

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Seltenerdmetall-Alkoxide auf Periodisch Mesoporösem Silica

Malaika Diana Schnitzlbaumer

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. Prof. Dr. R. Anwander, Univ. of Bergen / Norwegen
2. Univ.- Prof. Dr. J. A. Lercher

Die Dissertation wurde am 07.09.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 10.10.2006 angenommen.

Für Lina

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2003 bis Januar 2005 am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München und von Februar 2005 bis August 2006 am Kjemisk Institutt der Universitetet i Bergen.

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer

Herrn Professor Dr. Reiner Anwander

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, sein in mich gesetztes Vertrauen und seine wissenschaftliche Betreuung, die er mit großen Freiräumen, uneingeschränktem Interesse und begeisterter Motivation zu verbinden wusste.

Mein Dank gilt weiterhin

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

für die Möglichkeit, die ausgezeichnete Infrastruktur seines Lehrstuhls im Rahmen meiner Dissertation zu nutzen, die weitreichende Unterstützung und das große Interesse an meiner Arbeit.

Ein weiteres Dankeschön gilt meinen jetzigen und ehemaligen Laborkollegen im Arbeitskreis Anwender für ihre Unterstützung und Einführung in den Laboralltag.

Im Besonderen danke ich der jetzigen „Norwegertruppe“ Frau Melanie Zimmermann und Herrn Christian Meermann, die mit mir die ersten Sprachversuche unternahmen und kulinarische Köstlichkeiten gegen das „matpakket“ kochten, und Herrn Dr. Erwan LeRoux für die Material-Diskussionen. Ein ganz herzliches Dankeschön gilt meinem langjährigen Laborkollegen Herrn Clemens Zapilko, für die lebhaften Diskussionen und den schönen Arbeitsalltag. Desweiteren danke ich den neuen Mitgliedern, Frau Oksana Korsak für die neuen Impulse im Materialienlabor, Frau Rannveig Litlabø für die gute Versorgung in den letzten Wochen, Herrn Thomas Deschner für die angenehme Atmosphäre im Labor, Herrn Yucang Liang, den Masterstudenten Hjørdis Skår, Hanne-Marthe Sommerfeld und Bjørn Tore Lønstad, die mit großer Begeisterung unseren Laboralltag auflockerten. Für ihr offenes Ohr, die hilfreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche, ihre Freundschaft und für einige Notfallrettungen am Telefon danke ich Frau Annegreet Wubs, Herrn Dr. Hendrik Dathe, Herrn Alexander Schriewer, Herrn Alexander Foral und Herrn Stefan Czwienzek. Für die freundliche Aufnahme im Kjemisk Institutt danke ich Inger Johanna Fjellanger ebenso wie für die Anfertigung der Elementanalysen, Egil Erichson für die Einführung in die Transmissions Elektronen Mikroskopie, dem „kaffe og prat kontoret“ Maria (jeg skal savne våre samtaler), Mahmoud und Jarle, Djourdja (slapp av og puste) und den hiesigen Professoren Herrn Dr. Leif Sæthre und Herrn Dr. Knut Børve.

En hjertelig takk for Henriette og Marianne for deres vennskap og koselige stunder, Trond Malvin, Marita, Monika og Espen for mange interessante Lederhosen-samtaler, Belinda, Lars og Isaak og Mette.

Meinen Ruderdamen sage ich ”tusen takk for sist”, für ihr Derrick-Deutsch und die erleichterte Eingewöhnung.

Ein besonderes Dankeschön gilt Frau Eva Hoga und Frau Dr. Birte Basler für ihre Freundschaft, und dass tausend Kilometer sie nicht davon abgehalten haben, mir weiterhin mit Rat und noch besseren Ratschlägen zur Seite zu stehen.

Bei Hilke, Ulli, Bettina und Hendrike möchte ich mich für die Aufnahme in ihrer Familie, ihre Unterstützung und ihren Beistand in den letzten Jahren ganz herzlich bedanken.

Ein herzliches Dankeschön gilt ferner:

- Herrn Dr. Eberhardt Herdtweck und Prof. Dr. Karl Törnross für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.
- Herrn Manfred Barth und seinen Mitarbeitern des Mikroanalytischen Laboratoriums für die mit großem Einsatz, Kompetenz und Sorgfalt durchgeführten Elementanalysen.
- Frau Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber und Herrn Xaver Hecht für ihre Unterstützung in den unterschiedlichsten Fragestellungen.
- Herrn Dr. Dimitrios Mihalios sowie den Damen und Herren des Sekretariats, der Materialverwaltung, der Werkstatt und der Glasbläser-Werkstatt für ihre stets zügige und hilfreiche Unterstützung.

Verwendete Abkürzungen

a _s	Spezifische BET-Oberfläche	KIT	Korean Adv. Institute of Science and Technology
bdsa	Bis(dimethylsilyl)amid	Ln	Lanthanoid
BET	Brunauer-Emmet-Teller	LCT	Liquid Crystal Templating
BJH	Barret-Joyner-Halender	LMU	Ludwig Maximilian University
btsa	Bis(trimethylsilyl)amid	MCM	Mobil Composition of Matter
^t Bu	tert. Butyl	Me	Methyl
CMK	Carbon Mesostructures from Korea	MHz	Megahertz
CP	Cross Polarization	min	Minute(n)
CVD	Chemical Vapour Deposition	MSU	Michigan State University
Ditox	Bis(tert.-butyl)methoxy	n. b.	nicht bestimmt
d	Tag(e)	NMR	Kernresonanzspektroskopie
d _p	Porendurchmesser	PEO	Polyethylenoxid
δ	Chemische Verschiebung	ppm	Parts per Million
EXAFS	Extended X-Ray Analysis	PPO	Polypropylenoxid
	Fine Structure	PXRD	Powder X-Ray Diffraction
FT-IR	Fourier-Transformierende Infrarot-Spektroskopie	R	Organischer Rest
FSM	Folded Sheet Mesoporous Material	RT	Raumtemperatur
h	Stunde(n)	SBA	Santa Barbara University
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica	SOMC	Surface Organometallic Chemistry
ICP	Inductively Coupled Plasma atomic emission spectrometry	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
(i)Pr	Isopropyl	THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot-Spektroskopie	TEOS	Tetraethylorthosilikat
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Tritox	Tris(tert.-butyl)methoxy
		V _p	Porenvolumen
		XRD	X-Ray Diffraction

Intensitäts- und Multiplizitätsangaben

Infrarot-Spektroskopie

vs	sehr stark
s	stark
m	mittel
w	schwach

Kernresonanzspektroskopie

br	breit
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
m	Multipllett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	MESOPORÖSE MATERIALIEN	2
1.2	CHARAKTERISIERUNG MESOPORÖSER MATERIALIEN	10
1.3	FUNKTIONALISIERUNG VON MESOPORÖSEN MATERIALIEN	13
1.4	WEICHE TEMPLAT-METHODE („SOFT-TEMPLATE APPROACH“)	15
1.5	HARTE TEMPLAT-METHODE („NANOCASTING STRATEGY“)	18
1.6	OBERFLÄCHENORGANOMETALLCHEMIE AUF SILICA	23
1.7	OBERFLÄCHENORGANOMETALLCHEMIE AUF PERIODISCH MESOPORÖSEM SILICA (PMS)	27
1.8	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN DER OBERFLÄCHENORGANOMETALLCHEMIE.....	28
1.9	ZIELSETZUNG	29
2	ORGANOMETALLISCHE VORSTUFEN	31
2.1	LANTHANOID(III)-BIS(TRIMETHYLSILYL)AMIDE.....	32
2.2	THF-ADDUKT VON CER(III)-BIS(DIMETHYLSILYL)AMID	32
2.3	LANTHANOID(III)-ALKOXIDE	34
2.3.1	Homoleptische Lanthanoid(III)-Isopropoxide $[\text{Ln}(\text{OCHMe}_2)_3]_x$	36
2.3.2	Homoleptische Lanthanoid(III)-Neopentoxide $[\text{Ln}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$	37
2.3.3	Homoleptische Lanthanoid(III)-Ditoxide $[\text{Ln}(\text{OCH}^t\text{Bu}_2)_3]_2$	37
2.3.4	Homoleptische Lanthanoid(III)-Tritoxide $\text{Ln}(\text{OC}^t\text{Bu}_3)_3$	39
2.3.5	Homoleptische Lanthanoid(III)-Alkoxide mit donorfunktionalisierten Liganden: $[\text{Ln}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ und $[\text{Ln}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$	39
2.3.6	Heteroleptische Lanthanoid(III)-Komplexe des Typs $\{\text{Ln}[\text{OCMe}_2(\text{CH}_2)_x\text{OMe}]_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$	42

3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG HYDROTHERMAL

STABILER MESOPORÖSER SILICA-MATERIALIEN 47

3.1	KONZEPT.....	48
3.2	TEOS-FREIE SYNTHESE HOCHWERTIGER MCM-48-MATERIALIEN.....	50
3.3	GENERELLE SYNTHESVORSCHRIFT.....	52
3.4	SYNTHESE UND HYDROTHERMALE STABILITÄT VON MCM-48-MATERIALIEN.....	53
3.4.1	Einfluss unterschiedlicher Aerosile.....	53
3.4.2	Einfluss unterschiedlicher Tenside.....	57
3.4.3	Hydrothermale Stabilität von MCM-48-Materialien bei hoher Temperatur.....	61
3.4.4	Hydrothermale Stabilität von TEOS-abgeleiteten-MCM-48-Materialien.....	65
3.4.5	Aluminium-oberflächenmodifiziertes MCM-48-Material und dessen hydrothermale Stabilität.....	68
3.4.6	Neodym-oberflächenmodifiziertes MCM-48-Material und dessen hydrothermale Stabilität.....	72
3.5	HYDROTHERMALE STABILITÄT VON SBA-15-MATERIALIEN.....	75
3.5.1	Einfluss der Temperatur bei der hydrothermalen Nachbehandlung.....	75
3.5.2	Einfluss von Butanol auf Porengröße und hydrothermale Stabilität.....	80
3.5.3	Aluminium-oberflächenmodifiziertes SBA-15-Material und dessen hydrothermale Stabilität.....	85
3.5.4	Neodym-oberflächenmodifiziertes SBA-15-Material und dessen hydrothermale Stabilität.....	87

4 OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG 91

4.1	WEGE ZU UNTERSCHIEDLICHEN OBERFLÄCHENSPEZIES AUF MCM-41.....	92
4.2	SELTENERDMETALL-ALKOXID-GRAFTING.....	95
4.3	GENERELLE VORGEHENSWEISE.....	95
4.4	GRAFTEN VON CER(III)-NEOPENTANOLAT AUF MCM-41 UND THERMISCHE ÜBERFÜHRUNG IN EINE OXIDISCHE OBERFLÄCHE.....	96
4.5	VERGLEICH DER OBERFLÄCHENREAKTIONEN VON LANTHANOID(III)-CH-ALKOXIDEN AUF MCM-41.....	102
4.5.1	Die Oberflächenreaktion.....	102

4.5.2	FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Oberflächenspezies	108
4.5.3	PXRD und TEM.....	109
4.5.4	Stickstoffphysisorption.....	112
4.5.5	Modellreaktion	113
4.6	VERGLEICH DER OBERFLÄCHENREAKTIONEN VON LANTHANOID(III)-CHDO- ALKOXIDEN AUF MCM-41.....	117
4.6.1	Die Oberflächenreaktion	117
4.6.2	FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Oberflächenspezies	119
4.6.3	PXRD und TEM.....	120
4.6.4	Stickstoffphysisorption.....	122
4.7	ABSCHLIESSENDE BETRACHTUNGEN.....	124
5	KONSEKUTIVES GRAFTEN: SYNTHESE VON Ce-Ba-Pt- HYBRIDMATERIALIEN	129
5.1	HETEROPOLYMETALLISCHE SCHICHTEN AUF SILICA.....	130
5.2	NO _x -SPEICHER- UND REDUKTIONSKATALYSATOR..	133
5.3	KONZEPT UND GENERELLE VORGEHENSWEISE.....	135
5.4	IMMOBILISIERUNG VON CER(III)-NEOPENTANOLAT AUF PERIODISCH MESOPORÖSEM SILICA (PMS).....	138
5.5	IMMOBILISIERUNG VON BARIUM(II)-NEOPENTANOLAT AUF CER-MODIFIZIERTEM MESOPORÖSEM SILICA.....	143
5.6	IMMOBILISIERUNG VON TRIMETHYL(METHYLCYCLOPENTADIENYL)PLATIN(IV) AUF BARIUM-CER-MODIFIZIERTEM MESOPORÖSEM SILICA	147
5.7	IN SITU AKTIVIERUNG EINES PLATIN-BARIUM-CER-HYBRIDMATERIALS	152
5.8	ABSCHLIEßENDE BETRACHTUNG.....	154
6	EXPERIMENTELLER TEIL	157
6.1	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK	158
6.1.1	Inertgastechnik	158
6.1.2	Glovebox-Technik.....	158

6.1.3	Lösungsmittel	159
6.2	CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN.....	159
6.2.1	NMR-Spektroskopie.....	159
6.2.2	FT-IR-Spektroskopie.....	159
6.2.3	Elementaranalyse	160
6.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	160
6.2.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	160
6.2.6	Stickstoff-Physisorptionsmessungen.....	161
6.2.7	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	162
6.2.8	Reagenzien	163
6.3	ARBEITSVORSCHRIFTEN	164
6.3.1	Synthesvorschriften für Liganden-Vorstufen	164
6.3.2	Synthesvorschriften für metallorganische Komplexe	166
6.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung von NMR-Experimenten zur Modellierung möglicher Oberflächenreaktionen	175
6.3.4	Synthesvorschriften für Tenside und mesoporöse Materialien	176
6.3.5	Synthese der Hybridmaterialien	180
6.3.6	Kristallographische Daten	184
7	ZUSAMMENFASSUNG	187
8	CONCLUSION	195
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	203

Einleitung

1

1 Einleitung

1.1 Mesoporöse Materialien

Strukturell geordnete poröse Systeme bieten durch ihre besonderen Eigenschaften die Möglichkeit zur industriellen Anwendungen als Katalysatoren bzw. Trägermaterialien ^[1]. Die heute vielfach verwendeten Zeolithe werden aufgrund ihrer Porendurchmesser ($d < 2 \text{ nm}$) als mikroporöse Materialien eingeordnet (siehe Abbildung A 1) ^[2]. Der erfolgreiche Einsatz in der Öl- und Petrochemie sowie der organischen Synthese von Feinchemikalien ist dabei auf den speziellen strukturellen und chemischen Eigenschaften dieser Substanzklasse begründet ^[3].

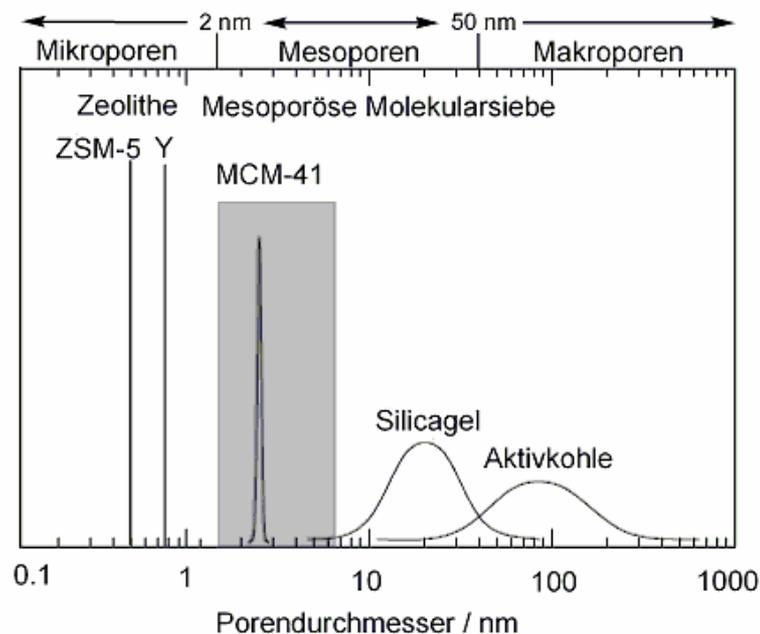
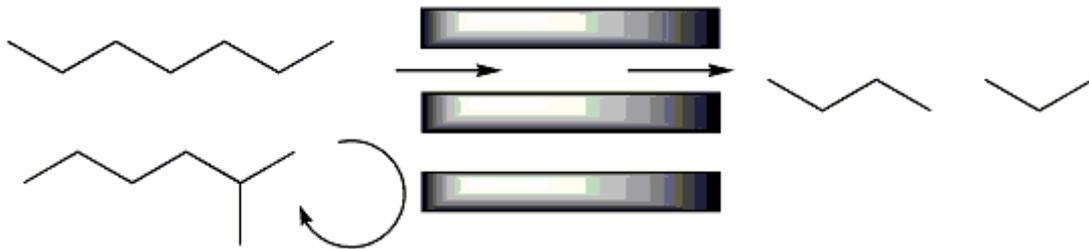


Abbildung A 1: Porendurchmesserverteilungen verschiedener mikro-, meso- und makroporöser Materialien nach der IUPAC-Klassifizierung.

