbis(dimethylsilyl)amin 7**

Zu einer Lösung von 7.8 g (60 mmol) Dichlordimethylsilan in 5 ml Toluol wurde unter Kühlen (Trockeneis/Aceton) 6.95 g (50 mmol) Libdsa, gelöst in wenig THF, zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Produkt bei ca. 40 °C im Vakuum herausdestilliert. Das Produkt fiel als klare, farblose und aromatisch duftende Flüssigkeit an.

Elementaranalyse: C: 30.7 (31.9), H: 9.0 (8.9), N: 6.2 (6.2).

<sup>1</sup>H NMR (ppm): SiCH<sub>3</sub>: 0.000 und 0.009, s; 0.380, s; HSiCH<sub>3</sub>: 4.625, m (*J* = 3.2 Hz).

Massenspektrometrie (EI) m/z: 225, 210, 130, 116.

**Chlormethylsilylbis(dimethylsilyl)amin 8, Chlorodimethylsilylbis(trimethylsilyl)amin 9**

Die Verbindungen **8** und **9** wurden analog synthetisiert. Edukte für **8**: Dichlormethylsilan, Libdsa. Edukte für **9**: Dichlormethylsilan und Kbtsa. Aufgrund der niedrigeren Lage des Siedepunktes wurde **8** im Vakuum umkondensiert (-78 °C) und enthält ca. 15 % Toluol (<sup>1</sup>H-NMR, Elementaranalyse).

**8** Elementaranalyse: C: 28.4 (33.0), H: 8.4 (8.5), N: 6.1 (6.7). (15 % Toluol-Gehalt)

$^1\text{H}$  NMR (ppm):  $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ : 0.037 und 0.064, d ( $J = 4$  Hz);  $\text{SiClHCH}_3$ : 0.397, d ( $J = 2.2$  Hz);  $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ : 4.56, m ( $J = 4$  Hz);  $\text{SiClHCH}_3$ : 5.262, m ( $J = 2.3$  Hz);

**9**  $^1\text{H}$  NMR (ppm):  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ : 0.150, s;  $\text{SiHCH}_3$ : 0.397, d, ( $J = 3$  Hz);  $\text{SiH}$ : 5.262, m, ( $J = 3$  Hz)

Massenspektrometrie (EI) m/z: 239, 224, 130, 116.

### Indenyldimethylsilylbis(dimethylsilyl)amin **10**

Einer Lösung von 2.5 g (11 mmol) Chlordimethylsilylbis(dimethylsilyl)amin in Hexan wurden unter Kühlen (Trockeneis) 10 mmol LiInd zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen THF gestartet (GC-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand am Hochvakuum 1h bei RT und 30 min bei 50 °C (Wasserbad) behandelt. Der Rückstand wurde mit Hexan aufgenommen, 15 min unter Rückfluß gekocht und über ca. 3 cm Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbliches Öl.

Elementaranalyse: 57.9 (59.0), H: 8.6 (8.9), N: 4.5 (4.6).

$^1\text{H}$ -NMR (ppm):  $\text{HSiCH}_3$ : d, 0.171,  $J = 3.2$  Hz; Ind- $\text{SiCH}_3$ : s, 0.083 und -0.124 ppm; Indenyl-Methylen: s, 3.814;  $\text{HSiCH}_3$ : m, 4.734,  $J = 3.2$  Hz; Vinyl: dd, 6.616; d 6.89 ( $J = 5.0$  Hz); Aromaten: 7.171, dd; 7.235, dd ( $J = 7.5$  Hz); 7.438 d; 7.509, d ( $J = 7.5$  Hz).

Massenspektrometrie (EI), m/z: 305, 290, 190, 130, 116.

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{SiH}) = 2124$ .

### Indenylmethylsilylbis(dimethylsilyl)amin **11**

Prozedur wurde ausgehend von **8** durchgeführt wie bei **10** beschrieben.

Elementaranalyse C: 57.3 (57.8), H: 8.6 (8.6), N: 4.5 (4.8).

$^1\text{H}$ -NMR (ppm, 2 Diastereomere):  $\text{HSiCH}_3$ : -0.008 und 0.043, d ( $J = 3.0$  Hz); Ind $\text{SiCH}_3$ : -0.140 und 0.197, d ( $J = 3.0$ ); Indenyl-Methylen: 3.483 und 3.531, d ( $J = \text{ca.} 2$ ); Ind $\text{HSiCH}_3$ : 4.000 und 4.303, m ( $J = 3.0$  Hz);  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$ : 4.561, m ( $J = 3.0$ ); Vinyl: 6.514, dd ( $J = 7$  Hz) und 6.78 ( $J = 7$  Hz); Aromaten: m, 7.03 – 7.15 und 7.30 – 7.37, d, 7.435, d ( $J = 8.5$  Hz).

Massenspektrometrie (EI), m/z: 291, 276, 176, 130, 116.

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{SiH}) = 2120$ .

### Indenylmethylsilylbis(trimethylsilyl)amin **12**

Prozedur wurde ausgehend von **9** durchgeführt wie bei **10** beschrieben.

Elementaranalyse C: 59.0 (60.2), H: 9.1 (9.2), N: 4.4 (4.4).

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{SiH}) = 2151$ .

$^1\text{H}$ -NMR (ppm, 2 Diastereomere):  $\text{HSiCH}_3$ : 0.024 und 0.047, s;  $\text{IndSiCH}_3$ : -0.004 und 0.258; d ( $J = 3.0$ ); Indenyl-Methylen: 3.50, m (3 Hz);  $\text{IndHSiCH}_3$ : 3.828, m ( $J = 3$  Hz); Vinyl: 6.372, dd ( $J = 5$  Hz, 2.2 Hz) und 6.581 ( $J = 5$  Hz, 2.2 Hz); Aromaten: 7.03 – 7.13, m; 7.268, d ( $J = 7.5$  Hz); 7.320, d ( $J = 7.5$  Hz); 7.470, d ( $J = 7.5$  Hz).

### **[Dimethyl[(1S,2S)-pinan-10-yl]silyl]-Bis(dimethylsilyl)lamin 13**

Zu einer Lösung von 4.62 g (20 mmol) Chlordimethyl[(1S,2S)-pinan-10-yl]silan in doppeltem Volumen Toluol wurde unter Kühlen (Trockeneis/Aceton) 2.79 g (20 mmol) eine Libdsa-THF-Lösung zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach einigen Minuten fiel LiCl aus. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Produkt fiel als klare, leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit an.

Elementaranalyse C: 58.4 (58.8), H: 11.6 (11.3), N: 4.1 (4.3).

$^1\text{H}$  NMR (ppm):  $\text{SiCH}_3$ : m, 0.38 ppm;  $-\text{CHHSi}$ : d, 0.830 ppm und 1.553 ppm,  $J = 10$ ;  $>(\text{CH}_3)_2$  0.988 ppm und 1.345 ppm; m, 1.38 ppm – 1.52 ppm; m, 1.54 ppm – 1.93 ppm; m, 1.97 ppm – 2.01 ppm; m, 2.15 ppm – 2.19 ppm; m, 2.31 ppm – 2.39 ppm;  $\text{HSiCH}_3$ : m, 4.863 ppm,  $J = 3.0$  Hz.

### 8.5 Arbeitsvorschriften für Hybridmaterialien

#### HM-1

200 mg **MS-19** wurden in ca. 4 ml Hexan suspendiert. Es wurden eine Lösung von 185 mg Silylamin **5** in ca. 4 ml Hexan unter Rühren rasch zugegeben. Nach 5 d Rühren bei Umgebungstemperatur wurde das Material vom Lösungsmittel abzentrifugiert und zweimal mit reichlich Hexan gewaschen. Das Material wurde bei 100 °C für ca. 2.5 h im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: C: 25.59, H: 3.9, N: 0.0.

FTIR (Nujol):  $\nu(\text{SiO-H})$ : 3695 m.

#### HM-2

Es wurden 500 mg **MS-9** und 250 mg **13** verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 8.47, H: 1.73, N: < 0.1.

FTIR (Nujol): 3695 s;  $\nu(\text{Si-H})$ : 2145 s.

$^1\text{H-MAS-NMR}$ : 0.02, 0.84, 1.15, 1.78, 2.95, 4.49.

$^{13}\text{C-MAS-NMR}$ : 2.02, 18.89, 22.23, 25.53, 30.78, 39.52, 41.66, 49.64.

#### HM-3

Es wurden 200 mg **MS-19** und 130 mg **13** verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt, jedoch wurde die Reaktion 3 h in siedendem Toluol durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 11.30, H: 2.3, N: 0.0.

FTIR (Nujol): 3695 m; 2145 s.

#### HM-4

Es wurden 300 mg **MS-9** und 163 mg **14** verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 16.58, H: 1.97, N: 0.0.

FTIR (Nujol): keine SiOH-Schwingung.

$^1\text{H-MAS-NMR}$ : 0.22, 3.44, 6.84

$^{13}\text{C-MAS-NMR}$ : 1.48, 47.58, 124.16, 131.5, 144.95.

### HM-5

Es wurden 500 mg **MS-9** und 255 mg **9** verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 6.52, H: 1.37, N: ca. 0.1.

FTIR (Nujol): 3695 s; 2145 s.

<sup>1</sup>H-MAS-NMR: 0.06, 1.80, 2.01, 3.56, 4.59, 7.09.

### HM-5b

Es wurden 250 mg **MS-9** und 756 mg **9** verwendet. Die Synthese wurde analog wie bei **HM-1** durchgeführt, jedoch wurde 5 d bei RT gerührt..

Elementaranalyse: C: 9.79, H: 1.30, N: 0.0.

FTIR (Nujol): 3695, ms; 2145, s.

<sup>1</sup>H-MAS-NMR:

### HM-6

Es wurden 500 mg **MS-9** und 243 mg **10**. verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt, jedoch wurde 5 d bei RT gerührt.

Elementaranalyse: C: 5.32, H: 1.34, N: 0.40.

FTIR (Nujol): 3695, ms; 2145, s.

### HM-7

Es wurden 500 mg **MS-9** und 266 mg **10** verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt, jedoch wurde 5 d bei RT gerührt.

Elementaranalyse: C: 6.06, H: 1.31, N: ca. 0.16.

FTIR (Nujol): 3695, ms; 2172, s.

### HM-8

Es wurden 140 mg **MS-9** und 100 mg Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 10.62, H: 2.64, N: 5.98, Ti: 8.09.

FTIR (Nujol): keine SiOH-Schwingung.



### HM-9

Es wurden 650 mg **MS-69** und 757 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 10.80, H: 2.73, N: 6.21, Ti: 7.54.

FTIR (Nujol): keine SiOH-Schwingung.

### HM-10

Es wurden 650 mg **MS-69** und 757 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 11.81, H: 3.16, N: 6.70, Ti: 8.89.

FTIR (Nujol): keine SiOH-Schwingung.

### HM-11

**HM-9** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

Elementaranalyse: C: 0.85, H: 0.62, N: 0.0, Ti: 9.59.

FTIR (Nujol): 3690 ss, breiter wie bei MCM-48-Material. Schulter bei 3945.

### HM-11, Silyliert

Es wurden 50 mg **HM-11** mit ca. 30 ml TMDS in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben, Vakuumbehandlung bei 250 °C.

Elementaranalyse: C: 5.52, H: 1.76, N: 1.07.

FTIR (Nujol): 2145 ss.

### HM-12

Es wurden 200 mg **HM-11** und 230 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  verwendet. Die Synthese wurde analog zu **HM-1** durchgeführt.

Elementaranalyse: C: 8.95, H: 2.44, N: 4.98, Ti: 13.77.

FTIR (Nujol): keine SiO-H-Schwingung.

### HM-13

**HM-12** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

Elementaranalyse: C: 1.57, H: 0.46, N: ca. 0.2, Ti: 15.3.

FTIR (Nujol): 3690 ss, breit.

### HM-13, Silyliert

Es wurden 50 mg **HM-13** mit ca. 30 ml TMDS in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben, Vakuumbehandlung bei 250 °C.

Elementaranalyse: C: 6.35, H: 1.85, N: 1.46.

FTIR (Nujol): 2145 ss.

### HM-14

**HM-10** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

FTIR (Nujol): 3690 ss, verbreitert.

### HM-15

600 mg **MS-69** wurde mit 1.1 g  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 15.77, H: 3.06, N: 0.0, Ti: 7.3.

FTIR (Nujol): keine SiO-H-Schwingung.

### HM-16

**HM-15** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

Elementaranalyse: C: 0.59, H: 0.67, N: 0.0, Ti: 8.55.

FTIR (Nujol): 3690 ss, verbreitert.

### HM-16, Silyliert

Es wurden 50 mg **HM-16** mit ca. 30 ml TMDS in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben, Vakuumbehandlung bei 250 °C.

Elementaranalyse: C: 5.64, H: 1.86, N: 0.82.

FTIR (Nujol): 2145 ss.

### HM-17

200 mg **MS-15** wurde mit 290 mg  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 9.81, H: 2.21, N: < 0.1, Ti: 11.58.

FTIR (Nujol): keine OH-Schwingung.

### HM-18

**HM-17** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

Elementaranalyse: C: 1.08, H: 0.39, N: 0.0, Ti: 12.80.

FTIR (Nujol): 3690 ss, verbreitert.

### HM-18, Silyliert

Es wurden 50 mg **HM-16** mit ca. 30 ml TMDS in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben, Vakuumbehandlung bei 250 °C.

Elementaranalyse: C: 5.52, H: 1.68, N: 0.69.

FTIR (Nujol): 2145 ss.

### HM-19

Es wurden 300 mg **MS-69** mit 310 mg Titankomplex **3** in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 11.42, H: 3.16, N: 5.07, Ti: 6.50.

FTIR (Nujol): keine OH-Schwingung, 2100 ss.

### HM-20

100 mg **HM-19** wurden mit ca. 75 ml Methanol in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 8.03, H: 1.96, N: ca. 0.1.

FTIR (Nujol): keine OH-Schwingung, keine SiH-Schwingung.

### HM-21

600 mg **MS-20** werden mit 484 mg Titankomplex **3** in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 11.62, H: 2.9, N: 4.85, Ti: 6.72.

FTIR (Nujol): 2100 ss, verbreitert.

<sup>1</sup>H-MAS-NMR: 0.30, 3.36, 4.95, (1.05, 1.44, Hexan).

### HM-22

100 mg **HM-21** wurden mit ca. 75 ml Methanol in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

FTIR (Nujol): keine OH-Schwingung, 2145 w.

### HM-23

250 mg **MS-72** wurden mit 503 mg Bismutsilylamid **1** in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 10.33, H: 2.3, N: 1.51, Bi: 22.9.

FTIR (Nujol): 3695 m.

### HM-24

100 mg **HM-23** wurden mit ca. 75 ml Methanol in Hexan umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist bei **HM-1** beschrieben.

<sup>1</sup>H-MAS-NMR: 3.67, (2.51, 7.37, Toluol ; 0.98, 1.41, Hexan)

### HM-25

**HM-23** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

Elementaranalyse: C: 0.65, H: 0.5, N: 0.0, Bi: 21.1.

FTIR (Nujol): 3695 s, verbreitert.

### HM-26

500 mg **MS-72** wurden 480 mg Ge(OEt)<sub>4</sub>. Weiteres Vorgehen ist wie bei **HM-1** beschrieben, Vakuumbehandlung: 150 °C, 1.5 h.

Elementaranalyse: C: 9.71, H: 2.10, N: 0.0.

FTIR (Nujol): 3695 m.

### HM-27

**HM-27** wurde 1 h bei 100 °C, anschließend mit 2.2 K / min bis auf 500 °C calciniert. Nach Abkühlen wurde die Probe 3 h bei 300 °C im Vakuum dehydratisiert.

Elementaranalyse: C: 0.2, H: 0.34, N: < 0.1, Ge: 11.2.

FTIR (Nujol): 3695 ss, 3920 s.

**HM-28**

200 mg **HM-26** wurden mit 195 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  umgesetzt. Weiteres Vorgehen ist wie bei **HM-1** beschrieben.

Elementaranalyse: C: 9.15, H: 2.25, N: 5.05, Ti: 6.27.

***HM-29 bis HM-34, Ligandenaustausch mit Alkoholen***

Prozedur ist in **HM-20** beschrieben. Das Produkt wurde im Vakuum bei 120 °C 3 h getrocknet.