Zeolithe besitzen eine große spezifische Oberfläche und gezielt einstellbare Adsorptionseigenschaften (z. B. hydrophobe oder hydrophile Systeme). Acide Zentren können zum Beispiel innerhalb des Gerüsts in ihrer Stärke und ihrer Konzentration auf die

jeweiligen Anwendungen zugeschnitten werden^[1]. Die Porendurchmesser ($d = 0.5\text{--}1.2\text{ nm}$) befinden sich dabei in einer Größenordnung, die die formselektive Umsetzung „kleiner“ Moleküle ermöglicht^[4]. Doch eben diese Eigenschaft beinhaltet auch gleichzeitig die Limitierung dieser Systeme, die sich bei chemischen Transformationen mit größeren Substraten offenbart.



Schema A 1: Schematische Darstellung der Formselektivität eines synthetischen Zeoliths ($d = 0.5\text{ nm}$) bei der *Cracking*-Reaktion von *n*-Heptan, nicht aber des verzweigten 2-Methylhexans.

Um weiterhin von den Vorteilen der zeolithischen Materialien zu profitieren, wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Diffusion der Reaktanten zu den aktiven Zentren zu erleichtern^[5]. Als Beispiele hierfür seien Porenvergrößerung, Verringerung der Kristallgröße und Bereitstellung eines zusätzlichen mesoporösen Systems innerhalb der mikroporösen Kristalle (Dealuminierung, Synthese der Zeolithe um mesoporöse Template) genannt^[6-9].

Die erste Synthese eines geordneten mesoporösen Materials wurde 1969 in einer Patentschrift beschrieben, jedoch wurden die bemerkenswerten Eigenschaften dieses Materials wahrscheinlich aufgrund mangelnder Analytik nicht erkannt^[10, 11].

Erst 1990 wurde von der Herstellung eines geordneten, mesoporösen Molekularsiebs mit enger Porendurchmesserverteilung berichtet^[12, 13]. Ausgehend vom Schichtsilikat *Kanemit* wurden durch den Austausch von Natriumionen gegen langkettige Alkyltrimethylammoniumkationen größere Abstände zwischen den Schichten erreicht und nach Kalzinierung wurde ein mesoporöses Material erhalten. Da bei der Interkalation der Tensidmoleküle eine zusätzliche Faltung der Schichten auftrat, wurde das Material in Anlehnung an seinen Bildungsmechanismus FSM-Material („*folded sheet mechanism*“) genannt.

Wenig später entdeckten Forscher der Mobil Oil Corporation im Jahr 1991 eine neue Klasse mesoporöser Silikate bzw. Alumosilikate, die als M41S-Familie bezeichnet wurde^[14]. Ausgehend von tensidhaltigen wässrigen Synthesegelen konnten verschiedene mesoporöse Phasen durch Fällung hergestellt werden. In Abhängigkeit von den jeweiligen Reaktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur) bildet das eingesetzte Tensid flüssigkristalline Phasen aus, die als „supramolekulares organisches Templatmolekül“ strukturdirektierend wirken.

Das präsentierte MCM-41 Material (Mobil Composition of Matter) weist eine periodisch hexagonale Anordnung zueinander paralleler, linearer, gleichförmiger Poren in einer amorphen Silica-Matrix auf, welche eine relativ schmale Porendurchmesser-Verteilung besitzt^[15, 16]. Ein weiteres Beispiel, MCM-48, besitzt eine kubische Struktur mit zwei identischen, voneinander unabhängigen dreidimensional arrangierten Porensystemen. Das lässt den MCM-48 für katalytische Anwendung besonders attraktiv erscheinen, da diese Porengeometrie einen verbesserten Stofftransport ermöglichen kann. MCM-50 besteht aus lamellar angeordneten Silikat-Schichten zwischen denen sich Tensidmoleküle befinden. Die Entfernung des Templates führt meist zu unporösen amorphen Silica.

Die Materialien der M41S-Familie besitzen je nach Synthese, Art des eingesetzten Templates und Wahl der Silica-Quelle (z. B. pyrogene Kieselsäure, Tetraalkylorthosilikate, Wasserglas oder Aerosil) spezifische Oberflächen bis zu $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Porenvolumina von ca. $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Diese einzigartigen Eigenschaften in Kombination mit ihrer hohen strukturellen Ordnung eröffneten ein völlig neues Forschungsgebiet der Materialchemie.

Bildungsmechanismen

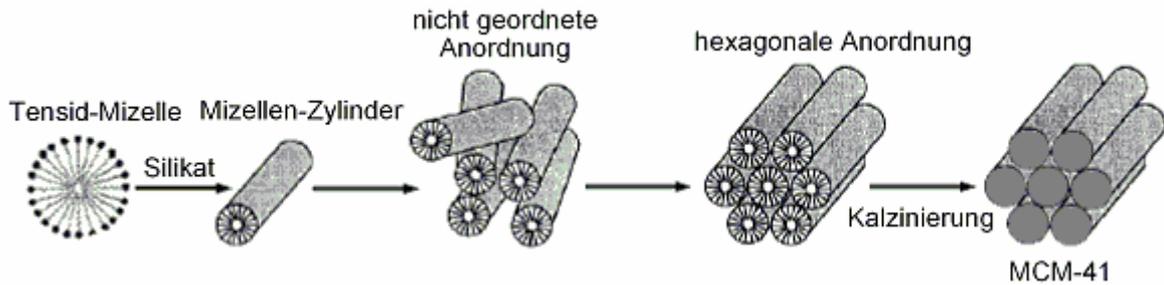
Der Bildungsmechanismus der mesoporösen Silica Materialien, speziell des MCM-41, war und ist nach deren Entdeckung immer noch Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[17-22].

Für das MCM-41-Material wurde ein Flüssigkristall-Templat-Mechanismus („liquid crystal templating, LCT-mechanism“) vorgeschlagen, bei dem die eingesetzten Tensidmoleküle Flüssigkristalle formen, die als Template für die MCM-41-Struktur dienen^[15, 16]. Hierzu gibt es zwei Thesen.



Schema A 2: Reaktionsschema der MCM-41 Synthese: die Mizellen-Zylinder liegen bereits als hexagonale Anordnung vor und bilden nach der Zugabe der Silica-Vorstufe und der Kalzinierung das poröse MCM-41-Material.

Die Gruppe der Mobil-Forscher postulierte, dass bereits vor der Zugabe der Silica-Vorstufe eine hexagonale Anordnung der Mizellen vorliegt, welche nach ausreichender Polymerisation der Silikat-Anionen um die Mizellen in einer MCM-41-Struktur resultiert. Diese Vorstellung erklärt anschaulich, warum und wie sich der Porendurchmesser des gebildeten Materials über die Länge der Alkylkette des eingesetzten Templats steuern lässt, da der Durchmesser des Mizellen-Zylinders von der Größe des hydrophoben Teils des Templats abhängt. Allerdings kann dieser Bildungsmechanismus unter anderem nicht erklären, warum sich die Materialien schon unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration bilden oder weshalb nach der eigentlichen Synthese Phasenumwandlungen der Materialien weiterhin möglich sind^[23-30]. Auch die Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert und Zeit in den Synthesen für diese Phasenumwandlungen ist für Flüssigkristallssysteme nicht bekannt. Der zweite Vorschlag legt eine Selbstorganisation der Flüssigkristall-ähnlichen Strukturen durch beiderseitige Wechselwirkungen zwischen den Silikat-Anionen und der Tensid-Kationen in Lösung zu Grunde. In basischen oder sauren Medien beeinflussen so die verschiedenen Silikat-Spezies die Anordnung der Mizellen in die gewünschte Flüssigkristallphase. Jedoch wurden weder im Synthesegel noch in der Tensidlösung Hinweise auf eine hexagonale Flüssigkristallmesophase beobachtet^[31].



Schema A 3: Reaktionsschema zur Herstellung von MCM-41: nach Zugabe der Silica-Vorstufe ordnen sich die Silica-ummantelten Zylindermizellen zu hexagonalen Arrays und liefern nach der Entfernung des Tensids das poröse MCM-41-Material.

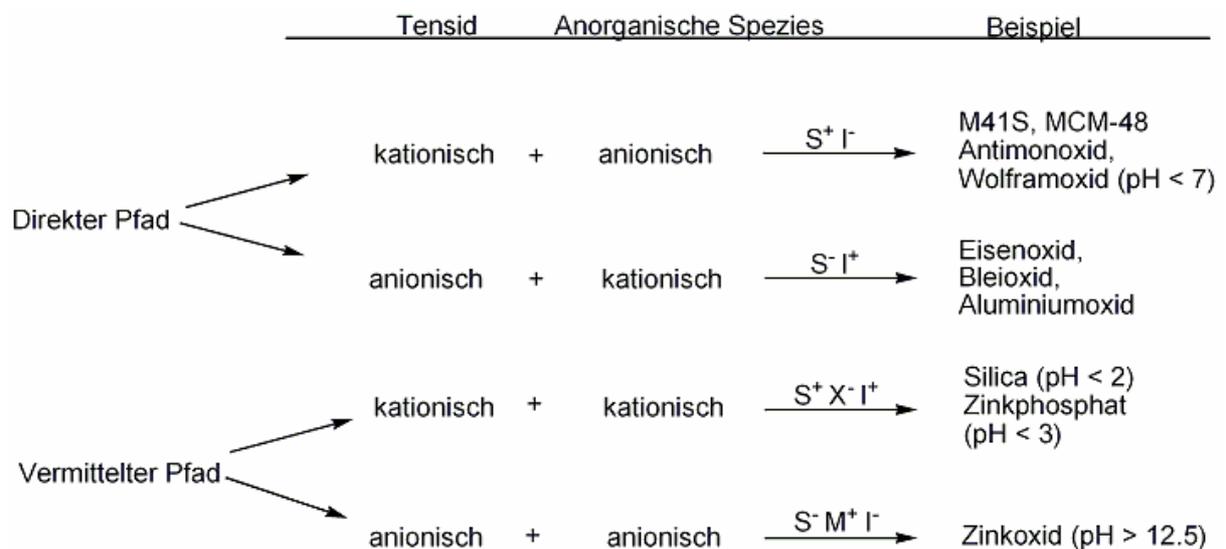
Daher wurde für die Bildung von MCM-41 alternativ der in Schema A 3 gezeigte Kooperative Selbstorganisations Mechanismus (*cooperative self-assembly mechanism, CSA*) vorgeschlagen^[15, 16]. Demzufolge kondensiert zunächst die Silica-Vorstufe um die in der Reaktionslösung gebildeten mizellaren Zylinder und bildet ungeordnete Agglomerate von Silica-umschlossenen Mizellenzylinder. Die anschließende Umordnung der Silica-umschlossenen Zylinder führt zur typischen hexagonalen Struktur des MCM-41-Materials. Die abschließende Behandlung der Materialien bei hoher Temperatur zur Entfernung der Tensid-Moleküle hinterlässt ein hochgeordnetes poröses Silica-Material. Firouzi et al. präsentierten zur Unterstützung des CSA-Mechanismus spektroskopische (¹H- und ²⁹Si-NMR) und strukturelle (Neutronenbeugung) Hinweise für einen Phasenübergang einer mizellären Lösung aus Cetylammmoniumbromid (CTAB) in eine hexagonale lyotropische Phase in Gegenwart von Silikat-Anionen^[32]. Vartuli et al. bestätigten ebenfalls eine Silikat-Anionen induzierte Flüssigkristallphase, die je nach Zusammensetzung zu hexagonalen, kubischen oder lamellare Phasen führte^[33, 34].

Ein detaillierter Mechanismus, der die starken ionischen Wechselwirkungen zwischen den polaren Kopfgruppen der Tenside und den geladenen Oligosilikationen berücksichtigt, wurde von Monnier et al. und Huo et al. vorgestellt und diskutiert^[35-37]. Auch dieser Mechanismus basiert auf einem kooperativer Selbstorganisationsprozess. Wird die Synthese im basischen Medium ausgeführt, so führen Coulombkräfte zwischen den positiv geladenen Ammoniumkationen der Tenside und den Silikat-Anionen schon bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen zur Mizellenbildung. Durch die Assoziation der Silikationen wird die Kondensationsneigung gleichzeitig verstärkt. Die Mizellen, welche oberflächlich mit Silica-Teilchen bedeckt sind, lagern sich zu geometrischen Strukturen zusammen, die aufgrund ihres

zu Beginn noch flexiblen Silica-Gerüsts weiteren Phasenumwandlungen unterliegen. Durch dieses dynamische Zusammenspiel von anorganischen und organischen Spezies können durch bereits geringe Veränderungen in den Synthesebedingungen, wie zum Beispiel Konzentrationszusammensetzungen und Temperatur, unterschiedliche Phasen zugänglich gemacht werden.

Allgemeine Synthese

Die klassische Synthese der M41S-Materialien erfolgte aus Tetraethylorthosilikat (TEOS), Natriumsilikat oder Tetramethylammoniumsilian (TMA) in Gegenwart von Alkyltrimethylammoniumhalogeniden ($C_nTMAHal$, n = Anzahl der C-Atome der Alkylkette, $Hal = Cl, Br$) unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven^[16]. Bei der anschließenden Polykondensation wird Siliziumdioxid gebildet. Das Templat kann durch Extraktion oder durch Kalzinierung entfernt werden. Variationsmöglichkeiten bieten unterschiedliche Reaktionstemperaturen, hydrothermale Nachbehandlungen, welche die Eigenschaften der Materialien verbessern, die Wahl der Tenside und der Silica-Quelle^[38].



Schema A 4: Allgemeines Schema der Selbstorganisationsreaktion für verschiedene Tenside und anorganische Komponenten (S: Tensid, I: anorganische Komponente, X^- : Anion, M^+ : Kation)^[20].

Die Verwendung neutraler Tenside (z. B. Blockcopolymere, $PEO_{20}PPE_{70}PEO_{20} =$ (Polyethylenoxid)₂₀(Polypropylenoxid)₇₀(Polyethylenoxid)₂₀) im Säuren führt zu protonierten

Tensiden, welche über eine zusätzlich eingesetzte Anionenschicht (Chlorid, Bromid, oder Sulfationen) in starke Wechselwirkung mit den protonierten Kieselsäurekationen treten können. Ebenso ist die Verwendung von kationischen Ammoniumsalzen in Anwesenheit von zusätzlichen Anionen als vermittelnde Schicht möglich. Schema A 4 fasst die unterschiedlichen S – I - Kombinationen zusammen (S = Tensid (Surfactant), I = anorganische (inorganic) Vorstufe). Als vermittelter Pfad wird der Einsatz einer zusätzlichen ionischen Schicht bei der Synthese bezeichnet.