**Tab. 8.5-1** Umsetzungen von Amiden mit verschiedenen Alkoholen.

| Zielmaterial | Ausgangsmaterial | Alkohol / Überschuß (ROH / $\text{NMe}_2$ ) | Elementaranalyse<br>C; H; N; Ti. |
|--------------|------------------|---|----------------------------------|
| <b>HM-20</b> | <b>HM-20</b>     | Methanol / 10                               | 8.03, 1.96, ca. 0.1, -.          |
| <b>HM-22</b> | <b>HM-21</b>     | Methanol / 10                               | -                                |
| <b>HM-24</b> | <b>HM-23</b>     | Methanol / 10                               | -                                |
| <b>HM-29</b> | <b>HM-8</b>      | Methanol / 10                               | 7.74, 2.0, 0.38, 7.92.           |
| <b>HM-30</b> | <b>HM-9</b>      | Methanol / 10                               | 7.02, 1.9, 0.29, 8.86.           |
| <b>HM-31</b> | <b>HM-12</b>     | Methanol / 10                               | 5.82, 1.7, 0.3, 14.69.           |
| <b>HM-32</b> | <b>HM-28</b>     | Methanol / 10                               | -                                |
| <b>HM-33</b> | <b>HM-9</b>      | Neopentylalkohol / 1.2                      | 15.38, 2.9, 0.2, 6.61.           |
| <b>HM-34</b> | <b>HM-9</b>      | Tris(tert.-Butyl)Methanol / 1.2             | 18.27, 3.5, 3.51, 7.72.          |

**Tab. 8.5-2** Physisorptionsdaten der Hybridmaterialien.

| Material<br>(Synthesennummer) | Eigenschaften                                  |  |                            |
|-------------------------------|--|--|----------------------------|
|                               | $a_{s, \text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{P}} / \text{nm}$ |
| <b>HM-1</b>                   | 510  | 0.41                                       | 2.8                        |
| <b>HM-2</b>                   | 810  | 0.66                                       | 3.0                        |
| <b>HM-3</b>                   | 830  | 0.80                                       | 3.1                        |
| <b>HM-5b</b>                  | 780  | 0.59                                       | 2.8                        |
| <b>HM-6</b>                   | 920  | 0.77                                       | 3.1                        |
| <b>HM-7</b>                   | 820  | 0.69                                       | 3.1                        |
| <b>HM-8</b>                   | 620  | 2.7  | 0.45                       |
| <b>HM-9</b>                   | 660  | 2.3  | 0.54                       |
| <b>HM-11</b>                  | 910  | 3.0  | 0.93                       |
| <b>HM-12</b>                  | 630  | 2.1  | 0.45                       |
| <b>HM-13</b>                  | 790  | 2.8  | 0.74                       |
| <b>HM-10</b>                  | -  | < 1.5                                      | 0.4                        |
| <b>HM-14</b>                  | -  | (1.7)                                      | 0.52                       |
| <b>HM-15</b>                  | 650  | 0.55                                       | 2.3                        |
| <b>HM-16</b>                  | 935  | 0.99                                       | 3.1                        |
| <b>HM-17</b>                  | 610  | 0.42                                       | 2.1                        |
| <b>HM-18</b>                  | 840  | 0.83                                       | 3.0                        |
| <b>HM-19</b>                  | 650  | 2.1  | 0.46                       |
| <b>HM-20</b>                  | 700  | 2.5  | 0.59                       |
| <b>HM-23</b>                  | 510  | 2.2  | 0.33                       |
| <b>HM-25</b>                  | 560  | 3.0  | 0.53                       |
| <b>HM-26</b>                  | 560  | 2.5  | 0.47                       |
| <b>HM-27</b>                  | 690  | 3.2  | 0.72                       |
| <b>HM-28</b>                  | 470  | 2.1  | 0.33                       |
| <b>HM-29</b>                  | 660  | 2.9  | 0.55                       |
| <b>HM-30</b>                  | 790  | 2.6  | 0.73                       |
| <b>HM-32</b>                  | 550  | 2.4  | 0.44                       |
| <b>HM-33</b>                  | 740  | 2.3  | 0.52                       |

## 8.6 Katalyse

Die Katalyse-Experimente wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit von S. Grasser durchgeführt.

Cyclohexen (Aldrich, 99%), *tert.*-Butylhydroperoxide (TBHP, Fluka, ca. 5,5 M Lösung in Decan, gelagert über Molekularsieb 4 Å), Diethylenglycol-Dibutylether (Alrich 99%, GC-Standard) und wasserfreies Chloroform (Aldrich, 99%) wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Reaktionen wurden unter Argon (Schweißargon 4.6) durchgeführt. Typische Standard-Bedingungen: 30 – 40 mg Katalysator, 10 – 14 mmol Cyclohexen ( $n(\text{Ti}) / n(\text{Cyclohexen}) = 0.007$ ), der interne Standard wurden in 20 ml Chloroform gelöst. Die Reaktion wurde bei 62 °C durchgeführt (siedendes Chloroform) und durch Zugabe von 16 – 21 mmol TBHP ( $n(\text{Peroxid}) / n(\text{Cyclohexen}) = 1.6$ ). Nach entsprechenden Zeiteinheiten wurden jeweils Proben entnommen und an einem Chromatograph HP 6890, ausgestattet mit einem FID-Detektor und einer HP-1 Säule (quervernetztes Methylsiloxan, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm Filmdicke) quantifiziert. Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse sind in Tabelle 8.6-1 aufgelistet.

**Tab. 8.6-1** Ergebnisse der katalytischen Epoxidierungen von Cyclohexen.

| Material              | Ausbeute / %, nach x Stunden |    |    |    |    |     |     | Selektivität / %, nach x Stunden |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------|------------------------------|----|----|----|----|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                       | 0.5                          | 1  | 2  | 4  | 6  | 8   | 20  | 0.5                              | 1   | 2   | 4   | 6   | 8   | 20  |
| <b>HM-9</b>           | -                            | -  | 14 | 29 | 39 | 48  | 72  | -                                | -   | 56  | 74  | 83  | 86  | 87  |
| <b>HM-11</b>          | -                            | -  | 25 | 38 | 46 | 51  | 78  | -                                | -   | 69  | 83  | 88  | 88  | 92  |
| <b>HM-13</b>          | -                            | -  | 27 | 43 | 52 | 58  | 76  | -                                | -   | 73  | 88  | 91  | 94  | 93  |
| <b>HM-13, Silyl</b>   | -                            | -  | 12 | 20 | 26 | 32  | -   | -                                | -   | 80  | 83  | 84  | 86  | -   |
| <b>HM-15</b>          | 20                           | 32 | 49 | 66 | 74 | 77  | 94  | 74                               | 78  | 90  | 92  | 93  | 92  | 98  |
| <b>HM-17</b>          | -                            | -  | 22 | 34 | 41 | 47  | -   | -                                | -   | 96  | -   | 93  | 90  | -   |
| <b>HM-29</b>          | 38                           | 55 | 74 | 90 | -  | 97  | 100 | 100                              | 100 | 100 | 100 | -   | 100 | 100 |
| <b>HM-30</b>          | 48                           | 64 | 83 | 94 | -  | 100 | 96  | 100                              | 100 | 100 | 100 | -   | 100 | 96  |
| <b>HM-31a</b>         | 24                           | 36 | 54 | 67 | 73 | 76  | 84  | 80                               | 100 | 89  | 90  | 89  | 88  | 88  |
| <b>HM-31b</b>         | 9                            | 17 | 31 | 46 | 55 | 63  | 82  | 67                               | 74  | 93  | 100 | 100 | 100 | 100 |
| <b>HM-32</b>          | 26                           | 39 | 58 | 72 | 80 | 83  | 92  | 81                               | 84  | 92  | 92  | 95  | 93  | 98  |
| <b>HM-33</b>          | 14                           | 25 | 40 | 55 | 68 | 73  | 92  | 73                               | 92  | 87  | 93  | 100 | 97  | 98  |
| Ti(OiPr) <sub>4</sub> | -                            | 1  | 2  | 4  | 6  | 7   | 14  | -                                | -   | 23  | 32  | 49  | 44  | 54  |
| MCM-41                | 0                            | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0                                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |





9

**Zusammenfassung**

## 9 Zusammenfassung

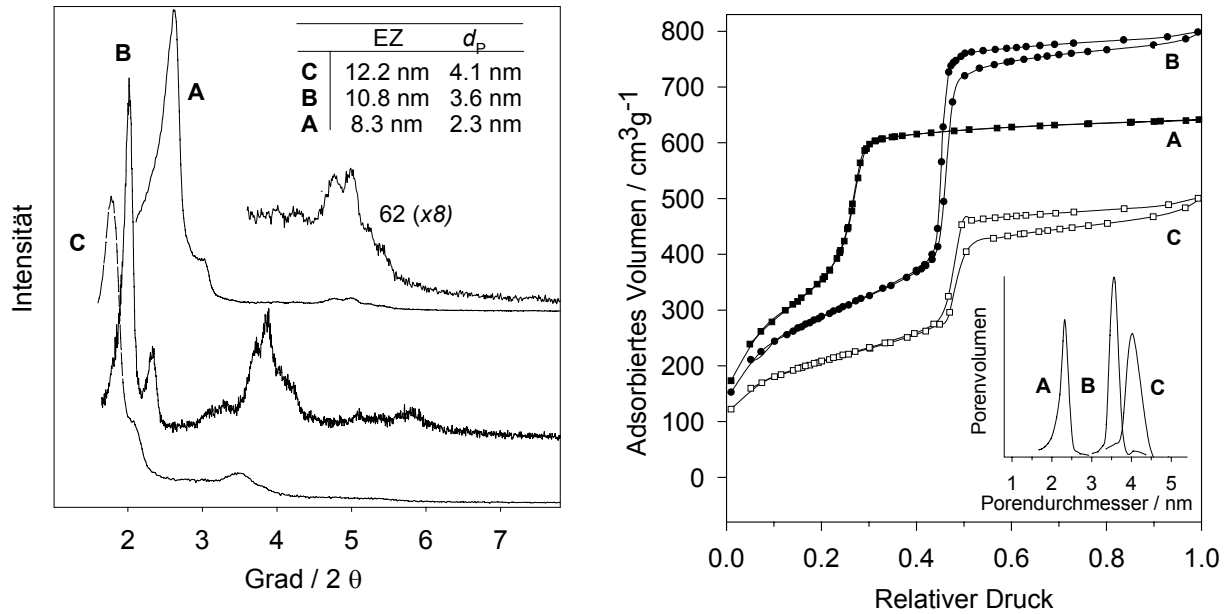
Periodisch (meso-)poröse Materialien sind in den letzten fünf Jahren durch Schlagworte wie „Nanostrukturierte Katalysatoren“ und „Nanoreaktoren“ in den Brennpunkt des Wissenschaftsbereichs Katalyse gerückt. Die vorliegende Dissertation beschreibt Synthesestrategien zu qualitativ hochwertigen mesoporösen Silica-Materialien mit variablen Porendurchmessern. Oberflächenreaktionen mit neuartigen Silylierungs-Reagenzien und Metall(silyl-)amiden lieferten Hybridmaterialien mit vielversprechendem Anwendungspotential beispielsweise in der Katalyse.

### *Synthese mesoporöser Materialien*

Es wurden MCM-41-Materialien mit bis zu 4.4 nm Porendurchmesser, abgeleitet von der N<sub>2</sub>-Desorptionsisotherme nach der Barret-Joyner-Halenda-Methode (BJH<sub>Des</sub>), mit bis zu 1.4 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> Porenvolumen und 1100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> spezifischer Oberfläche (nach Brunauer-Emmett-Teller, BET) erhalten. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme ließen hier ebenfalls auf eine sehr hohe Qualität schließen. Für diese Materialien wurden herkömmliche Alkyltrimethylammonium-Tenside im Gemisch mit divalenten Tensiden wie C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>NMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>3</sub><sup>2+</sup> verwendet. Eine andere Methode, die auf Mesitylen als Zusatz-Reagenz basiert, lieferte bei definierten Reaktionsbedingungen ebenfalls qualitativ hochwertige Materialien mit SiOH-Gruppen-Populationen im Bereich von ca. 1.7 nm<sup>-2</sup>.

Für die Synthese von MCM-48-Materialien war die Verwendung von Gemini-Tensiden wie (C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>NMe<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NMe<sub>2</sub>C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>)<sup>2+</sup> besonders erfolgreich (Huo et al., *Science*, **1995**, 268, 1324). Die hydrothermale Behandlung wurde so variiert, daß man zu Materialien mit besonders großen Poren und sehr hoher Qualität gelangte (Abbildung 9-1). Der bisher bekannte Porendurchmesserbereich konnte erweitert werden. Erzielt wurden Porendurchmesser von 1.6 bis 3.8 nm (Elementarzelle: 6.8 bis 12.2 nm), hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumina. Der wirkliche Porendurchmesser wurde graphisch ermittelt und liegt demnach etwa 1.4 nm über dem BJH<sub>Des</sub>-Wert. Die Silanolgruppendichte stieg generell mit der Porengröße an und lag bei 1.42 nm<sup>-2</sup> bis 1.88 nm<sup>-2</sup>.

Durch die Einführung des Mesoporositätsindex  $M$  konnte der Anteil der primären Mesoporosität abgeleitet werden. Am Beispiel MCM-48 konnte dabei gezeigt werden, daß eine direkte Korrelation zwischen  $M$  und dem Mikroporenanteil (t-Plot) existiert.

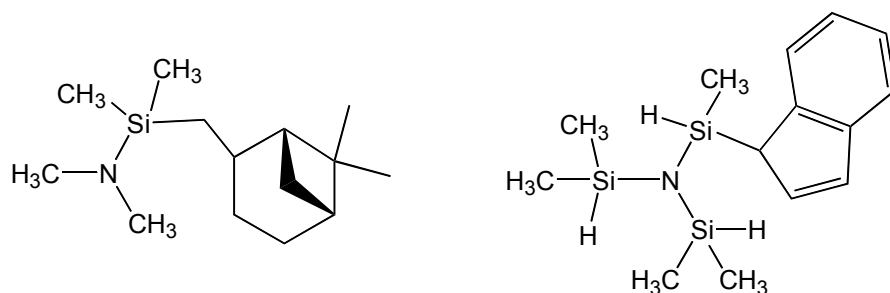


**Abb. 9-1** Röntgen-Pulverdiffraktogramme und  $N_2$ -Physisorptionsisothermen dreier MCM-48 Materialien, synthetisiert mit Gemini-Templaten. Die Porendurchmesser sind in einem weiten Bereich einstellbar.

Neben der Synthese von MCM-41 und MCM-48 wurde ebenso die Synthese von SBA-1, SBA-2 und SBA-15 erfolgreich reproduziert. Durch leicht modifizierte Hydrothermalbedingungen wurden SBA-15-Materialien erhalten, welche in puncto Oberfläche und Porenvolumen den Materialien der Originalarbeiten überlegen waren. Die hier hergestellten SBA-15-Träger wiesen Porendurchmesser von 5.3 nm bis ca. 7 nm ( $BJH_{Des}$ ) und SiOH-Gruppen-Populationen von ca.  $2.3 \text{ nm}^{-2}$  auf. Mit Hilfe des Mesoporositätsindex  $M$  wurde gezeigt, daß diese Materialien eine „zweite Porosität“ besitzen, ein Befund, der durch weitere Hinweise aus eigenen und fremden Arbeiten untermauert wurde.

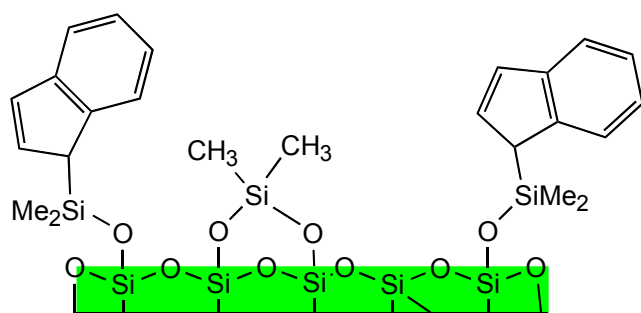
#### *Erzeugung organischer Funktionalitäten durch Silylierung*

Komplementär zu konventionell eingesetzten Disilazanen (Disilylaminen) wurden Monosilylamine und Trisilylamine sowohl synthetisiert als auch für die Silylierung der Oberfläche eingesetzt. Es wurden erstmals Pinan- und Indenyl-substituierte Mono- und Trisilylamine hergestellt (Abbildung 9-2). Die Trisilylamine sollten ihre Silylgruppen sukzessive abgeben, um beispielsweise zwei Dimethylsilylgruppen und eine „funktionalisierte“ Silylgruppe zu generieren. Dies konnte im Falle des Pinanylsystems gezeigt werden. Auch im Falle des Monosilylamins war die Interpretation der Daten der Pinan-modifizierten Materialien schlüssig. Bei Verwendung Indenyl-substituierter Silylamine war hingegen die Konzentration der Indenylgruppen auf der Oberfläche stets zu niedrig.



**Abb. 9-2** Beispiele eingesetzter Mono- und Trisilylamine.

Basierend auf einer Modellreaktion an einer Calix[4]aren-Oxooberfläche konnte die Struktur einer bipodal verankerten Dimethylsilylen-Einheit und somit der Inden-Eliminierungsmechanismus aufgeklärt werden (Kooperation mit F. Estler, Abbildung 9-3). Insgesamt reagierten die Trisilylamine bei Raumtemperatur in Hexan nach fünf Tagen nur zu ca. 50 - 65 % ab, während sich die Monosilylamine zu 85 - 100 % mit den Oberflächen-SiOH-Gruppen umsetzten.



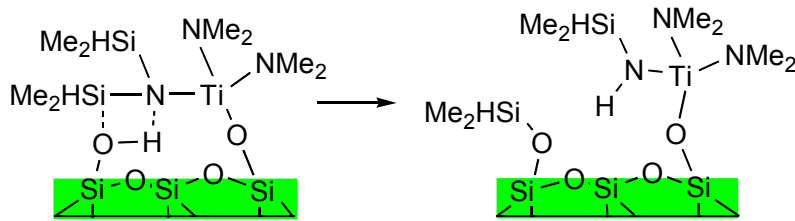
**Abb. 9-3** Erzeugte organische Oberflächen-Gruppen nach Silylierung mit einem Indenyl-substituierten Silylamin.

#### *Einführung von Oberflächen-Metallkomplexen und Metalloxid-Schichten durch Grafting*

Grundlegende Untersuchungen wurden mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  als Precursor durchgeführt. Die Kenntnis der SiOH-Gruppen-Population und des Titan-Gehaltes erlaubte es, die Anzahl monopodaler und bipodaler Spezies zu errechnen. Die Verlässlichkeit dieser Ergebnisse konnte durch Einbeziehung des Kohlenstoff-Gehaltes demonstriert werden. Der Anteil bipodaler Spezies lag hierbei zwischen 20 und 40 % und es konnte gezeigt werden, daß dieser Wert mit der Oberflächendichte an SiOH-Gruppen korreliert. Ein statistisches Modell der Silanolgruppen-Verteilung ergab eine höhere Anzahl bipodaler Spezies als experimentell nach der Chemisorption von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  nachgewiesen wurde. Kinetische Faktoren zeigten sich daher wie bei der Silylierung als ausschlaggebend.