Bei der Bildung der unterschiedlichen Mesophasen besitzt, neben Synthesebedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Gegenionen, Co-Solventien und Gelzusammensetzung, das eingesetzte Tensidmolekül großen Einfluss auf die Symmetrie des resultierenden Materials. Der von Huo et al. als erstes beschriebene Packungsparameter g wird oftmals zur vereinfachten Beschreibung von Phasenumwandlungen herangezogen^[24]. Auch zur gezielten Einstellung von gewünschten Mesophasen ist er ein hilfreiches Werkzeug.

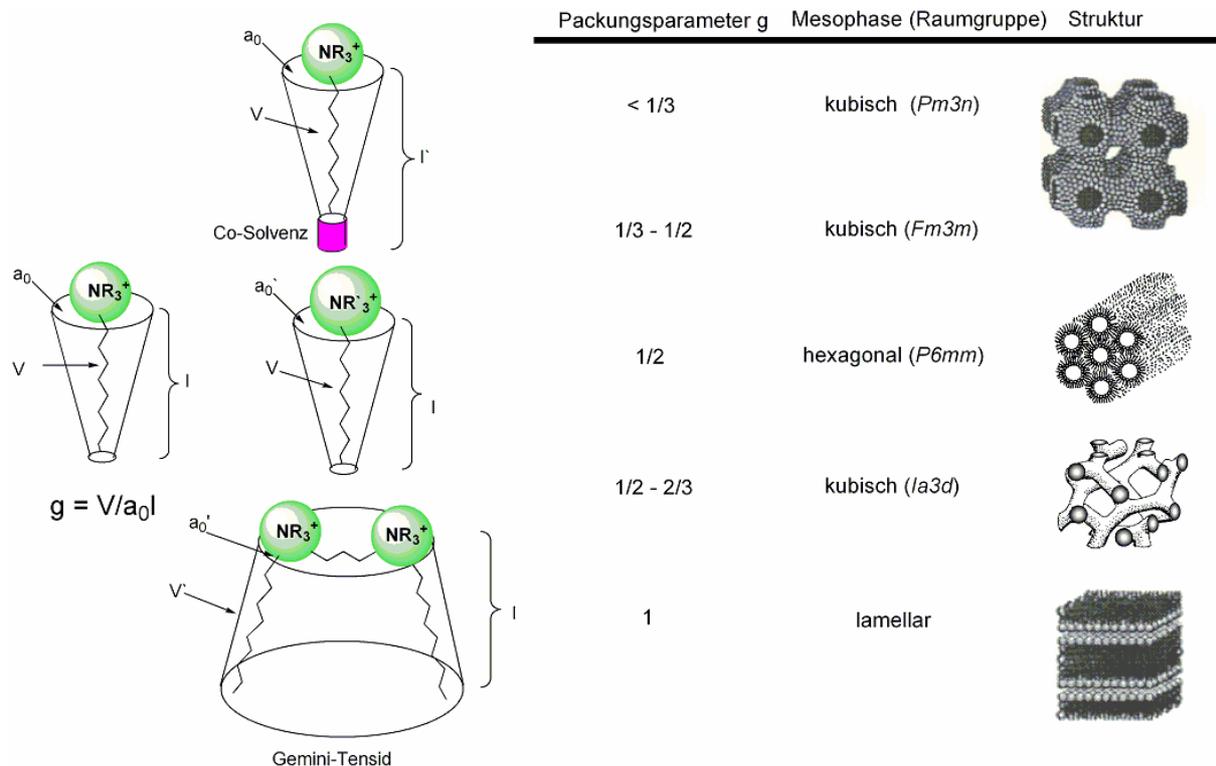


Abbildung A 2: Packungsparameter g , dessen Variationsmöglichkeiten und resultierende Mesophasen.

Der Packungsparameter g ist definiert als $g = V/(a_0l)$. Hierbei ist V das komplette Volumen der Tensidkette inklusive aller als Co-Solventien agierender Moleküle zwischen den Ketten. a_0 ist die effektive Fläche der Kopfgruppe an der Grenzfläche und l bezeichnet die kinetische Länge der Alkylkette. Wird der Packungsparameter verändert, können bei gleichbleibender Tensidkonzentration Phasenumwandlungen auftreten. Beispiele unterschiedlicher Mesophasen und deren zugehöriger Packungsparameter sind in Abbildung A 2 wiedergegeben^[39, 40]. Unter Berücksichtigung von g können früher berichtete Phasenumwandlungen größtenteils erklärt und Materialien mit gewünschten Eigenschaften synthetisiert werden.

Unter Verwendung verschiedener Tenside und damit unter Ausnutzung unterschiedlicher Wechselwirkungen an der Grenzfläche, wurden eine ganze Reihe von mesoporösen Silica-Phasen synthetisiert. Tabelle A 1 zeigt eine Auflistung ausgewählter mesoporöser Materialien.

Tabelle A 1: Übersicht ausgewählter bekannter mesoporöser Silica-Phasen

Bezeichnung	Verwendete Tenside	Wechselwirkungen	Struktur	Ref.
MCM Mobil Composition of Matter	Alkyltrimethylammoniumbromide	Ionisch	MCM-41, hexagonal MCM-48, kubisch MCM-50, lamellar	[15, 16]
SBA Santa Barbara University	Tetraalkylammoniumbromide Blockcopolymer	Ionisch	SBA-1, kubische Käfigstruktur SBA-2, hexagonale Käfigstruktur SBA-15, hexagonal	[35, 41-43]
HMS Hexagonal Mesoporous Silica	Primäre Alkylamine	Dipol-Dipol	HMS-1, gestört hexagonal, wurmartig	[44, 45]
MSU Michigan State University	Polyethylenoxide	Dipol-Dipol	MSU-1, gestört hexagonal, wurmartig	[46, 47]
LMU Ludwig Maximilian University	Alkyltrimethylammoniumbromide	Ionisch	LMU-1, 3-dimensional	[48]
KIT Korea Adv. Inst. of Sci. and Tech.	Alkyltrimethylammoniumchloride + Na ₄ EDTA	Ionisch	KIT-1, 3-dimensional	[49]

1.2 Charakterisierung mesoporöser Materialien

Anorganisch-organische mesoporöse Hybridmaterialien können mit einer Vielfalt an physikochemischen Analytikmethoden untersucht werden ^[1].

Zur Bestimmung der Struktur wird die **Pulver-Röntgendiffraktometrie** verwendet. Eine Fernordnung des Materials ist hierbei Voraussetzung. Das Beugungsmuster verhält sich wie ein Fingerabdruck des Materials und gibt anhand der absoluten Lage der Reflexe Auskunft über die Größe der Elementarzelle und des Porensystems (siehe Abbildung A 3). Theoretische Grundlage hierfür bildet die Bragg'sche Gleichung. Die Art des erhaltenen Beugungsmusters ermöglicht weiterhin die Bestimmung der Mesophase, z. B. kubisch, hexagonal oder lamellar ^[16, 50-56]. Die relative Intensität der Reflexe, welche ein Maß für die Ordnung des System ist, kann durch Anwesenheit und Häufigkeit von zusätzlich streuenden Atomen beeinflusst werden.

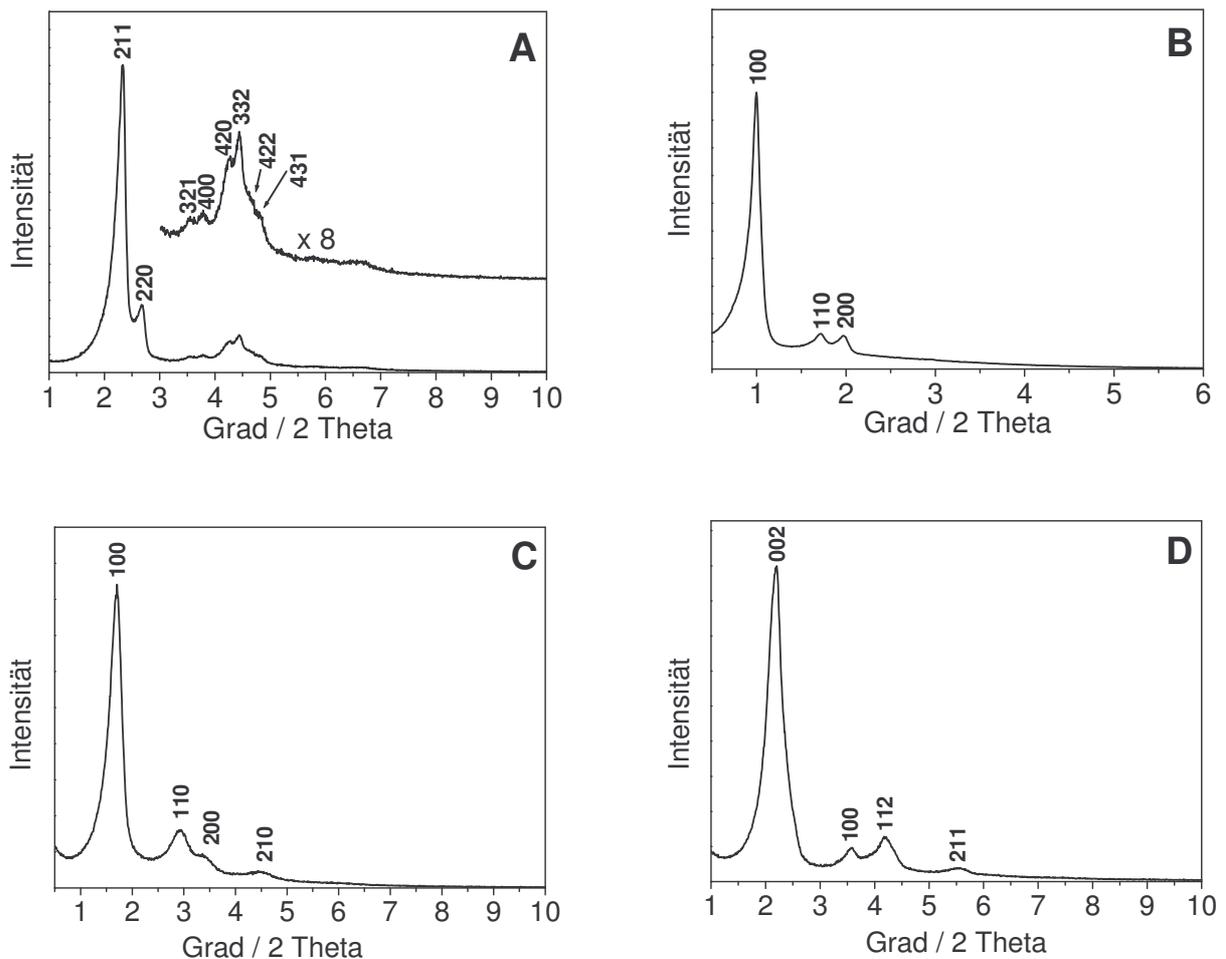


Abbildung A 3: Pulver-Röntgendiffraktogramme: **A:** MCM-48, **B:** SBA-15, **C:** MCM-41, **D:** SBA-2 (eigene Ergebnisse).

Mit Hilfe von **Transmissionselektronenmikroskopie** (TEM), einem bildgebendem Verfahren, kann die Struktur der Materialien visualisiert werden ^[57-66]. So können Aussagen aus der Pulver-Röntgendiffraktometrie verifiziert und Porendurchmesser direkt abgelesen werden (Abbildung A 4). In hochaufgelösten TEM-Aufnahmen können Metallpartikel ab ca. 2 nm Durchmesser innerhalb und ausserhalb der Poren abgebildet werden ^[67].

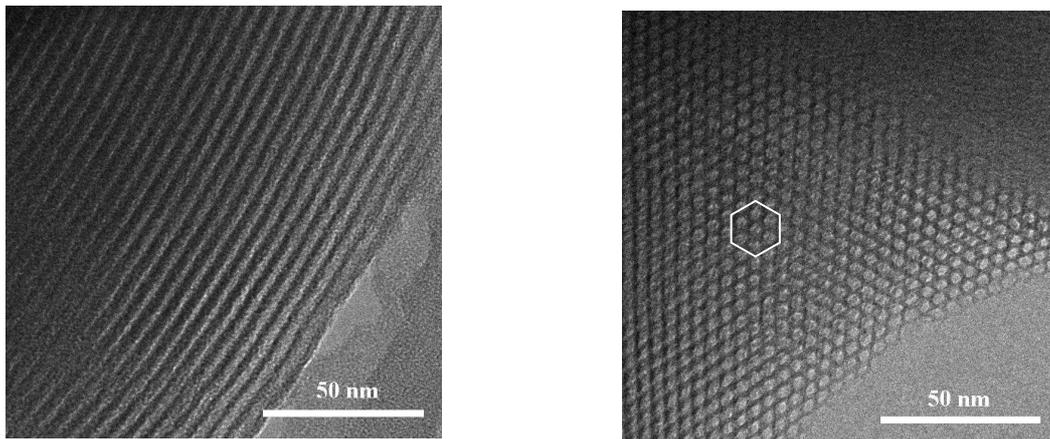


Abbildung A 4: TEM-Aufnahmen von MCM-41 entlang der Poren und senkrecht auf die hexagonalen Porenöffnungen (eigene Ergebnisse).

Stickstoff-Physisorption bei 77.4 K dient als Grundlage zur Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche, des Porenvolumens und der Porendurchmesserverteilung sowie zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften ^[12, 15, 43, 57-59, 61-63, 66, 68-88]. Nach der IUPAC Nomenklatur erfolgt die Klassifizierung der Physisorptionsisothermen hauptsächlich nach sechs Isothermen-Typen die in Abbildung A 5 gezeigt sind ^[89]. Die Unterscheidung der einzelnen Adsorptions-Desorptions-Hysteresen ist in Abbildung A 6 gezeigt. Mesoporöse Materialien zeigen generell eine Isotherme des Typs IV.

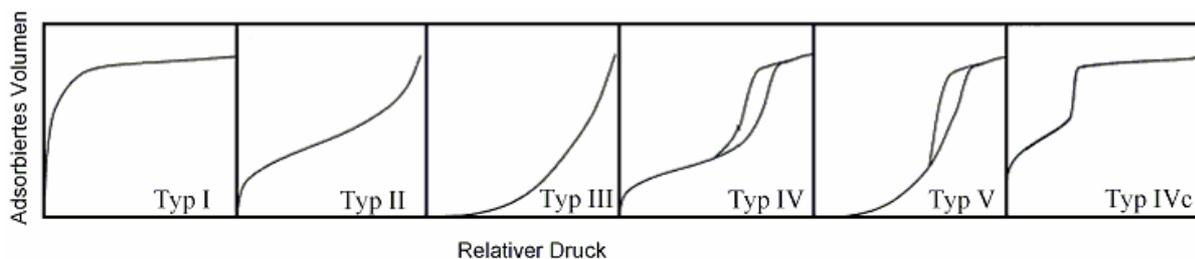


Abbildung A 5: Bezeichnung von Adsorptionsisothermen nach IUPAC.

Unterschiedliche Porositätseigenschaften der Materialien (nicht porös, mikro-, makroporös) ergeben unterschiedliche Isothermentypen. Die Kapillarkondensation in mesoporösen Materialien führt zu einer Hysterese, welche ihrerseits Auskunft über unterschiedliche Porengeometrien (H1: Zylinderporen, H2: Tintenflaschenporen, H3: Schlitzporen, H4: enge Schlitzporen mit Übergang zu Mikroporen) gibt.

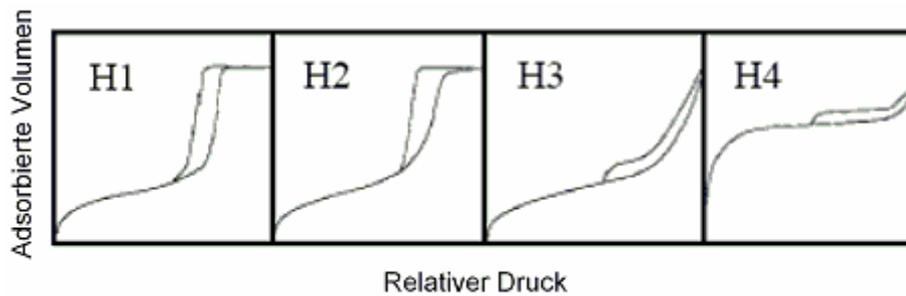


Abbildung A 6: Klassifizierung der Adsorptions-Desorptionshysteresen nach IUPAC.

Findet die Kapillarkondensation in Poren mit mittleren Durchmessern von ca. 2.5 bis 4.0 nm statt, so können Isothermen, die mittels Stickstoffphysisorption gewonnen werden, ohne Hysterese auftreten. Physisorptionsuntersuchungen mit einem MCM-41-Material unter Verwendung unterschiedlicher Adsorbate ergaben, dass das Material mit dem Adsorbat Stickstoff keine Hysterese aufwies, wohl aber mit Sauerstoff und Argon. Die Untersuchungen zeigten, dass die Größe und das Vorhandensein der Hysterese von den Adsorbaten, der Porengröße und der Temperatur abhängen ^[90-94].

Mittels **FT-IR-Spektroskopie** werden u.a. unterschiedlichen Silanolspezies auf der Oberfläche charakterisiert, die durch die Kalzination und Aktivierung der mesoporösen Materialien verändert werden ^[95-98].

Informationen über Quervernetzungsgrad und Funktionalität der eingesetzten Silane können mittels **MAS-NMR-Spektroskopie** (¹H, ¹³C, ²⁹Si) erhalten werden. Da die chemische Verschiebung der unterschiedlichen Siliziumspezies von der Anzahl der direkt benachbarten Sauerstoffatome und der weiteren Vernetzung mit Silizium-Atomen abhängt, ist eine leichte Unterscheidung zwischen verschiedenen Struktureinheiten möglich (z. B. =Si-(OH)₂: δ = -92 ppm; ≡Si-(OH): δ = -101 ppm; Si-(OSi≡)₄: δ = -110 ppm)

Die quantitative Erfassung der Silanolgruppen wird durch eine Oberflächensilylierung und anschließende **elementaranalytischen Bestimmungen** durchgeführt ^[99, 100].

1.3 Funktionalisierung von mesoporösen Materialien

Im Gegensatz zu den Zeolithen werden periodisch mesoporöse Materialien generell nicht als Katalysatoren eingesetzt ^[101]. Jedoch stellen sie mit ihren außergewöhnlichen Eigenschaften attraktive Trägermaterialien dar ^[1, 5, 101]. Die große spezifische Oberfläche erlaubt eine hohe Konzentration aktiver Zentren pro Gramm Material. Zusätzlich wird der Stofftransport der Reaktanden zu den aktiven Stellen durch die relativ großen Poren erleichtert. In Abbildung A 7 sind schematisch die Möglichkeiten zur Einführung unterschiedlichster Funktionalitäten in und auf mesoporösen Materialien dargestellt. Sie sollen im Folgenden kurz erklärt werden.

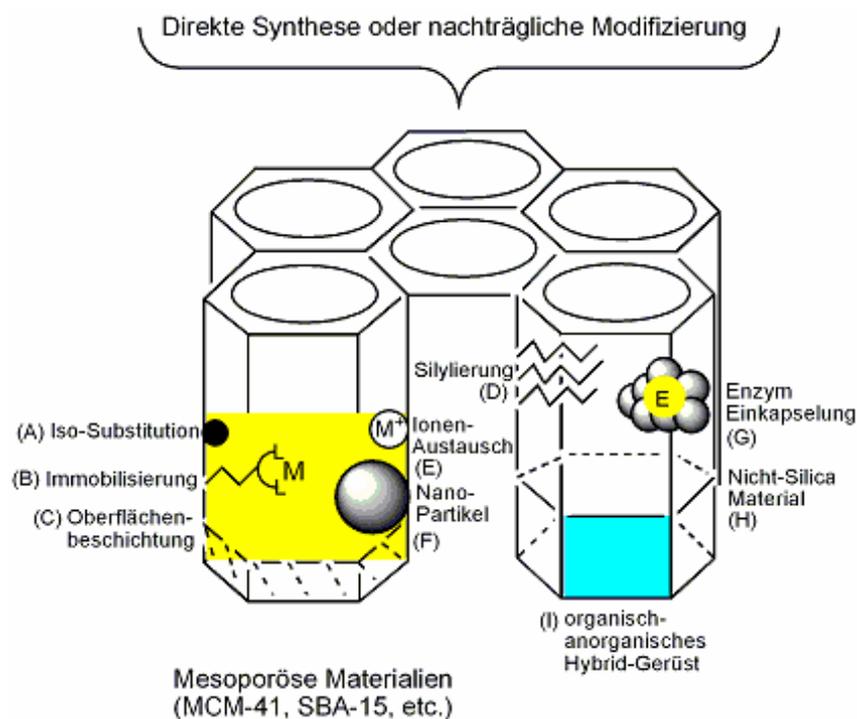


Abbildung A 7: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten zur Funktionalisierung mesoporöser Materialien.

Katalytisch aktive Metalle können während der Synthese als Salzvorstufen zugegeben werden. Nach der Kalzinierung liegen die Metallzentren im Silica-Gerüst und auf der Oberfläche homogen verteilt vor (isomorphe Substitution (A)). Die abweichenden

chemischen Eigenschaften der eingeführten Metalle können nach der Entfernung des Templates zum Kollaps der Struktur oder einer Phasenumwandlung führen^[102, 103]. Eine andere Methode der Einführung von Heterometallen ist die *Incipient Wetness Impregnation*-Technik. Hierbei wird das mesoporöse Material nach der Herstellung, als post-synthetische Behandlung in eine Metallsalzlösung getaucht, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert. Diese Tränktechnik ist mit den unterschiedlichsten Metallen möglich. Sie führt zu einer Oberflächenbeschichtung aus Heterometallen unter Erhalt der gewünschten Eigenschaften des ursprünglichen Materials (C). Durch die Kalzination der Hybridmaterialien kann es zur Migration der Heterometalle in das Silica-Netzwerk oder aus den Poren heraus kommen. In Tabelle A 2 sind beispielhaft Vertreter dieser modifizierten Materialien zusammengefasst.

Tabelle A 2: Übersicht über Heterometall-modifizierte mesoporöse Silica-Materialien

Heteroatom	Vorstufe	Technik	Referenz
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃ , AlCl ₃ , Al(NO ₃) ₃ , Al(OC ₃ H ₇) ₃	Iso-Substitution, Imprägnierung	[104-106]
B	B(OCH ₃) ₃ , Borate	Imprägnierung	[107, 108]
Ga	Ga(NO ₃) ₃	Iso-Substitution	[109]
Sn	SnCl ₄	Iso-Substitution	[110]
Li, Na, K, Rb, Cs	M(OOCCH ₃)	Imprägnierung	[111]
Ti	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ , Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Imprägnierung, Iso-Substitution	[107, 112-114]
Zr	Zr(OC ₃ H ₇) ₄	Iso-Substitution	[112, 115-117]
V	VO(SO ₄), VO(OC ₃ H ₇) ₃	Iso-Substitution	[118, 119]
Nb	Nb ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , Nb(OC ₂ H ₅) ₅ , NbCl ₅	Imprägnierung, Iso-Substitution	[107, 120, 121]
Cr	CrCl ₃ , Cr(NO ₃) ₃	Iso-Substitution	[119, 122]
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Imprägnierung, Iso-Substitution	[123, 124]
W	WO ₃ , (NH ₄) ₂ WO ₄	Iso-Substitution	[125, 126]
Mn	Mn(CH ₃ COO) ₂ , Mn(NO ₃) ₂	Iso-Substitution	[117, 127]
Co	Co(NO ₃), Co(SO ₄)	Iso-Substitution	[119, 122, 128, 129]
Cu	Cu(NO ₃) ₂ , CuSO ₄	Iso-Substitution	[119, 122, 128]
Fe	Fe(NO ₃) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , FeCl ₃	Imprägnierung, Iso-Substitution	[119, 128, 130, 131]
In	InCl ₃	Imprägnierung	[132]
Ni	Ni(NO ₃) ₂ , Ni(CH ₃ COO) ₂ ,	Iso-Substitution	[119, 122, 133, 134]
Gd, La, Ce	Gd(OC ₂ H ₅) ₃ , La(NO ₃) ₃ , Ce(SO ₄) ₂	Imprägnierung, Iso-Substitution	[107, 122, 135]

Zur Generierung von isolierten Reaktionszentren werden oftmals chelatisierende Liganden auf die Oberfläche aufgebracht (B). Mit Hilfe dieser „Linker“ können unterschiedliche Metalle in hoher Dispersion immobilisiert werden^[136-138]. Eine weitere Möglichkeit der Immobilisierung neuer funktioneller Gruppen ist das sog. Grafting (D). Hier werden die Silanolfunktionen ($\equiv\text{Si-OH}$) auf der Oberfläche von aktivierten mesoporösen Materialien als sog. „Ankerstellen“ verwendet und mit den gewünschten Vorstufen zur Reaktion gebracht. Bestehen die Vorstufen aus geeigneten reaktiven Metallverbindungen (in der Regel metallorganische Komplexe), können chemisch gebundene, hochdispers verteilte, isolierte Metallzentren erhalten werden. Weiterhin können durch Oberflächenfunktionalisierung mit Silylierungsreagenzien gewünschte Oberflächeneigenschaften erzielt werden. Die Möglichkeiten dieser Art der Oberflächenchemie werden ausführlicher in Kapitel 0–0 vorgestellt und sind Gegenstand zahlreicher Übersichtsartikel^[139-143].

Eine weitere Immobilisierungsvariante aktiver Zentren auf mesoporösen Materialien wurde mit der Einkapselung von Enzymen verwirklicht (F)^[144-150]. Infolge von Konformationsänderungen und der Herabsetzung der katalytischen Aktivität bei direkter Verknüpfungen der Enzyme an die Trägermaterialien wurden verschiedene Verkapselungstechniken entwickelt. Generell werden die Enzyme von den Tensiden umgeben und nach Zugabe der Silica-Quelle in die Silica-Matrix eingebaut. Das poröse Material entsteht abschließend durch Herauslösen des Templates durch Extraktion. Die so immobilisierten Enzyme weisen im Vergleich zu den herkömmlichen Enzymsystemen höhere Langzeitstabilität, bessere Abtrennbarkeit in Reaktionsprozessen und höhere Aktivitäten auf.

Die synthetischen Möglichkeiten mesoporöse Nicht-Silica-Materialien (I) herzustellen, werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

1.4 Weiche Templat-Methode („Soft-Template Approach“)

Mesoporöse Materialien bestehend aus Übergangsmetallen werden als attraktive Festkörperkatalysatoren, Träger und Gastmaterialien für Nanopartikel angesehen^[151].

Monnier et al. schlug die Möglichkeit vor, dass die Synthesestrategie der mesoporösen Silica-Materialien auf alle anderen Metalloxide übertragbar sei, die ebenso Polyoxoanionen ausbilden und kondensieren^[37]. Huo et al. publizierten 1994 die erfolgreiche Synthese von mesoporösem Wolfram-, Molybdän- und Antimonoxid unter analoger Anwendung des Synthesemodells für mesoporöses Silica^[35, 102]. Von verschiedenen Gruppen wurden lamellare und hexagonale Vanadiumoxid-Phasen synthetisiert^[152-154]. Kurze Zeit später berichteten Janauer et al., dass die lamellare Vanadiumoxid-Phase diskrete Vanadiumoxid-Cluster und keine kontinuierliche Oxidstruktur besitzt^[155].

Als erstes mesoporöses Übergangsmetalloxid wurde hexagonales TiO₂ von Antonelli et al. synthetisiert^[156]. Mesoporöse Oxide von Zirkonium, Niob, Cer, Aluminium, Zinn, Tantal, Wolfram, Hafnium, Nickel, Yttrium und Magnesium folgten^[157-167]. Generell wiesen die mesoporösen Metalloxide eine schlechte thermische Stabilität auf, die auf die unvollständige Kondensation der Porenwände zurückgeführt wurde^[35, 102].

Um die komplizierten Vorgänge während des Selbstorganisationsprozesses besser verstehen und manipulieren zu können, wurde von G. D. Stucky und D. Zhao ein Säure-Basen-Paar-Konzept für die gezielte Synthese von mesoporösen nicht-Silica Materialien vorgestellt^[168, 169]. Entsprechend ihrer Acidität in Lösung werden verschiedene Metall- und Nichtmetallvorstufen eingeteilt. Je größer der Unterschied der Acidität der Vorstufen, desto effektiver werden die Paare gebildet. Zur Einstellung des pH-Wertes werden keine zusätzlichen Säuren oder Basen in der Synthese benötigt. Dieser wird durch geeignete Wahl der eingesetzten Vorstufen eingestellt. Die Synthese wird generell in polaren Lösungsmittel ausgeführt. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber der wässrigen Syntheseführung dar, da viele Metallvorstufen, z. B. Alkoxide, unter wässrigen Bedingungen nicht stabil sind. In einer gewöhnlichen Synthese werden zu einer ethanolischen Lösung mit Blockcopolymer zwei oder drei sorgsam gewählte Vorstufen zugegeben, gerührt und anschließend kalziniert.

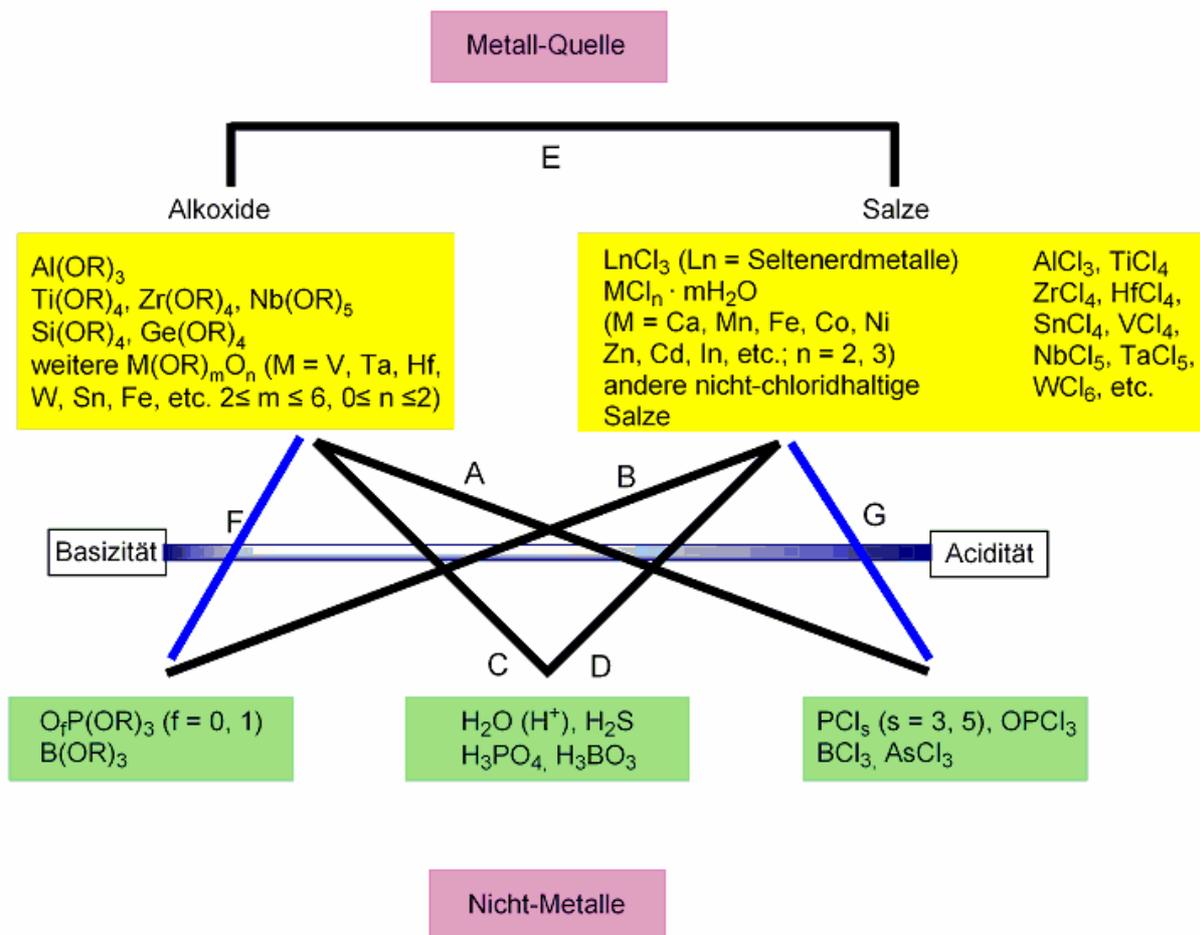


Abbildung A 8: Allgemeines Schema zur Säure-Basen-Paar-Theorie von G. D. Stucky und D. Zhao ^[168].