Die Verwendung eines modifizierten Precursors,  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ , lieferte weitere Hinweise für das postulierte Chemisorptionsverhalten. Der primäre Grafting-Schritt ist hier kinetisch benachteiligt; es resultieren ca. 60 % bipodale Einheiten. Eine begleitende Silylierung konnte mithilfe der SiH-Einheit als spektroskopischer Sonde ausgeschlossen

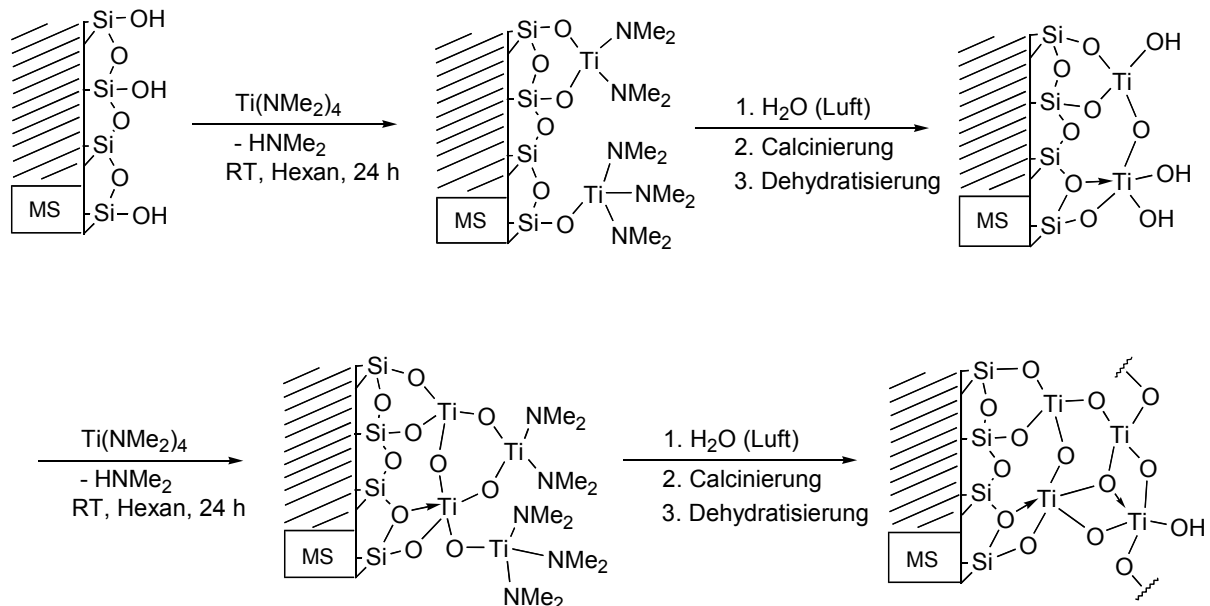
werden, hingegen wurden nach Anwendung anderer Syntheseparameter Dimethylsiloxy-Gruppen nachgewiesen (Abbildung 9-4).



**Abb. 9-4** Postulierte Nebenreaktion einer monopodal verankerten Titansilylamid-Einheit.

Auch im Falle einer  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ -gegrafteten Probe konnte keine begleitende Silylierung festgestellt werden. Die deutlich zu hohen Kohlenstoffgehalte von  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ -gegrafteten Proben sind ein Hinweis auf Titan-koordinierte Alkoholmoleküle.

Durch sekundäre Reaktion der Oberflächenamide mit Alkoholen konnten verschiedene Oberflächen-Alkoxide generiert werden. Methanol reagierte sehr rasch mit den Titanamid-Einheiten und koordinierte zusätzlich als Ligand. Neopentanol reagierte langsam, führte aber ebenfalls zu einem vollständigen Austausch der Amidliganden. Ein Tris(*tert*-butyl)methoxy-Ligand konnte hingegen nur in etwa jeden zweiten Oberflächen-Amidkomplex eingeführt werden. Analog dazu konnten Oberflächen-Bismutmethoxid-Einheiten erzeugt werden.



**Abb. 9-5** Intraporenchemie mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  auf mesoporösem Silica.

Durch Hydrolyse und milde Calcination der modifizierten Materialien konnten oxidische Einheiten erzeugt werden. Die Auswertung der  $\text{N}_2$ -Physisorption legte monomolekulare dicke Metalloxidschichten nahe, was schwingungs-spektroskopisch untermauert werden konnte (Abbildung 9-5). Ein modulares System, das sich einer solchen Variation der Oxo-

Oberfläche bzw. der Ligandenspäre bedient, wurde formuliert. Durch Grafting von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  auf  $\text{TiO}_x$ - und  $\text{GeO}_x$ -modifizierten Oberflächen und anschließenden Ligandaustausch mit Methanol konnten beispielhaft maßgeschneiderte Oberflächen-Spezies wie  $\equiv\text{GeOTi}(\text{OMe})_3$ ,  $\equiv\text{TiOTi}(\text{OMe})_3$  oder  $\equiv\text{SiOTi}(\text{OMe})_3$  mit unterschiedlicher chemischer Umgebung erzeugt werden.

Durch Physisorption konnte die räumliche Ausdehnung der Oberflächenspezies und damit die erfolgte Intraporenchemie recht präzise nachvollzogen werden. Dies zeigt, daß trotz aller Kritik an der BJH-Methode *relative* Änderungen von Porendurchmesser und -volumen recht zuverlässig gemessen und schlüssig interpretiert werden können.

### *Katalyse*

Einige der oben vorgestellten Hybridmaterialien wurden als Katalysatoren in der Epoxidierung von Cyclohexen mit *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) eingesetzt (Zusammenarbeit mit Stefan Grasser). Die Einführung verschiedener Oxo-Oberflächen erlaubte es, den Einfluß der zum katalytischen Zentrum benachbarten Elementoxid-Einheiten auf das katalytische Verhalten zu studieren. So wurde die Überlegenheit von  $\text{SiO}_x$ -„Liganden“ gegenüber  $\text{TiO}_x$ - und  $\text{GeO}_x$ -Gruppen gezeigt. Diese Ergebnisse sind im Falle der Ti-O-Ti-Wechselwirkungen konform mit dem Stand der Wissenschaft, wohingegen der Ge-O-Ti-Einfluß anders lautenden Aussagen entgegensteht (Klunduk et al., *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1481). Weiterhin wurde der Einfluß unterschiedlicher Liganden auf die Aktivität der immobilisierten Katalysatoren gezeigt. Ein möglichst geringer sterischer Anspruch des Oberflächen-Komplexes verbesserte hierbei die Aktivität des Katalysators. Starke  $\pi$ -Elektronen-Donor-Liganden wie  $\text{NMe}_2$  verringerten die Aktivität des Katalysators in extremer Weise.

Die Materialien mit  $\text{TiO}_x$ -Oberflächenschichten zeigten eine verhältnismäßig geringe Aktivität. Als Grund dafür wird die Ausbildung zahlreicher  $\text{TiOTi}$ -Einheiten angesehen. Dennoch ist die Aktivität so hoch, daß sie im Einklang mit dem Postulat monomolekularer  $\text{TiO}_x$ -Schichten steht. Mit einem MCM-48-Material, das etwa 9 % Titan in Form von  $(\equiv\text{SiO})_{4-x}\text{Ti}(\text{OCH}_3)_x$ -Einheiten enthielt, wurde ein Katalysator erhalten, der zu den effektivsten Feststoff-Katalysatoren in diesem Bereich zählt. Diese Ergebnisse weisen auf das große Potential solcher immobilisierter metallorganischer Katalysatoren und auf die Nützlichkeit des modularen Systems hin.

# 10

**Literaturverzeichnis**

## 10 Literaturverzeichnis

### Kapitel 1.1

- [1] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
- [2] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *USPatent* 4,410,501, **1983**.
- [3] M. A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339; M. Bowker, *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press 1998.
- [4] D. Vassena, D. Malossa, A. Kogelbauer, R. Prins, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Zeolite Conference* Hrsg. M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. S. Bisher, J. B. Higgins, (Baltimore, 1998) 1471.
- [5] D. E. Akporiaye, *Angew. Chemie* **1998**, *110*, 2594.
- [6] R. M. Barrer, D. M. McCloed, *Trans. Faraday. Soc.* **1954**, *50*, 980.
- [7] C. T. Kresge, W. J. Roth, K. G. Simmons, J. C. Vartuli, *USPatent* 5229341, **1993**.
- [8] Y. J. He, G. S. Nivarthi, F. Ede, K. Seshan, J. A. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 207.
- [9] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373. A. Corma, V. Fornes, J. Martinez-Triguero, S. B. Pergher, *J. Catal.* **1999**, *186*, 57.
- [10] A. Corma, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49*, 49.
- [11] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. Z. Leonowitz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W, Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. C Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [12] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1990**, *63*, 988.
- [13] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
- [14] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548; P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2033; D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, *120*, 6024.
- [15] M. J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 487.
- [16] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324.
- [17] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2668.
- [18] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 151.