In Abbildung A 8 ist das allgemeine Konzept dieser neuen Strategie gezeigt. Die Pfade A, B und E sind neue Routen zur Herstellung mesoporöser Materialien in Anlehnung an den nicht-hydrolytischen Sol-Gel-Prozess, mit welchem molekulare homogene Metalloxide hergestellt werden ^[170, 171]. Die Komponenten aus Syntheseweg C sind von der Herstellung mesoporöser Silicas oder Aluminiumphosphate bekannt ^[35, 172, 173]. Pfad D wurde bereits zur Herstellung mesostrukturierter Chalkogenide beschritten ^[174]. Die Kombination der Komponenten die Weg F und G beschreiben, liefert instabile Materialien mit unzureichenden porösen Eigenschaften und kann nicht zur Synthese neuer mesoporöser Materialien verwendet werden ^[168]. In Tabelle A 3 sind einige Beispiele mesoporöser Materialien angegeben, die mit dieser neuen Strategie synthetisiert wurden.

Tabelle A 3: Beispiele für die Variationsmöglichkeiten der Komponenten zur Synthese mesoporöser Materialien ^[168]

Metallvorstufe	Nicht-Metallvorstufe	Beispiel	Baustein
M(OR) _n	PCl _x	TiPO, ZrPO, AlPO	„M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “, „M ^{III} PO ₄ “
MCl _n (mH ₂ O)	O _y P(OR) ₃	TiPO, ZrPO, NbPO, WPO, CePO	„M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “, „M ^V ₃ (PO ₄) ₅ “, „M ^{VI} (PO ₄) ₂ “,
MCl _n (mH ₂ O)	H ₃ PO ₄	AlPO, TiPO, NbPO, VPO	„M ^{III} PO ₄ “, „M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “, „M ^V ₃ (PO ₄) ₅ “
MCl _n (mH ₂ O) + M ^r (OR) _n		VO _x , TiO ₂ , Sn _x TiO _{1-x} O ₂ , ZrW ₂ O ₈	„M ^V O _x “, „M ^{IV} O ₂ “, „M ^{IV} _x M ^{IV} _{1-x} O ₂ “, „M ^{IV} M ^{VI} ₂ O ₈ “
M(OR) _n + MCl _m	H ₃ PO ₄	TiPO, AlPO	„M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “, „M ^{III} PO ₄ “
M(OR) _n + MCl _m	PCl _x + O _y P(OR) ₃	TiPO, ZrPO	„M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “
MCl _n (mH ₂ O)	H ₃ PO ₄ + O _y P(OR) ₃	TiPO, InPO, CaPO, ZnPO, CePO	„M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “, „M ^{III} PO ₄ “, „M ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ “
M(OR) _n	PCl _x + H ₃ PO ₄	TiPO	„M ^{IV} ₃ (PO ₄) ₄ “

Mit dieser Strategie gelang die Synthese von geordneten, großporigen, homogenen und stabilen Metallphosphaten. Die Materialien wiesen sich besonders durch ihre hohe thermische Stabilität aus, die in früheren Synthesen nicht erreicht wurde. Mesoporöses AlPO („AlPO₄“) und ZrPO („Zr₃(PO₄)₄“) behielten ihre geordnete Struktur bis 700 °C bei.

Das Synthesekonzept konnte erfolgreich auf Metallborate, Metalloxide und gemischte Metalloxide ausgeweitet werden ^[168].

1.5 Harte Templat-Methode („Nanocasting Strategy“)

Nanocasting ist eine Erweiterung des Templat-Konzepts für die Herstellung von mesoporösen Materialien ^[175-179]. Anstelle von Tensiden werden hochgeordnete silikatische mesoporöse Materialien als Template verwendet. Diese Template werden mit entsprechenden Vorstufen „aufgefüllt“. Als Vorstufen können Metallchloride, -nitrate, -acetate, oder -citrate sowie metallorganische Komplexe verwendet werden. Die Einlagerung der Vorstufen in das mesoporöse silikatische Wirtsmaterial kann mittels Sorption, Phasenumwandlung,

Ionenaustausch oder Oberflächenreaktionen erfolgen. Durch die anschließende thermische Zersetzung werden Nanopartikel erhalten, welche sich zu größeren Agglomeraten verbinden und kristallisieren, während die entstehenden Nebenprodukte gasförmig die Poren verlassen. Bei ausreichender Beladung formen die Nanokristalle kontinuierliche Netzwerke und nehmen die Negativ-Gestalt der Silica-Matrix an. Die Auflösung der Silica-Matrix hinterlässt Nanoröhren und Nanodrähte als vollständige Kopie der Mesostruktur des Ausgangs-Silica. Da die Entfernung des silikatischen Templats generell mit NaOH oder HF durchgeführt wird, ist eine ausreichende Stabilität des Replika-Materials gegenüber diesen Medien überaus wichtig.

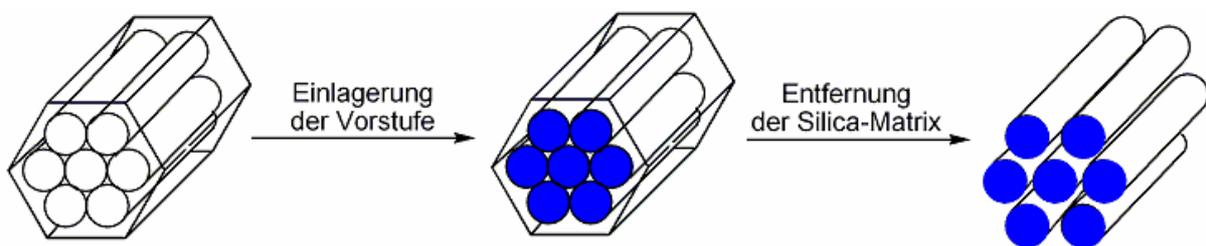


Abbildung A 9: Schematisches Vorgehen beim Nanocasting.

Mit der Replika-Methode können gezielt die strukturellen Eigenschaften (z. B. Porendurchmesser, Topologie) der resultierenden Materialien eingestellt werden. Die Porendurchmesser befinden sich im Größenbereich von zwei bis zehn Nanometer und werden über die Dicke der Porenwand der Silica-Matrix gesteuert. Die Topologie der Nanodrähte und -röhren kann durch die Wahl der Silica-Matrix von eindimensional (z. B. SBA-15) bis dreidimensional bikontinuierlich (MCM-48) gewählt werden. Da mesoporöse silikatische Materialien eine hohe thermische Stabilität besitzen, stehen verschiedene Möglichkeiten bei der Überführung der Vorstufen in die Nanokristalle zur Verfügung.

Die vollständige Beladung des Templats mit der entsprechenden Vorstufe ist der wichtigste Schritt in diesem Prozess. Während der Imprägnierung werden die Vorstufen aber oft, wegen der nur geringen Wechselwirkungen mit dem Silica-Templat, an der äußeren Oberfläche adsorbiert. Zusätzlich kann es durch blockierte Poreneingänge zu nicht vollständig gefüllten Templaten kommen, wodurch keine geordneten Replika-Materialien erhalten werden^[180]. Eine hohe Silanolgruppensdichte auf der Oberfläche der Templat-Materialien wirkt sich günstig für eine vollständige Beladung aus. Die Silanolgruppen bewirken durch

Wasserstoffbrückenbindungen und zusätzlicher Koordination an Metallzentren stärkere Wechselwirkungen der Vorstufen mit dem Templat und führen so zu vollständig gefüllten Poren. Die Entfernung der Tensid-Mizellen aus dem „as-synthesized“ mesoporösen Silica-Material mit Hilfe von Mikrowellen führt zu hohen Silanolgruppendichten auf dem Material^[181]. Die so hergestellten Silica-Matrizen ermöglichen den Zugang zu hochgeordneten mesoporösen Kohlenstoff-, Metalloxid- und Metallsulfid-Replika^[182-185].

Ein weiterer Weg zur Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen dem Templat und den Vorstufen ist eine Oberflächenmodifizierung der Silica-Matrix. He et al. gelang durch die Verwendung von aminofunktionalisierten SBA-15 die erfolgreiche Synthese von mesostrukturiertem V₂O₅, Cr₂O₃, Fe₂O₃ und WO₃^[186-189].

Beim sog. einstufigen Nanocasting („One-step nanocasting“) befindet sich die Metallvorstufe in der Tensid-Mizelle mit der das mesoporöse Silica-Material aufgebaut wird^[190, 191]. Während der Kalzinierung wird das Tensid entfernt und gleichzeitig bildet sich das Metallnetzwerk. Diese Methode scheint aber nur für niedrigschmelzende Metalloxide wie zum Beispiel In₂O₃ anwendbar^[190, 192].

Das erste Replika-Material wurde 1999 von Ryoo et al. publiziert^[193]. Es war der erste Vertreter einer ganzen Reihe von strukturierten Kohlenstoffmaterialien, die unter dem Namen CMK (Carbon Mesostructures from Korea) bekannt sind. In Tabelle A 4 sind die einzelnen Vertreter aufgeführt, ihre Vorstufen und Symmetrien. Für die Synthese von CMK-1 wurde ein MCM-48-Templat mit Saccherose imprägniert und bei 900 °C karbonisiert. Die anschließende Auflösung der Silica-Matrix mit HF hinterließ ein geordnetes Array von amorphen Kohlenstoffdrähten^[194].

Tabelle A 4: Mesoporöse Kohlenstoff-Materialien CMK-1 bis CMK-5

Templat	Bezeichnung	Vorstufe	Raumgruppe	Referenz
MCM-48	CMK-1	Saccherose	<i>I</i> 4 ₁ 32	[193]
SBA-1	CMK-2	Saccherose	unbekannt	[194]
SBA-15	CMK-3	Saccherose	<i>P</i> 6mm	[195]
MCM-48	CMK-4	Acetylen	<i>I</i> a3d	[196]
KIT-6	CMK-4	Saccherose	<i>I</i> a3d	[197, 198]
SBA-15	CMK-5	Furfurylalkohol	<i>P</i> 6mm	[199, 200]

Mit einer einfachen Imprägnierungstechnik wurden Nanodrähte von Silber, Gold, Platin und Kupfer hergestellt ^[201-204]. Hierbei wird zum Beispiel H_2PtCl_6 als Platinvorstufe in Aceton gelöst und durch langes Rühren in die Poren des Templats imprägniert ^[205]. Nach der Entfernung des Lösungsmittels (Abdampfen) und H_2 -Reduktion kann das mesostrukturierte Metall nach Entfernung der Silica-Matrix erhalten werden.

Als alternative Methode eignen sich auch organometallische Verbindungen als Vorstufen. Der Einsatz von Osmiumcarbonyl $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ lieferte geordnete Osmium-Nanostrukturen ^[206].

Die Nanocasting-Methode ist nicht nur auf Metalle beschränkt. Stucky et al. erhielten mit Hilfe von Ge_2H_6 Germaniumdrähte und durch Gasabscheidung von Si_2H_6 Siliziumdrähte ^[207, 208]. Galliumnitriddrähte mit einem mittleren Durchmesser von 6 bis 7.5 nm konnten über einen Methylgruppen-funktionalisierten SBA-15 hergestellt werden ^[209].

Für die Herstellung von Metalloxiden eignet sich ebenfalls die mikrowellenunterstützte Synthese. Die Metallsalze werden in alkoholischer Lösung gelöst und durch Imprägnierung in den Poren abgeschieden. Nach der Kalzination an Luft und der Entfernung der Silica-Matrix können geordnete Nanodrähte von Cr_2O_3 , Mn_xO_y , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO, WO_3 , CeO_2 und In_2O_3 ^[183, 184] erhalten werden. Stickstoffphysisorptionsmessungen zeigten, dass die mesoporösen Metalloxide spezifische BET-Oberflächen von $50\text{--}140\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Porenvolumina von $0.20\text{--}0.45\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und Porendurchmesser von 3–7 nm aufweisen. Durch Verwendung unterschiedlicher Template können die Mesostrukturen der Replika von hexagonalen (SBA-15) zu 3-D bikontinuierlichen (FDU-5 oder KIT-6) und sogar kugelförmigen (SBA-16) Anordnungen eingestellt werden ^[175].

Verwendung der mesoporösen Metalloxide als Trägermaterialien

Mesoporöse Metalloxide stellen eine neue Klasse der Trägermaterialien dar. Sie besitzen neben großen spezifischen Oberflächen, einstellbaren Porentopologien und guter thermischer Stabilität auch ihre chemischen Charakteristika. Mesoporöses CeO_2 kann nicht nur als Trägermaterial sondern gleichzeitig aufgrund seiner Redox Eigenschaften als Sauerstoffspeicher genutzt werden. Eine neue Generation von Katalysatorsystemen bestehend aus Edelmetall-Nanopartikeln auf mesoporösen Ceroxid wird zur Zeit untersucht ^[210-214]. Corma et al. testeten einen neuen Oxidationskatalysator basierend auf Goldnanopartikeln und

mesoporösen Ceroxid für die aerobe Oxidation von Aldehyden in der Flüssigphase ^[214]. Das neue Katalysatorsystem wurde mit einem Katalysator verglichen, der Goldpartikel in der gleichen Größenordnung aufwies und auf herkömmlichem Ceroxid geträgert war. Die höhere Aktivität des Katalysatorsystems auf mesoporösem Ceroxid wurde auf unterschiedlich aktive Sauerstoffspezies auf der Oberfläche zurückgeführt ^[215-217]. Weitere Vergleiche mit goldhaltigen Eisen- und Titanoxiden sowie löslichen Cobalt- ($\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Nickel- ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Mangan-Katalysatoren ($\text{Mn}(\text{acac})_2$) ergaben, dass das neue Katalysatorsystem das aktivste und selektivste System auch bei niedrigen Temperaturen darstellte.