- [19] K. M. Grath, D. M. Dabbs, N. Yao, I. A. Aksay, S. M. Gruner, *Science* **1995**, 277, 552.
- [20] S. A. Bragshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1996**, 269, 1242.
- [21] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177.
- [22] M. Yada, H. Kitamura, A. Ichinose, M. Machita, T. Kijima, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3506.
- [23] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **11**, **1999**, 2813; U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 131.
- [24] J. W. Park, B. S. Kim, J. M. Lee, K. Y. Lee, *Kongop Hwahak* **1999**, 10, 1020.
- [25] Y. J. Han, G. D. Stucky, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9897.
- [26] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 80, 1051.
- [27] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611; S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 129, 155; S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5660.
- [28] B. P. Pelrine, K. D. Schmitt, J. C. Vartuli, U. S. Patent 5,270.273, **1996**.
- [29] L. Chen, G. K. Chuah, S. Jaenike, *Catal. Lett.* **1998**, 107.
- [30] P. T Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
- [31] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, *Catal. Today* **1998**, 44, 327; S. G. Zang, Y. Fujii, H. Yamashita, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo, *Cheml. Lett.* **1997**, 659.
- [32] R. Anwender, C. Palm, G. Gerstberger, O. Groeger, G. Engelhard, *Chem. Commun.* **1998**, 1811; R. Anwender, C. Palm, *Stud. Sur. Sci. Catal.* **1998**, 117, 413.
- [33] S. W. Kim, S. U. Son, S. I. Lee, T. Hyeon, Y. K. Cheun, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 12,1550.
- [34] T. Ookushi, M. Onaka, *Chem. Commun.* **1998**, 2399.
- [35] C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120,12289.
- [36] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Monton, *J. Catal.* **1995**, 153, 25.
- [37] J. Tudor, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1998**, 603; L. VanLooveren, D. F. M. C. Geysen, K. A. L. Vercruyse, B. H. J. Wouters, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 540.
- [38] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 173, 97; N. Bellocq, S. Abramson, M. Lasperas, D. Brunel, P. Moreau, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 3229.

- [39] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 500.
- [40] M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. O. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 144; M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, O. Richard, G. van Tendeloo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2858.
- [41] B. J. Aronson, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2842.
- [42] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7743.
- [43] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
- [44] M. Hartmann, C. Bischof, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6230.
- [45] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Chem. Lett.* **1997**, 469.
- [46] V. Y. Gusev, X. B. Feng, Z. Bu, G. L. Haller, J. H. O'Brien, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1985.
- [47] L. Y. Chen, S. Jaenike, G. K. Chuah, , *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 323.
- [48] L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1216.
- [49] R. Ryoo, S. H. Joo, J. M. Kim, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7435.
- [50] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10204.
- [51] K. J. Edler, J. W. White, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2611.
- [52] K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9436.
- [53] X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1556.
- [54] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondley, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *112*, 1878; B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- [55] S. Kawi, S. C. Shen, *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 108.
- [56] R. Mokaya, , *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2930.
- [57] Q. H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi; *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 102.
- [58] A. Karlsson, M. Stocker, K. Schäfer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *173*, 125.
- [59] M. Hartmann, C. Bischof, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 249.
- [60] A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 114.
- [61] M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, T. Nagase, H. Hayashi, T. Ebina, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1654.
- [62] T. K. Das, K. Chaudari, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2495.
- [63] A. Corma, Q. Kan, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 579.
- [64] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321.

- [65] D. J. Jones, J. Jimenez- Jimenez, J. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez,-Castellon, J. Roziere, *Chem. Commun.* **1997**, 431.
- [66] M. S. Morey, G. D. Stucky, S. Schwarz, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2037.
- [67] W. Zhang, T. Pinnavaia, *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 261.
- [68] D. Wei, W.-T. Chueh, G. L. Haller, *Catal. Today* **1999**, *51*, 501.
- [69] K. M. Reddy, I. Mondrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, *38*, 261.
- [70] D. Wei, N. Yao, G. L. Haller, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *121*, 239.
- [71] M. Ziolk, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, A. Lewandowska, J. Kujawa, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 195.
- [72] D.-H. Cho, T.-S. Chang, S.-K. Ryu, Y. K. Lee, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 227.
- [73] J.-Y. Piquemal, J.-M. Manoli, P. Beaunier, A. Ensuque, P. Tougne, A.-P. Legrand, J.-M. Bregeault, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 291.
- [74] E. Briot, J.-Y. Piquemal, M. Vennat, J.-M. Bregeault, G. Chottard, J.-M. Manoli, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 953.
- [75] J. Xu, Z. Luan, M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2928.
- [76] A. S. Araujo, M. Jaroniec, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 462; A. S. Araujo, M. Jaroniec, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *129*, 187.
- [77] A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.* **1996**, *159*, 375.
- [78] M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, S. Birtalan, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1342.
- [79] R. B. Borade, A. Clearfield, *Catal. Lett.* **1995**, *31*, 267.
- [80] M. Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Letters* **1999**, 131.
- [81] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1995**, *156*, 65.
- [82] W. Zhang, M. Fröba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, P. T. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9164.
- [83] T. Chapus, A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache, *Zeolites* **1994**, *14*, 349.
- [84] D. Zhao, D. Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *37*, 875.
- [85] A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 151.
- [86] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11925.
- [87] S. Brunauer, T. , H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

- [88] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [89] P. I. Ravikovitch, V. A. Neimark, *Langmuir* **2000**, 16, 2419.
- [90] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 147.
- [91] D. H. Everett, J. M. Haynes, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 38, 125.
- [92] P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 2965.
- [93] J. Rathousky, A. Zukal, O. Franke, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, 937.
- [94] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 492.
- [95] P. I. Ravikovich, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3671.
- [96] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 583.
- [97] G. J. T. Tiddy, *Physics Reports* **1980**, 57, 1.
- [98] K. Fontell, *Colloid Polym. Sci.* **1990**, 268, 264.
- [99] E. E. Burnell, C. A. de Lange, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2359.
- [100] K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2035.
- [101] Q. Huo., D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [102] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- [103] S. Biz, M. L. Ocelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, 40, 329.
- [104] Q. Huo., D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1993**, 368, 317.
- [105] G. D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117, 1.
- [106] M. S. Morey, A. Davidson, G. D. Stucky, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 195.
- [107] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4590.
- [108] F. Chen, L. Huang, Q. Li, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2685.
- [109] S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, *Chem. Lett.* **1998**, 569.
- [110] A. Wang, T. Kabe, *Chem. Commun.* **1999**, 2067.
- [111] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, I. L. Moudrakowski, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1376.
- [112] D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M. M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 842.

[113] J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhuo, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3690.

## **Kapitel 1.2**

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London **1996**.
- [2] G. Vezallini, S. Quartieri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvik, *Zeolites* **1997**, *19*, 323.
- [3] M. Bowker, *The Basis and Application of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [4] S. Cartlidge, H. U. Nissen, R. Wessicken, *Zeolites* **1989**, *9*, 346.
- [5] R. A. Beierlein, C. Choi-Feng, J. B. Hall, B. Huggins, *ACS Symposium Series* **1994**, *571*, 81.
- [6] F. Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 223.
- [7] R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.* **1961**, 971.
- [8] H. van Konigsfeld, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites* **1990**, *10*, 235.
- [9] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, *365*, 239.
- [10] A. Navrotsky, I. Petrovic, Y. Hu, C.-Y. Chen, M. E. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *192-193*, 474.
- [11] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1805.
- [12] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295.
- [13] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis, M. E. Davis, *Chem. Commun.* **1997**, 2179.
- [14] P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Camblor, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10001.
- [15] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1175.
- [16] P. Varey, *Chem. Eng.* **1991**, *491*, 13; Y. J. Li, J. N. Armor, *J. Catal.* **1994**, *145*, 1.
- [17] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [18] R. M. Dessau, J. L. Schlenker, J. B. Higgins, *Zeolites* **1990**, *10*, 522.

- [19] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces, C. Crowder, *Nature* **1998**, *331*, 698.
- [20] B.M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, t. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
- [21] E. M. Flanigen, B.M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351.
- [22] R. Xu, J. Chen, S. Feng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *60*, 63.
- [23] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature*, **1991**, *352*, 320.
- [24] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *278*, 2080.
- [25] R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A. M. Cippindale, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 204.
- [26] P. B. Moore, J. Shen, *Nature* **1983**, *306*, 356.
- [27] D. J. Willok, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.* **1997**, *119*, 415.
- [28] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [29] T. Loiseau, G. Férey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1197.
- [30] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [31] M. L. Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: J. A. Rabo), ACS Monograph, Washington DC, **1976**, S. 117.
- [32] I. E. Maxwell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 571.
- [33] N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, **1989**.
- [34] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3268.
- [35] D. Barthomoef, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *17*, 49.
- [36] W. J. Mortier, *J. Catal.* **1978**, *55*, 138.
- [37] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, F. A. Mocholi, J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal.* **1989**, *55*, 65.
- [38] A. Corma, A. Agustin, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 137.
- [39] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schmitt, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, **1977**.
- [40] A. Corma, V. Forné, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.