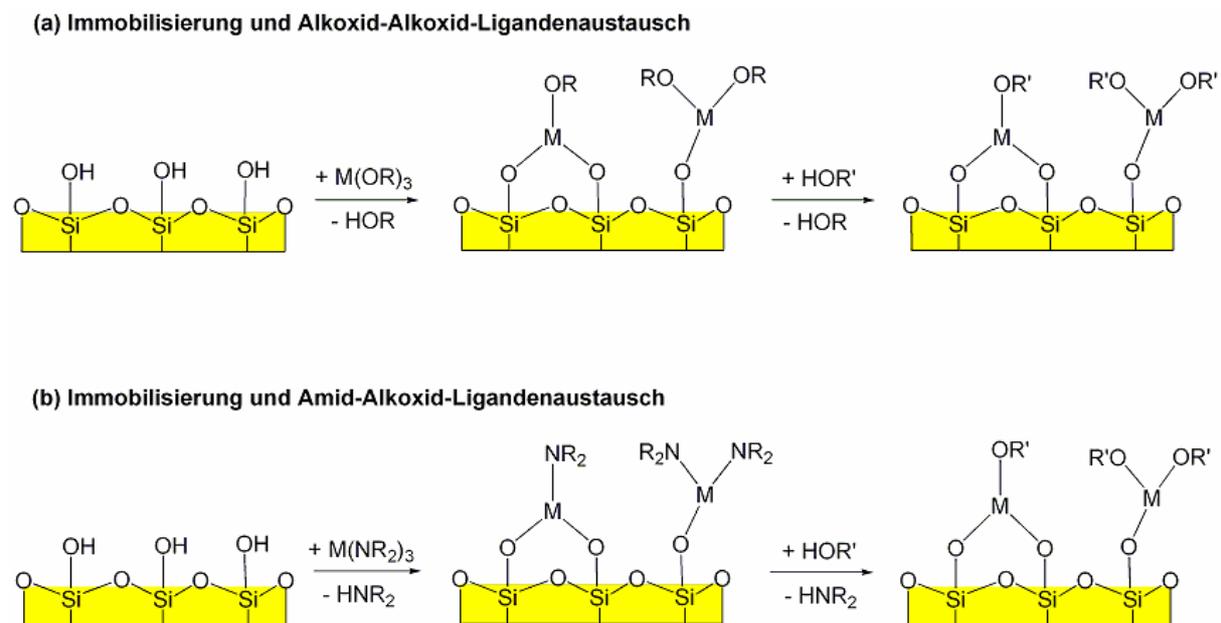
Weitere Beispiele dieser geträgerten Katalysatorsysteme sind in Tabelle A 5 aufgeführt. Die Kombination von katalytisch aktiven Metallzentren auf katalytisch aktivem nanostrukturiertem Trägermaterial scheint sie herkömmlich präparierten Systemen hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität überlegen zu machen ^[168, 210-214, 218].

Tabelle A 5: Beispiele für mesoporöse nicht Silica-Materialien mit abgeschiedenen Nanopartikeln (ohne Berücksichtigung der Aufbringungstechnik der Nanopartikel)

Katalysator	Funktion	Referenz
Pt@Al ₂ O ₃	Modell	[219]
Ni@Al ₂ O ₃	β-Pinen Hydrierung	[220]
Fe@C	Methanol-Zersetzung	[221]
Pd@Ce _{0.6} Zr _{0.4}	Methanol-Zersetzung	[213]
Pd@CeO ₂	Methanol-Zersetzung	[222]
Au@CeO ₂	Oxidation von Aldehyden	[214]
Pd@CeO ₂	NO-Reduktion	[223]
CuO@CeO ₂	CO-Oxidation	[224]
Ni@Mg	β-Pinen Hydrierung	[220]
Pt@Ta ₂ O ₅	Modell	[219]
Ru@TiO ₂	Oxidation von Alkoholen	[225]
Ru@TiO ₂	Partielle Methan-Oxidation	[226]
Fe@TiO ₂	Oxidation von Cyclohexan	[227]
Au@TiO ₂	CO-Oxidation	[228]
Au@Y ₂ O ₃	CO-Oxidation	[163]

1.6 Oberflächenorganometallchemie auf Silica

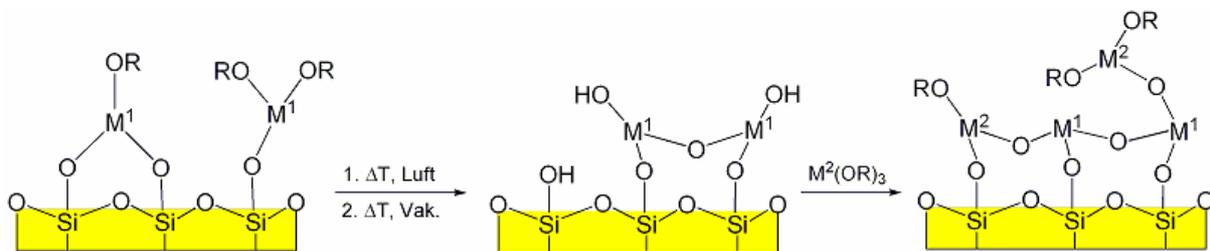
Das Prinzip der Oberflächenorganometallchemie (*surface organometallic chemistry, SOMC*) basiert auf der Reaktion einer wohl definierten, oftmals strukturell charakterisierten organometallischen Vorstufe (urspr. für Metallalkyle, später übertragen auf pseudoorganometallverbindungen wie Metall-Amide und -Alkoxide) mit reaktiven Gruppen des Trägermaterials (z. B. $\equiv\text{Si-OH}$)^[229-239]. Durch die Reaktion wird die metallorganische Vorstufe unter Freisetzung eines oder mehrerer (protonierter) Liganden kovalent an das Trägermaterial gebunden. Die Oberfläche des Trägermaterials kann somit als rigider Ligand gemäß der klassischen Koordinationschemie angesehen werden und erlaubt die Bestimmung von Oxidationszustand und Elektronenkonfiguration der immobilisierten Metallspezies^[240, 241]. Es können wichtige Aussagen über die Reaktivitäten von aktiven Zentren in katalytischen Anwendungen getroffen werden^[241].



Schema A 5: Immobilisierung dreiwertiger metallorganischer Vorstufen auf Silica und anschließender Ligandenaustausch: (a) Alkoxid→Alkoxid, (b) Amid→Alkoxid.

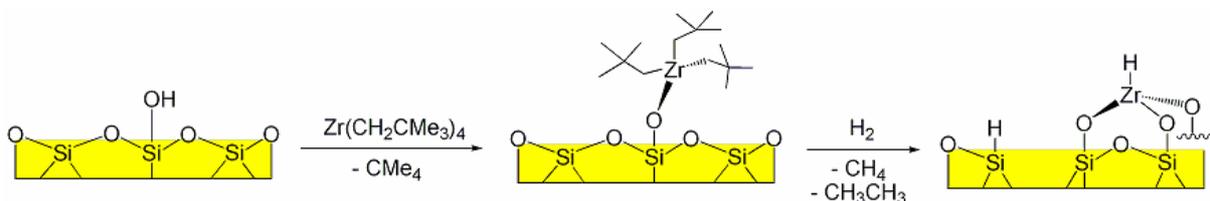
Die „lokale“ Metallumgebung kann nach der Immobilisierung der Metallvorstufe durch geeignete Ligandenaustauschreaktionen nachträglich maßgeschneidert und in die jeweils gewünschte Oberflächenspezies überführt werden (Schema A 5). Voraussetzung für eine erfolgreiche SOMC ist eine gute Löslichkeit der organometallischen Komplex-Vorstufen in

apolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Hexan oder Toluol. Oberflächenmetallalkoxide ($\equiv\text{Si-O})_x\text{M}(\text{OR})_y$) können durch Temperaturbehandlung an Luft einfach in Metalloxidschichten überführt werden, wobei neuartige $[\text{M-O-M}]$ - und $[\text{M-OH}]$ -Spezies entstehen^[142, 242]. Letztere können erneut eine Reaktion mit metallorganischen Vorstufen eingehen, so dass durch das in Schema A 6 beschriebene Verfahren, welches beliebig oft angewendet werden kann, definierte Metalloxidschichten auf inerten Silica-Trägermaterialien aufgebracht werden können^[243, 244]. Entsprechend einer geringfügig modifizierten Synthesestrategie gelang M. Widenmeyer beispielsweise die Darstellung eines bimetallisch Ge/Ti-modifizierten MCM-48-Materials für die Epoxidierung von Cyclohexen^[245].



Schema A 6: Konsekutives Aufbringen metalloxidischer Schichten auf Silica.

Als Beispiel für die Generierung einer extrem reaktiven Spezies nach der Immobilisierung der metallorganischen Vorstufe sei die von J. M. Basset publizierte tripodale Zirkonium(IV)hydrid-Oberflächenspezies ($\equiv\text{Si-O})_3\text{ZrH}$ genannt (Schema A 7)^[246-251]. Sie wird als die erste vollständig charakterisierte Oberflächenspezies beschrieben und erwies sich als aktiver Katalysator in der Depolymerisation von Polyolefinen^[252].

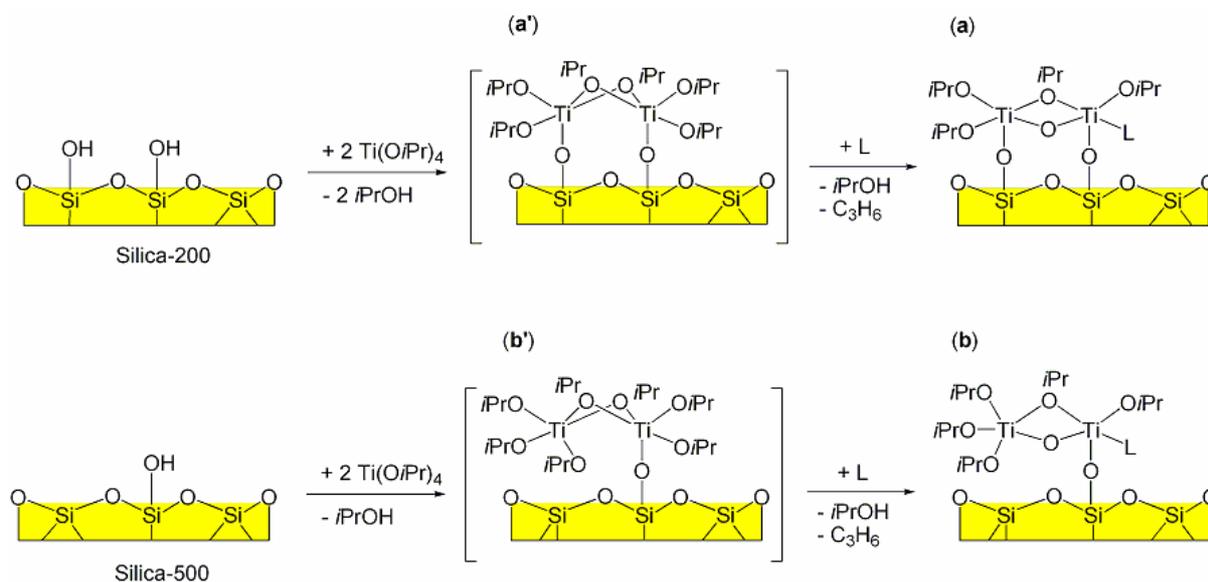


Schema A 7: Immobilisierung von Tetra-n-butylzirkonium(IV) und anschließende Oberflächenderivatisierung^[251].

Tetraneopentylzirkonium(IV) wurde mittels Sublimation auf dehydroxyliertes Silica (Aerosil-200, Aktivierung bei 500 °C) aufgebracht, wobei unter Eliminierung von Neopentan CMe_4 die entsprechende Alkylzirkonium(IV)-Oberflächenspezies gebildet wurde. Ein monopodaler Bindungsmodus konnte durch die Charakterisierung der Oberflächenspezies mittels Festkörper-NMR- und EXAFS-Spektroskopie sowie der qualitativen und quantitativen Bestimmung der entstehenden Gase bestätigt werden. Hydrogenolyse mittels Wasserstoff führte bei 150 °C zur Abspaltung und zum Abbau der verbleibenden Liganden unter Eliminierung von Methan und Ethan. Es resultierte eine tripodale Zirkonium(IV)hydrid-Oberflächenspezies, deren Bildung durch ein intermediäres monopodal koordiniertes ($\equiv\text{Si-O}$)- ZrH_3 -Fragment erklärt wird. Wie theoretische Berechnungen gezeigt haben, ist letztere in der Lage gespannte Siloxanbrücken des Trägermaterials aufzubrechen. Die Reaktion schreitet bis zur zweifelsfrei charakterisierten tripodalen Zirkonium(IV)-Monohydridspezies ($\equiv\text{Si-O}$) $_3\text{ZrH}$ voran.

Der Einfluss der Silanolgruppenverteilung auf den Verlauf der Oberflächenreaktion soll im nächsten Beispiel gezeigt werden. Nichtporöse Silica-Materialien (Aerosil 200) wurden bei Temperaturen von 200 bzw. 500 °C aktiviert, so dass SiOH-Populationen von 0.86 (Silica-200) bzw. 0.40 mmol/g (Silica-500) resultierten. Beide Materialien wurden im folgenden in einem geschlossenen Reaktor mit überschüssigem Titan(IV)isopropoxid $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ zur Reaktion gebracht, wobei innerhalb einer Stunde die irreversible Chemisorption der Titanvorstufe beobachtet werden konnte (siehe Schema A 8) ^[253]. Unabhängig von der Art der Vorbehandlung der Trägermaterialien konnten 2-Propanol und Propen als flüchtige Nebenprodukte der Immobilisierungsreaktion mittels Gaschromatographie in jeweils identischen molaren Verhältnissen von 2:1 detektiert werden. In Kombination mit den mittels der elementaranalytischen Titanbestimmung berechneten Ti/Si-OH-Verhältnissen wurden die in Schema A 8 gezeigten Oberflächenspezies (a) und (b) postuliert. Die Bildung der dimeren Oberflächenspezies wird durch die primäre Reaktion des Titan(IV)isopropoxids mit einer Si-OH-Funktion des Materials erklärt. Durch die gesteigerte Lewis-Acidität des initialen $\equiv\text{SiOTi}(\text{OiPr})_3$ -Fragments wird die Koordination von weiterem $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ begünstigt. Durch die höhere Silanolgruppendichte auf Silica-200 kann durch die Weiterreaktion mit einer benachbarten Si-OH-Einheit eine bipodal gebundene Oberflächenspezies gebildet werden (a'). Diese Weiterreaktion ist durch die isolierten Silanole auf Silica-500 nicht möglich (b'), so dass das analytisch ermittelte Ti/Si-OH-Verhältnis von 2:1 erklärt werden kann. Die

Eliminierung von Isopropanol und Propen wird durch den koordinativen Angriff der Silica-Matrix erklärt ^[253].

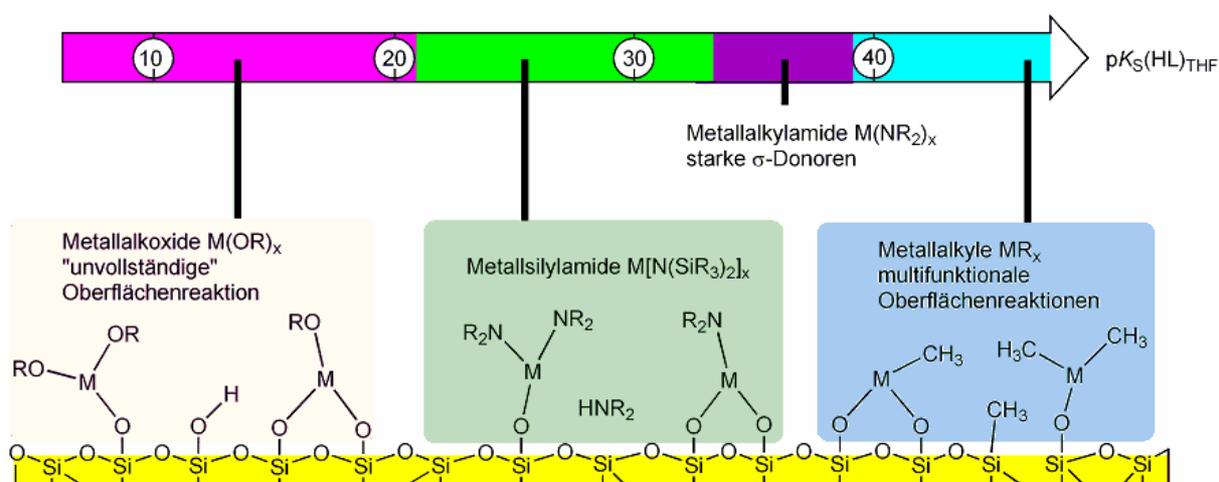


Schema A 8: Oberflächenchemie von Titanalkoxid $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ mit unterschiedlich aktiviertem Silica-Material ($L = \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$).

Dies war die erste einstufige Immobilisierungsreaktion, bei der ein Metall/SiOH-Verhältnis von größer eins erhalten wurde. Trotz des Einsatzes eines mononuklearen Prekursors wurde scheinbar eine dimere Spezies gebildet. Wird eine Immobilisierungsreaktion mit einem Prekursor, der eine Nuklearität >1 besitzt, durchgeführt, und kann von einem Erhalt der Koordination ausgegangen werden, ist ein Metall/SiOH-Verhältnis von >1 ebenfalls denkbar ^[254].