- [41] B. A. Aufdembrink, A. W. Chester, J. A. Herbst, C. T. Kresge, U.S. Patent, 5,258,114, **1993**.
- [42] A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.* **1996**, *159*, 375.
- [43] E. Kikuchi, H. Seki, T. Masudo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *63*, 311.
- [44] J. R. McCauley, U.S. Patent 5,202,295, **1993**.
- [45] A. Corma *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
- [46] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431.
- [47] E. N. Jacobsen, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon, New York 1995, Vol. 12, Ch. 11; K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136.
- [48] H. Wulff, U.S. Patent 3,642,833; 3,923,843; 4,021,454; 4,367,342; Brit. Patent 1,249,071 **1971**.
- [49] B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253.
- [50] M. Tamarasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4,410,501 **1983**.
- [51] A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1992**, *137*, 252.
- [52] J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **58**, L1-L4 (1990).
- [53] D. P. Serrano, H. X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 745.
- [54] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, M. A. Camblor, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 589; M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339.
- [55] A. Corma, M. A. Camblor, M. A. Esteve, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151.
- [56] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *Catal. Lett.* **1991**, *10*, 259.
- [57] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *J. Catal.* **1995**, *152*, 18.
- [58] J. C. van der Waal, P. J. Kooyman, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Microporous Mesoporous Mater.* **25**, **1998**, 43.
- [59] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2000**, *42*, 213.
- [60] C. A. Müller, M. Schneider, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2000**, *189*, 221.
- [61] L. Chen, G. K. Chuah, S. Jaenike, *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 107.
- [62] J. M. Fraile, J. M., Garcia, J. I., Mayoral, J. A., E. Vispe, *J. Catal.* **2000**, *189*, 40.
- [63] K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Microporous Mater.* **1998**, *10*, 259.
- [64] C. H. Rhee, J. S. Lee, *Catal. Lett.* **1996**, *40*, 261.
- [65] L. Y. Chen, G. K. Chuah, S. Jaenike, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *132*, 281.

- [66] L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, B. C. P. Page, F. King, F. E. Hancock, G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *165*, 243.
- [67] T. Tatsumi, K. A. Koyano, N. Igarashi, *Chem. Commun.* **1998**, 325.
- [68] M. B. D'Amore, S. Schwarz, *Chem. Commun.* **1998**, 121.
- [69] Corma, A., Jorda, J. L., Navarro, M. T., F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 1899.

### **Kapitel 3.1**

- [1] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 147.
- [2] P. I. Ravikovitch, V. A. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2419.
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548; P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2033; D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, *120*, 6024.
- [4] R. Ryoo, *Zweites Internationales Symposium für Mesoporöse Molekularsiebe, Quebec*, **2000**.
- [5] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11925.

### **Kapitel 3.2**

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. Z. Leonowitz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W, Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. C Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [2] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
- [3] S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, *Chem. Lett.* **1998**, 569.
- [4] R. Ryoo, C. H. Ko, I.-S. Park, *Chem. Commun.* **1999**, 1413.
- [5] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 545.
- [6] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3651.
- [7] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, I. L. Moudrakowski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1376.
- [8] J. L. Blin, G. Herrier, C. Otjacques. B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *125*, 57; J. L. Blin, G. Herrier, C. Otjacques. B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *125*, 75.
- [9] J. L. Blin, G. Herrier, B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *125*, 67.
- [10] D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M. M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 842.



- [11] L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1216.
- [12] A. Wang, T. Kabe, *Chem. Commun.* **1999**, 2067.
- [13] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10204.
- [14] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem B*, **2000**, *104*, 3532.
- [15] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 151.
- [16] M. J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 487.
- [17] S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, *Chem. Lett.* **1998**, 569.

### **Kapitel 3.3**

- [1] P. I. Ravikovitch, V. A. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2419.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. Z. Leonowitz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W, Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. C Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, K. D. Schmitt, J. Vartuli, *US Patent* 5,198,203, **1993**.
- [4] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. Vartuli, J. C. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [5] J. M. Kim, S. K. Kim, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **1998**, 259.
- [6] K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.* **9**, **1997**, 2035.
- [7] F. Chen, L. Huang, Q. Li, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2685; F. Chen, X. Yan, Q. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 273.
- [8] R. Ryoo, S. H. Joo, J. M. Kim, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7435.
- [9] A. Corma, Q. Kan, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 579.
- [10] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324.
- [11] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
- [12] M. S. Morey, A. Davidson, G. D. Stucky, *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 195.
- [13] M. S. Morey, H. Eckert, G. D. Stucky *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 486.
- [14] P. Van Der Voort, M. Morey, G. D. Stucky, M. Mathieu, E. F. Vansant *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 585.
- [15] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.

- [16] P. Van Der Voort, M. Mathieu, E. F. Vansant *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8847.  
[17] P. I. Ravikovitch, V. A. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2419.

### **Kapitel 3.4**

- [1] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.  
[2] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324.  
[3] M. J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 487.  
[4] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.  
[5] P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2033.  
[6] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024.  
[7] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens Jr., P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1998**, *12*, 686.  
[8] S. A. Bragshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1996**, *269*, 1242.  
[9] S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1998**, *282*, 1302.  
[10] F. Estler, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[11] W. Zhuo, H. M. A. Hunter, P. A. Wright, Q. Ge, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 6933.

### **Kapitel 4**

- [1] C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010.  
[2] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2428.  
[3] N. W. Huber, *Dissertation*, Technische Universität München **1991**.  
[4] J. Eppinger, *Dissertation*, Technische Universität München **1999**.  
[5] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847.  
[6] V. V. Mainz, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2165; J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrnica, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2205.  
[7] G. Gerstberger, *Dissertation*, Technische Universität München **1999**.

- [8] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 308, 22.
- [9] E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2150.
- [10] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, **1971**, 104, 2643.
- [11] A. Stock, K. Somieski, *Ber.* **1921**, 54, 740.
- [12] S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3888; R. C. Osthoff, S. W. Kantor, *Inorg. Syntheses* **1957**, 5, 55.
- [13] L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1030.
- [14] E. Larsen, L. Bjellerup, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 995.
- [15] E. Larson, B. Smith, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 48.
- [16] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 361.
- [17] L. Tansjö, *Acta Chem. Scand.* **1957**, 11, 1613.
- [18] R. Cass, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2347; H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1421.
- [19] M. Blix, W. Wirbelauer, *Ber.* **1903**, 36, 4220; W. C. Schumb, L. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6085.
- [20] O. Glemser, K. Beltz, P. Naumann, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **1957**, 291, 51.
- [21] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System Nr. 15, Band 4 **1989**.

## Kapitel 5

- [1] M. S. Ravenscroft, K. E. Bateman, K. M. Shaffer, H. M. Schessler, D. R. Jung, T. W. Schneider, C. B. Montgomery, T. L. Custer, A. E. Schaffner, Q. Y. Liu, Y. X. Li, J. L. Barker, J. J. Hickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 169.
- [2] J. M. Buriak, *Chem. Commun.* **1999**, 1051.
- [3] L. H. Lee *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 27, 751.
- [4] R. K. Iler, U. S. Patent 2,657, 149 (DuPont), **1953** [Chem. Abstr. 50, 11564].
- [5] C. G. Armistead, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 2549.
- [6] W. J. Herzberg, W. R. Erwin, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, 33, 172.
- [7] W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3993.
- [8] M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 2372; M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2181.
- [9] T. E. White, *Proc. Anniv. Tech. Conf. (Soc. Plastics Ind.), Reinforced Plastics Div. 20<sup>th</sup>, Chicago, 1965* [Chem. Abstr., 63, 7675c].

- [10] V. V. Pavlov, V. A. Tertykh, A. A. Chuiko, K. P. Kazakov, *Adsorbtsiya i Adsorbenty* **1988**, 62, 516.
- [11] P. A. Mutovkin, Y. V. Plyuto, I. V. Babich, A. A. Chuiko, *Ukr. Khim. Zhurn.* **1991**, 57, 367.
- [12] M. G. L. Petrucci, A. K. Kakkar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1577.
- [13] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* **2000**, 6, 624.
- [14] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950; R. Anwander *Chem. Mater.* **2001** im Druck.
- [15] N. Bellocq, S. Abramson, M. Lasperas, D. Brunel, P. Moreau, *Tetrahedron: Assymetry* 10, **1999**, 3229.
- [16] S. Jaenike, G. K. Chuah, X. H. Lin, X. C. Hu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35-36, 143.
- [17] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Appl. Catal. A*, **2000**, 194-195, 241.
- [18] I. Díaz, C. Marquéz-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, 193, 283.
- [19] I. Díaz, C. Marquéz-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, 193, 295.
- [20] S. J. Bae, S.-W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Chem. Commun.* **2000**, 31.
- [21] H. Schneider, *Dissertation*, Technische Universität München **2000**.
- [22] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem B*, **2000**, 104, 3532.
- [23] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. anorg. allg. Chem.* **1961**, 308, 22.
- [24] A. Novak, *Structure and Bonding*, (Hrsg. J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jorgenson, R. J. P. Williams), **1974**, 18, 177.
- [25] F. Estler, Diplomarbeit, Technische Universität München **2000**.

## Kapitel 6

- [1] J. M. Fraile, J. García, J. A. Mayoral, M. Grazia-Proietti, M. C. Sanchez, *J. Phys. Chem. B* **1996**, 100, 3993.
- [2] J. N. Hay, D. Porter, H. M. Raval, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2611.
- [3] G. L. Rice, S. L. Scott, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 620.
- [4] S. Haukka, E.-L. Lakomaa, O. Jylhä, J. Vilhunen, S. Hornytzkyj, *Langmuir*, **1993**, 9, 3499.

- [5] B. J. Aronson, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2842.
- [6] J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, E. Vispe, *J. Catal.* **2000**, *189*, 40.
- [7] K. Köhler, J. Engweiler, H. Viebrock, A. Baiker, *Langmuir*, **1995**, *11*, 3423.
- [8] A.O. Bough, G.L. Rice, S.L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7201.
- [9] R. Anwander, R. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 137.
- [10] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847.
- [11] I. Nagl, M. Widenmeyer, R. Anwander, *Microporous Mesoporous Mater.* im Druck **2001**.
- [12] J. Schwartz, M. D. Ward, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 465.
- [13] S. A. King, J. A. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3771.
- [14] K. Zerche, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 155.
- [15] J. Corker, F. Lefebvre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J. M. Basset, *Science* **1996**, *271*, 966.
- [16] V. Vidal, A. Theolier, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *Science* **1997**, *276*, 99.
- [17] R. Anwander, C. Palm, O. Groeger, G. Engelhardt, *Organometallics* **1998**, *17*, 2027.
- [18] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* **2000**, *6*, 624.
- [19] Srinivasan, S.; Datye, A. K.; Hampden-Smith, M.; Wachs, I. E.; Deo, G.; Jehng, J. M.; Turek, A. M.; Peden, C. H. F. *J. Catal.* *131*, **1991**, 260.
- [20] Gao, X.; Bare, S. R.; Fierro, J. L. G.; Banares, M. A.; Wachs, I. E.; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5653.
- [21] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.
- [22] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3680.
- [23] R. Anwander, C. Palm, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 413.
- [24] J. Marcalo, A.P. DeMatos, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2431.
- [25] J. Eppinger, *Dissertation*, Technische Universität München **1999**; J. B. Peri, A. L. Hensley, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2936.
- [26] J. H. DeBoer, J. M. Vleeskens, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 383.
- [27] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
- [28] D.C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273.
- [29] Y. Nagai, *Org. Prep. Proc. Int.* **1980**, *12*, 13.
- [30] W. A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runter, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 1813.

- [31] R. Anwander, C. Palm, G. Gerstberger, O. Groeger, G. Engelhardt, *Chem. Commun.* **1998**, 1811.
- [32] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem B*, **2000**, *104*, 3532.
- [33] R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Özkaya, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1849.
- [34] P. Leyrit, C. McGill, F. Quignard, A. Choplin, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *112*, 395.

## Kapitel 7

- [1] R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 107.
- [2] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, *153*, 177.
- [3] B. Notari, *Catal. Today* **1993**, *18*, 163.
- [4] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159.
- [5] R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Özkaya, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1849.
- [6] C. A. Müller, M. Schneider, T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal. A* **2000**, *201*, 253.
- [7] C. A. Müller, M. Schneider, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2000**, *189*, 221.
- [8] A. Corma, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 1899.
- [9] H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 322.
- [10] L. Y. Chen, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 107.
- [11] L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, B. C. P. Page, F. King, F. E. Hancock, G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *165*, 243.
- [12] M. C. Klunduk, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1481.
- [13] C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *112*, 259.
- [14] S. G. Zhang, Y. Fujii, H. Yamashita, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo, *Catal. Lett.* **1997**, 659.
- [15] I. Díaz, C. Marquéz-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 283; I. Díaz, C. Marquéz-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 295; S. J. Bae, S.-W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Chem. Commun.* **2000**, 31.
- [16] R. Anwander, C. Palm, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 413.
- [17] A. J. Everett, G. J. Minkoff, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1953**, 410.

[18] G. Gerstberger, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 997.

### **Kapitel 8**

- [1] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- [2] S. Brunauer, T. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [3] D. H. Everett, J. M. Haynes, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*, 125.
- [4] E. P Barrer, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [5] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [6] C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010.
- [7] Organikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990.
- [8] Goerderler, J., in: Houben-Weyl, Band 11/2, 1958, S. 591 ff.
- [9] R. Zana, M. Bennraou, R. Rueff, *Langmuir* **1991**, *7*, 1072.





# LEBENS LAUF

## PERSÖNLICHE DATEN

geboren am 12. März 1973 in Böblingen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

## WERDEGANG

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| September 1979 -<br>Juli 1983 | Johann-Brücker-Grundschule, Schönaich   |
| September 1983 -<br>Mai 1992  | Goldberg-Gymnasium Sindelfingen   |
| Juli 1992 -<br>Juli 1993      | Grundwehrdienst in Roth und Leipheim  |
| Oktober 1993                  | Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Stuttgart   |
| Oktober 1995                  | Abschluß des Vordiploms   |
| Oktober 1996                  | Beginn eines Zweitstudiums: Philosophie/Physik (Lehramt)  |
| Februar 1998                  | Diplomhauptprüfungen  |
| März 1998 -<br>September 1998 | Diplomarbeit bei der Firma Dornier GmbH, Friedrichshafen:<br>„Synthese und Charakterisierung von DeNO <sub>x</sub> -<br>Speicherkatalysatoren zur Entstickung O <sub>2</sub> -reicher, motorischer<br>Abgase“, Betreuung Prof. Dr. E. Roduner |
| ab Oktober 1998               | Promotion bei Prof. Dr. W. A. Herrmann und PD Dr. R.<br>Anwander: „Periodisch Mesoporöses Silica, Synthese und<br>Oberflächenderivatisierung“   |
| März 1999 - Februar<br>2001   | Kekulé-Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie  |
| Oktober - November<br>2000    | Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe um A. Corma,<br>Instituto de Tecnologia Quimica, Universidad Politecnica de<br>Valencia   |

## Publikationsliste

### *Bereits erschienen:*

1. "Diastereoselective Synthesis of Cyclopropylboronic Esters", J. Pietruszka, M. Widenmeyer, *Synlett* **1997**, 8, 977.
2. "Samarium Confined Ketyl Radicals via Samarium(II)-Grafted Mesoporous Silica", I. Nagl, M. Widenmeyer, S. Grasser, K. Köhler, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1544.
3. "Surface Characterization and Functionalization of MCM-41 Silicas via Silazane Silylation", R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3532.
4. "TiO<sub>x</sub>-Overlayers on MCM-48 Silica by Consecutive Grafting", M. Widenmeyer, S. Grasser, K. Köhler, R. Anwander, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44-45, 327.
5. "Scandium Methyl Surface Species via SOMC on MCM-41" I. Nagl, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44-45, 311.

### *Eingereicht bzw. in Vorbereitung:*

6. "Synthesis of Pore-Enlarged MCM-48", M. Widenmeyer, R. Anwander, *Chem. Mater.*.
7. "Modification of MCM-41 Silica with Functionalized Silylamine Derivatives" M. Widenmeyer, F. Estler, R. Anwander, O. Gröger, G. Engelhardt.
8. "Titanium Grafted MCM-48 and MCM-41 Silicas for Olefin Epoxidation" M. Widenmeyer, S. Grasser, K. Köhler, R. Anwander.

## Vorträge und Posterbeiträge

Physikalisch-chemisches Kolloquium, Prof. Dr. E. Roduner, Universität Stuttgart, Oktober 2000. *Vortrag*: Titan-modifiziertes Mesoporöses Silica.

Instituto de Tecnologia Quimica, Universidad Politecnica de Valencia, November 2000, *Vortrag*: Metalorganic Complexes on Mesoporous Silica.

13. Deutsche Zeolith-Konferenz, Erlangen, März 2001, *Vortrag*: Titan-modifizierte Mesoporöse Silica-Materialien.

"2<sup>nd</sup> International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves" in Quebec, September 2000, *Poster*: Titania Overlayers on MCM-48 by Consecutive Grafting.