Für die SOMC eignen sich neben klassischen Organometallverbindungen wie Alkyl-, Cyclopentadienyl- und Carbonyl-Derivaten, auch *pseudo*-organometallische Verbindungen (z. B. Amide, Alkoxide). Um in der SOMC eingesetzt werden zu können, müssen die gewünschten Verbindungen eine geeignete Basizität der Liganden L ($pK_s \text{ HL} > pK_s \text{ SiOH}$) aufweisen ^[255]. Seltenerdmetallalkoxide stellen kostengünstige und synthetisch leicht zugängliche Vorstufen dar. Nachteilig in ihrer Verwendung ist die oftmals unvollständige Reaktion mit den Oberflächensilanolgruppen unter gleichzeitiger Freisetzung donorfähiger Alkohole, die an die Metallzentren koordinieren können ^[256, 257]. Andererseits verläuft die Reaktion der Oberflächensilanolgruppen mit Alkylkomplexen durch deren vergleichsweise

hohe Reaktivität nicht nur vollständig, sondern führt gleichzeitig zu teilweiser Alkylierung gespannter Siloxanbrücken des Silica-Gerüsts. Es entsteht eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies, welche nur schwer charakterisiert werden können. Die „goldene Mitte“ stellen Metallsilylamide dar, die basierend auf dem pK_s -Reaktivitätskriterium zwischen den Alkoxid- und den Alkylkomplexen liegen (Schema A 9). Die während der Oberflächenreaktion gebildeten Silylamine weisen zudem nur geringe Donorfähigkeiten bezüglich der Seltenerdmetallspezies auf.



Schema A 9: Der pK_s -Wert der protonierten Liganden als Reaktivitätskriterium.

1.7 Oberflächenorganometallchemie auf periodisch mesoporösem Silica (pMS)

Periodisch mesoporöses Silica zeigt ausgezeichnete Eigenschaften als Ausgangsmaterial für Oberflächenmodifizierungen. Das Silica-Gerüst kann als inert beim Einsatz als Katalysatorträger angesehen werden. Die Optimierung der Synthesestrategien in den letzten Jahren eröffnet den Zugang zu hochgeordneten porösen Systemen mit einstellbaren Porendurchmessern und Morphologien^[1, 258-261]. Die Oberflächenpopulation der Silanolgruppen kann durch entsprechende Aktivierungsbedingungen gezielt manipuliert werden^[262-264]. Dies kann auch unmittelbar vor der Immobilisierung durch vorgeschaltete Funktionalisierungsreaktionen (z. B. Silylierung, Alkylierung) verwirklicht werden^[265-267]. Die Silanolgruppenverteilung sowie die chemische Umgebung der Oberflächen-SiOH-

Funktionalitäten ermöglichen die Kontrolle der Position (äußere/innere Oberfläche) und der Dichte der zu immobilisierenden Oberflächenorganometallspezies ^[268, 269].

1.8 Charakterisierungsmethoden der Oberflächenorganometallchemie

Für die Oberflächenorganometallchemie können Analytikmethoden, die routinemäßig für die Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, nur begrenzt zur Charakterisierung des Trägermaterials und der immobilisierten Spezies eingesetzt werden. Die mesoporösen Materialien können vor der Modifizierung mit Hilfe von Pulver-Röntgendiffraktometrie auf ihre Morphologie und mittels der Stickstoffphysisorption auf ihre Porosität hin untersucht werden. Die metallorganischen Vorstufen können durch Elementaranalyse, FT-IR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Der Verlauf der Immobilisierungsreaktion kann vielfach in situ mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt werden ^[241, 270, 271]. Festkörper MAS-NMR Spektroskopie bietet die Möglichkeit homogene Oberflächenspezies spektroskopisch zu charakterisieren. Besitzt die immobilisierte Verbindung IR-aktive Schwingungen, so können diese auch im IR-Spektrum des Materials detektiert werden. Die CHN-Elementaranalyse kann andererseits nur in gewissen Grenzen Aufschluss über die Ligandensituation auf der Oberfläche geben. In Kombination mit dem Metallgehalt sowie mit der Silanolgruppendichte können Bindungsmodi der Oberflächenspezies vorgeschlagen werden. Die Stickstoffphysisorptionsdaten der Hybridmaterialien weisen generell eine verringerte Porosität auf. Nimmt das Porenvolumen und der Porendurchmesser durch die Immobilisierungsreaktion ab, so wird auf eine erfolgreiche *Grafting*-Reaktion an der inneren Oberfläche (Poren) geschlossen. Informationen über die Art und die Anzahl der benachbarten Atome kann mittels EXAFS- und XANES-Spektroskopie erhalten werden. ESR-Spektroskopie, die in einigen Fällen angewendet werden kann, bietet die Möglichkeit Informationen über den Oxidationszustand und die Geometrie der Oberflächenspezies zu erhalten. Zur weiteren Charakterisierung können Vergleichsreaktionen der eingesetzten metallorganischen Komplexe mit Modellverbindungen (z. B. Silanole, Silsesquioxane, Calixarene) durchgeführt werden ^[241, 272]. NMR-Experimente in Lösung, FT-IR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse können somit zur indirekten Strukturaufklärung der Oberflächenspezies beitragen.

1.9 Zielsetzung

Die Synthese hochwertiger und stabiler mesoporöser Silica-Materialien stellt auch noch 15 Jahre nach ihrer Entdeckung eine große Herausforderung dar. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung hydrothermal stabiler Materialien mit einstellbaren Porositätseigenschaften. Studien zur Oberflächenmodifizierung mit ausgewählten Seltenerdmetall-Alkoxid-Komplexen sowie die Herstellung und Untersuchungen von trimetallischen Hybridmaterialien sollen die Eignung dieser semikristallinen Silica-Materialien als Trägermaterial unter Beweis stellen.

Es sollen folgende Arbeitsfelder bearbeitet werden:

- ◇ Synthese und Charakterisierung hydrothermal stabiler MCM-48- und SBA-15-Materialien.
- ◇ Synthese und Charakterisierung von dreiwertigen Cer- und Lanthan-Alkoxiden mit unterschiedlichen Nuklearitäten und deren Immobilisierung auf MCM-41.
- ◇ Detaillierte Charakterisierung der Cer- und Lanthan-Hybridmaterialien.
- ◇ Synthese ausgewählter Lanthansiloxid-Komplexe zur Modellierung der Bindungssituationen auf den silikatischen Oberflächen (Aufschluss über Bindungsmodus und chemische Umgebung der Oberflächenspezies).
- ◇ Herstellung und Charakterisierung trimetallischer Hybridmaterialien mit Cer, Barium und Platin als Metallkomponenten und SBA-15 bzw. MCM-41 als Trägermaterial.

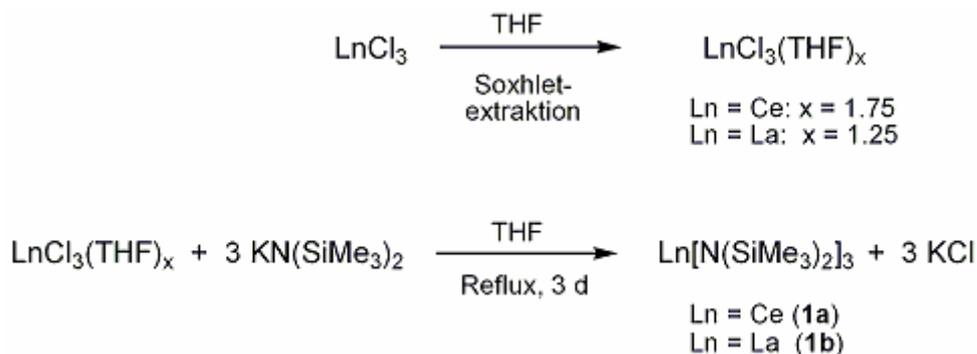
Organometallische Vorstufen

2

2 Organometallische Vorstufen

2.1 Lanthanoid(III)-Bis(trimethylsilyl)amide

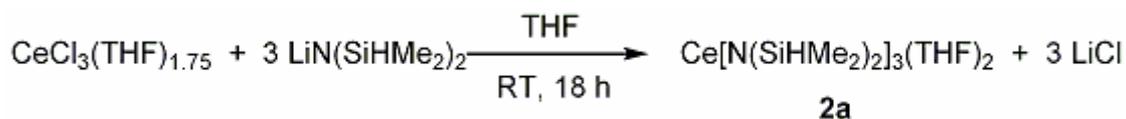
Ausgehend von den mit THF aktivierten Lanthanoidmetall(III)-Chloriden werden die Lanthanoidmetall(III)-Bis(trimethylsilyl)amide **1a**, **1b** entsprechend einer salzmetathetischen Syntheseroute hergestellt (bis(trimethylsilyl)amid) = btsa). Dazu wurden die jeweiligen Lanthanoidmetall(III)-Chloride gemäß Schema B 1 in THF mit einem geringfügigen Unterschuss an $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ nach modifizierter Literaturvorschrift zur Reaktion gebracht^[1]. Extraktion mit n-Hexan und anschließende Sublimation ergaben die analysenreinen Komplexe **1** als neongelbe (**1a**) bzw. farblose (**1b**) Feststoffe in guten Ausbeuten.



Schema B 1: Synthese von $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) und $\text{La}(\text{btsa})_3$ (**1b**).

2.2 THF-Addukt von Cer(III)-Bis(dimethylsilyl)amid

Ausgehend von $\text{CeCl}_3(\text{THF})_{1.75}$ konnte die Verbindung $\text{Ce}(\text{bdsa})_3(\text{THF})_2$ (bdsa = bis(dimethylsilyl)amid) **2a** mittels Salzmetathese gemäß Literaturvorschrift erhalten werden (siehe Schema B 2)^[2].



Schema B 2: Synthese von $\text{Ce}(\text{bdsa})_3(\text{THF})_2$ (**2a**).

Für die Synthese von $\text{Ce}(\text{bdsa})_3(\text{THF})_2$ wurde $\text{CeCl}_3(\text{THF})_x$ in THF gelöst und unter Rühren mit pulverförmigem Libdsa zur Reaktion gebracht. Aus präparativer Sicht ist zur Vermeidung größerer Anteile ionischer at-Komplexe auf die Verwendung eines kleinen Unterschusses an Lithiumamid (~ 2.9 Äquivalente) zu achten. Nach 18 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zur Abtrennung unlöslichen Lithiumchlorids aus Hexan extrahiert. Mittels Kristallisation gesättigter Hexanlösungen ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) konnte elementaranalytisch reines **2a** gewonnen werden. Umkristallisation kleiner Mengen lieferte geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

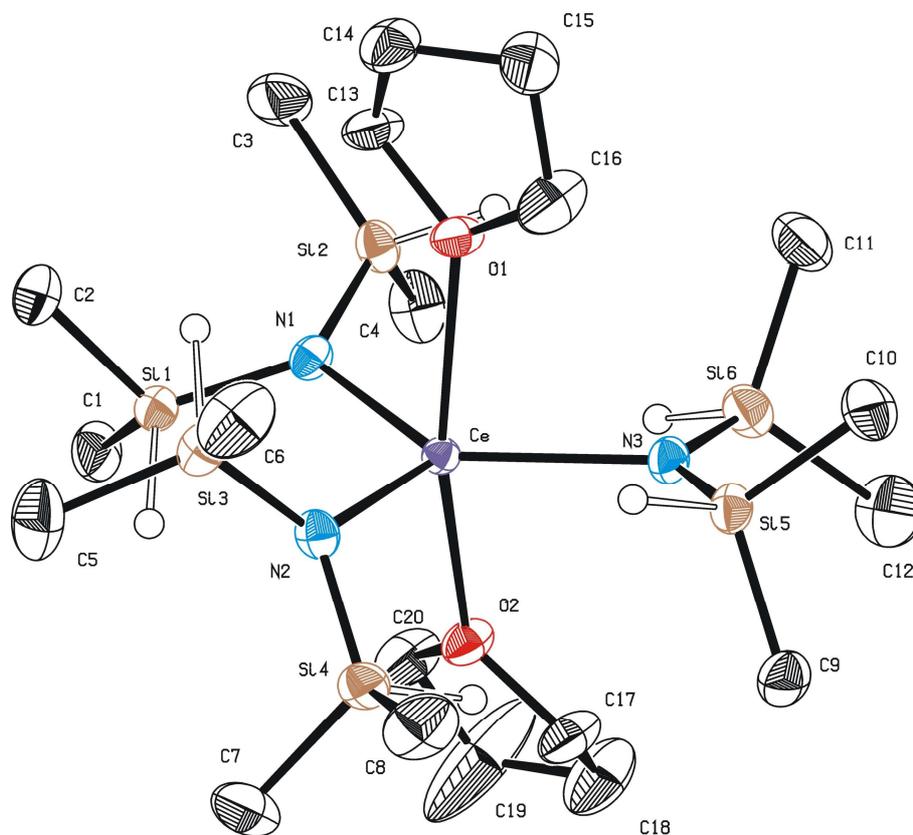


Abbildung B 1: PLATON-Darstellung der Festkörperstruktur von Komplex **2a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Mit Ausnahme der SiH-Wasserstoffatome sind alle weiteren Wasserstoffe der besseren Übersicht wegen weggelassen.

Die Festkörperstruktur von **2a** (Abbildung B 1) zeigt eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordination des Cer(III)-Metallzentrums, mit den Stickstoffatomen der Silylamidgruppen in den äquatorialen und den Sauerstoffatomen der THF-Liganden in den axialen Positionen. Verbindung **2a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und ist isostrukturell zu den Bis(dimethylsilyl)amiden der Elemente Yttrium, Neodym und Lanthan^[3]. Aufgrund des

im Vergleich zum Lanthan-Komplex geringfügig kleineren Zentralatoms ($\text{La} > \text{Ce}$) sind die Ce–N-Abstände geringfügig verkürzt ($\text{Ln} = \text{Ce}$: 2.3653(17)–2.3837(18) Å; $\text{Ln} = \text{La}$: 2.395(5)–2.416(5) Å). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle B 1 zusammengestellt.

Tabelle B 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Cer(III)-Bis(dimethylsilylamid) **2a**.

<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Ce – O1	2.5311 (15)	Ce – N2	2.3653 (17)
Ce – O2	2.5546 (15)	Ce – N3	2.3837 (18)
Ce – N1	2.3829 (17)		
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N1 – Ce – N2	112.16 (6)	Ce – N2 – Si4	106.75 (9)
N1 – Ce – N3	130.08 (6)	Ce – N3 – Si5	118.41 (9)
N2 – Ce – N3	117.21 (6)	Ce – N3 – Si6	113.23 (9)
Ce – N1 – Si1	115.51 (8)	Si1 – N1 – Si2	125.55 (10)
Ce – N1 – Si2	118.94 (9)	Si3 – N2 – Si4	129.62 (11)
Ce – N2 – Si3	123.59 (9)	Si5 – N3 – Si6	128.36 (11)

2.3 Lanthanoid(III)-Alkoxide

Eine allgemeine Syntheseroute für homoleptische Seltenerdmetall-Alkoxidkomplexe besteht in einer einfachen Protonolyse-Reaktion^[4]. Hierzu wird die Lanthanoidmetall-Silylamidvorstufe entsprechend Schema B 3 mit drei Äquivalenten der jeweiligen Alkoholderivate unter gegebenenfalls leicht erhöhten Reaktionstemperaturen umgesetzt. Durch Silylamin-Eliminierung können salzfreie Alkoxid-Komplexe der zwei- und dreiwertigen Seltenerdmetalle gewonnen werden.



Schema B 3: Umsetzung von Lanthanoidmetall-Silylamid-Komplexen mit Alkoholen.

Um den Einfluss unterschiedlicher Nuklearitäten metallorganischer Prekursoren in der Immobilisierungsreaktion auf mesoporösen Materialien zu untersuchen, wurden die in Abbildung B 2 aufgeführten CH-Alkohole mit den entsprechenden Lanthanoidmetall-Silylamid-Komplexen zur Reaktion gebracht^[4]. In Abbildung B 3 werden die erhaltenen Lanthanoidmetallalkoxide gezeigt. Durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch kann die Nuklearität der resultierenden Komplexe eingestellt werden.

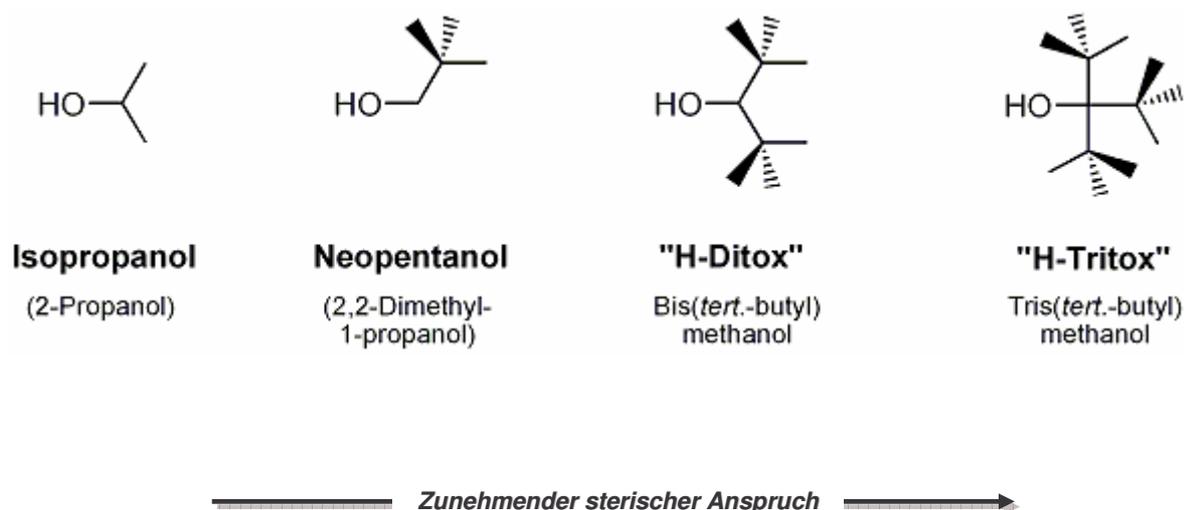


Abbildung B 2: Verwendete CH-Alkohole und deren sterischer Anspruch.

Hinsichtlich der in Kapitel 5 beschriebenen Anwendung einer katalytisch aktiven Komponente in der Umwandlung von NO_x -Gasen (De NO_x -Katalysator) wurden die unterschiedlichen Cer(III)-Alkoxide hergestellt. Aufgrund des paramagnetischen Cer(III)-Metallzentrums ist eine einfache Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nur bedingt möglich. Diamagnetische Lanthan(III)-Verbindungen können als indirekte Modellverbindungen eingesetzt werden, weshalb die zum Teil noch nicht beschriebenen Lanthan-Alkoxide ebenfalls synthetisiert wurden. Komplexe der Seltenerdmetalle mit donorfunktionalisierten Alkoxidliganden sind in diversen Patentschriften in Zusammenhang mit CVD-Anwendungen beschrieben^[5-9].

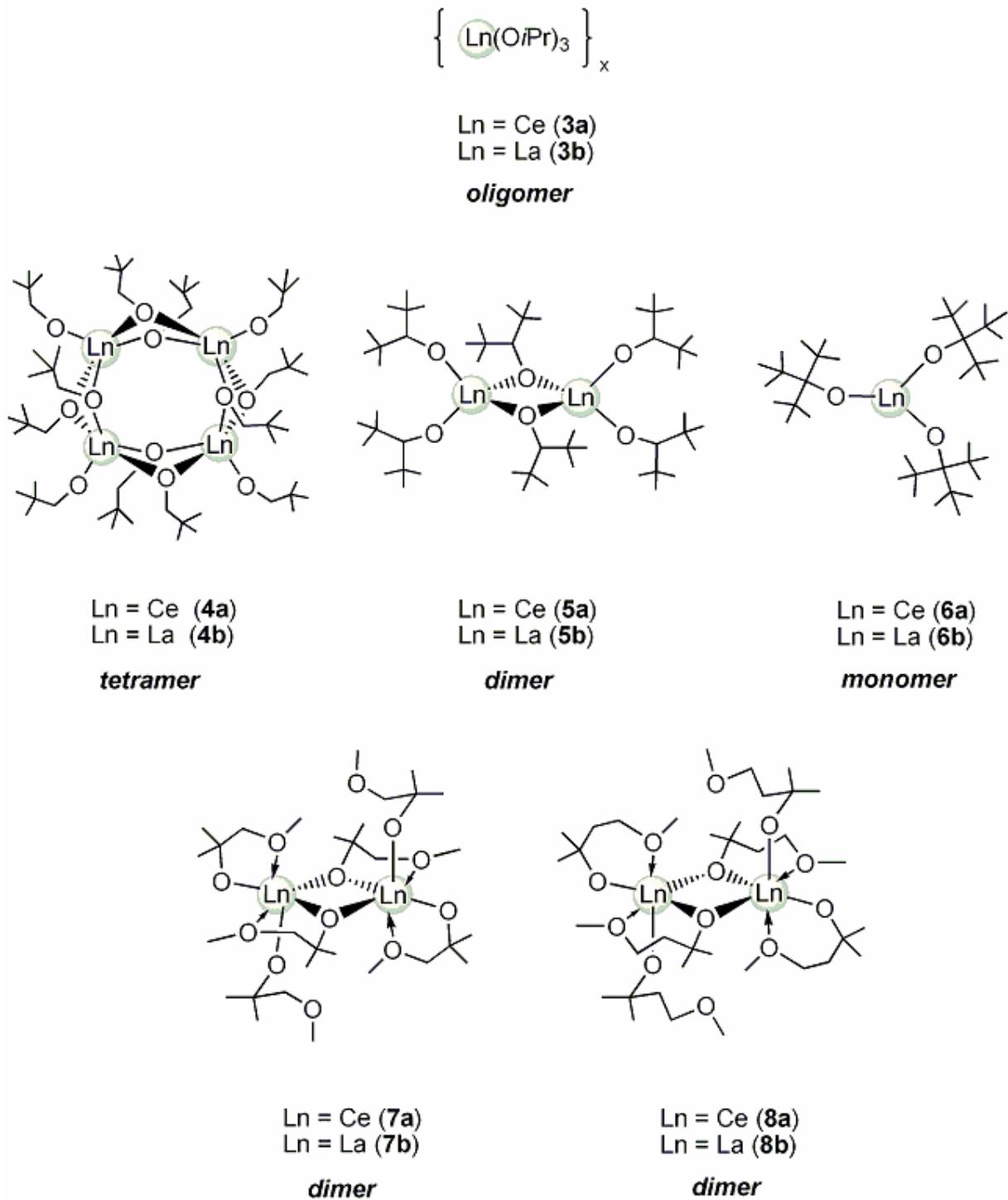


Abbildung B 3: Übersicht der synthetisierten Ln-Alkoxid-Komplexe.

2.3.1 Homoleptische Lanthanoid(III)-Isopropoxide $[\text{Ln}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]_x$

Die Lanthanoid(III)-Isopropoxide für die Metalle Cer (**3a**) und Lanthan (**3b**) wurden analog der in Schema B 3 vorgestellten Syntheseroute erhalten. Die in früheren Arbeiten erhaltenen

Metallisopropoxide wurden durch Umsetzung der Metalle in Isopropanol in Gegenwart von Hg_2Cl_2 erhalten und fielen als polymere Feststoffe an^[10, 11]. Die Salzmetathese von LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Er}$) mit KO^iPr resultiert in Abhängigkeit von der Aufarbeitungsprozedur in pentanuklearen Verbindungen der Formel $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ (Propenabspaltung) oder in oligomeren homoleptischen Komplexen des Typs $[\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_x$ ^[12, 13].

Die Umsetzung des entsprechenden Metall-Silylamids mit sorgfältig gereinigtem und trockenem Isopropanol in Hexan führte für beide Verbindungen nach zwei Stunden zu einem hexanunlöslichen Feststoff. Dieser wurde mehrmals gewaschen und anschließend getrocknet. Elementaranalytische Untersuchungen und FT-IR-Spektroskopie bestätigen die Synthese der homoleptischen Verbindungen **3a** und **3b**.

2.3.2 Homoleptische Lanthanoid(III)-Neopentoxide $[\text{Ln}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3]_4$

Die Verbindungen $[\text{Ce}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$ und $[\text{La}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$ (**4a**, **4b**) wurden gemäß Schema B 3 nach Literaturvorschrift hergestellt^[14]. Die Lanthanoid(III)-Neopentanoate fallen nach Umkristallisation aus Hexan als kristalline Feststoffe an, die mittels Elementaranalyse, FT-IR- und NMR-Spektroskopie (nur für **4b**) charakterisiert wurden.

2.3.3 Homoleptische Lanthanoid(III)-Ditoxide $[\text{Ln}(\text{OCH}^t\text{Bu}_2)_3]_2$

Die von H. Stecher und A. Sen eingeführte Synthese des dimeren Cer(III)-Ditox-Komplexes $[\text{Ce}(\text{OCH}^t\text{Bu}_2)_3]_2$ beruhte auf der thermischen Zersetzung des monomeren Cer(III)-Tritox-Komplexes $\text{Ce}(\text{OC}^t\text{Bu}_3)_3$ ^[15]. Ausgehend vom Cer(III)-Silylamid-Komplex war es möglich, eine einfache einstufige Synthese von $[\text{Ce}(\text{OCH}^t\text{Bu}_2)_3]_2$ (**5a**) gemäß Schema B 3 zu realisieren. Die analoge Synthese von $[\text{La}(\text{OCH}^t\text{Bu}_2)_3]_2$ (**5b**) führte nach Aufreinigung des Produktes und erneuter Kristallisation zu farblosen Einkristallen, tauglich für eine Röntgenstrukturanalyse. Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{La}(\text{OCH}^t\text{Bu}_2)_3]_2$ (**5b**) werden für die Wasserstoffatome des Liganden zwei Singuletts gefunden. Die Verschiebungen der Signale liegen mit 3.37 ppm für die Methylenprotonen und mit 1.18 ppm für die Methylprotonen in

erwarteten Bereichen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können ebenfalls keine Unterscheidungen zwischen den Kohlenstoffen der verbrückenden und terminalen Liganden getroffen werden.

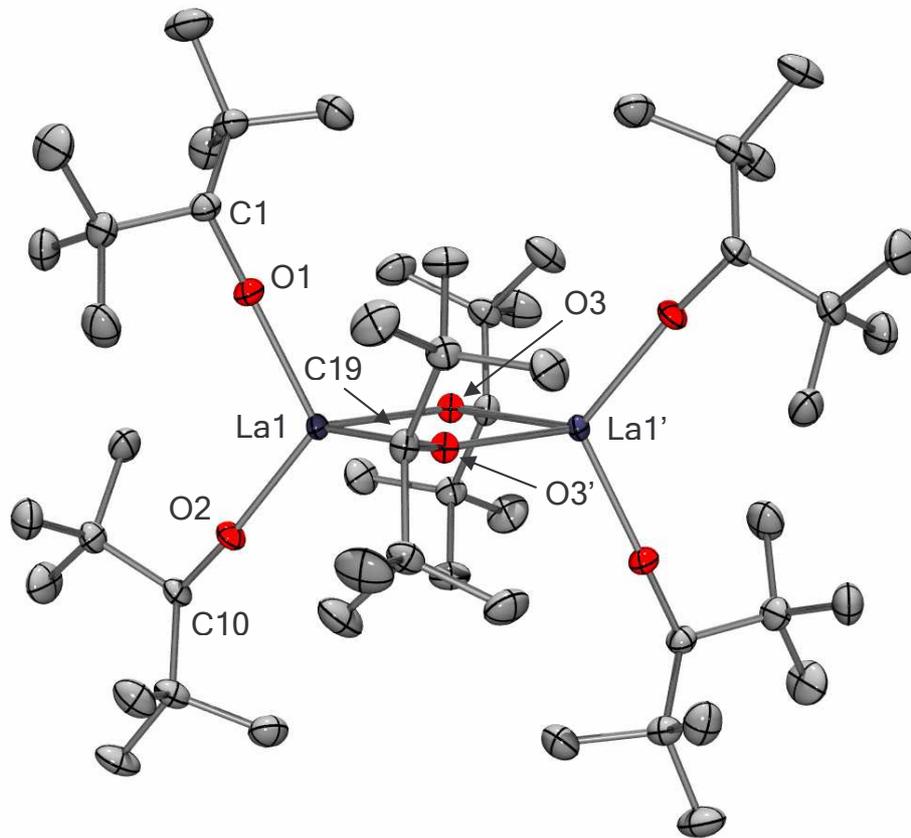


Abbildung B 4: PLATON-Darstellung der Festkörperstruktur von Komplex **5b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen weggelassen.

Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{La}(\text{OCH}^i\text{Bu}_2)_3]_2$ (**5b**) (Abbildung B 4) zeigt ein Dimer mit einer verzerrt tetraedrischen Anordnung der Sauerstoffe um das Lanthan. Die Lanthan-Zentren werden über zwei verbrückende Liganden verbunden. Verbindung **5b** ist isostrukturell mit der Cer-analogen Verbindung und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ [15]. Aufgrund des im Vergleich zum Cer-Komplex geringfügig größeren Zentralatoms sind die La–O-Abstände geringfügig verlängert (Ln = La: 2.163(5)–2.442(5) Å; Ln = Ce: 2.142(2)–2.363(3) Å). In Tabelle B 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Tabelle B 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Lanthan(III)-Ditox-Komplexes [La(OCH^tBu₂)₃]₂ (**5b**).

<i>Bindungslängen [Å]</i>			
La1 – O1	2.1624 (9)	La1 – O3	2.3716 (9)
La1 – O2	2.1770 (9)	La1 ... La1'	3.85283 (18)
La1 – O3'	2.4423 (9)		
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
O1 – La1 – O2	114.54 (4)	O3 – La1 – O3'	73.68 (3)
O1 – La1 – O3	113.58 (3)	C1 – O1 – La1	169.16 (9)
O2 – La1 – O3'	127.19 (3)	C10 – O2 – La1	167.78 (8)
O2 – La1 – O3	113.21 (3)	C19 – O3 – La1	145.72 (8)
O1 – La1 – O3'	108.17 (3)		

2.3.4 Homoleptische Lanthanoid(III)-Tritoxide Ln(OC^tBu₃)₃

Die Verbindungen Ce(OC^tBu₃)₃ und La(OC^tBu₃)₃ (**6a**, **6b**) wurden gemäß der oben vorgestellten klassischen Silylamiden-Route erhalten. Nach der Aufreinigung fällt Ce(OC^tBu₃)₃ (**6a**) als gelber und La(OC^tBu₃)₃ (**6b**) als weißer kristalliner Feststoff an. Mittels elementaranalytischer Bestimmung, FT-IR- und NMR-Spektroskopie konnten beide Verbindungen zweifelsfrei charakterisiert werden. Das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von La(OC^tBu₃)₃ (**6b**) zeigt eindeutig einen Signalsatz für eine monomere Spezies, wie es für die Cer-Verbindung bereits postuliert wurde ^[15].

2.3.5 Homoleptische Lanthanoid(III)-Alkoxide mit donorfunktionalisierten Liganden: [Ln(OCMe₂CH₂OMe)₃]₂ und [Ln(OCMe₂CH₂CH₂OMe)₃]₂

Eine weitere Möglichkeit die Nuklearität von metallorganischen Komplexen zu kontrollieren, besteht in der Verwendung von donorfunktionalisierten Liganden ^[9, 16-18]. Diese können über die zusätzliche Donorfunktion intramolekular die Zentralatome stabilisieren und so zu ausreichend koordinierten monomeren und dimeren Komplexen führen.

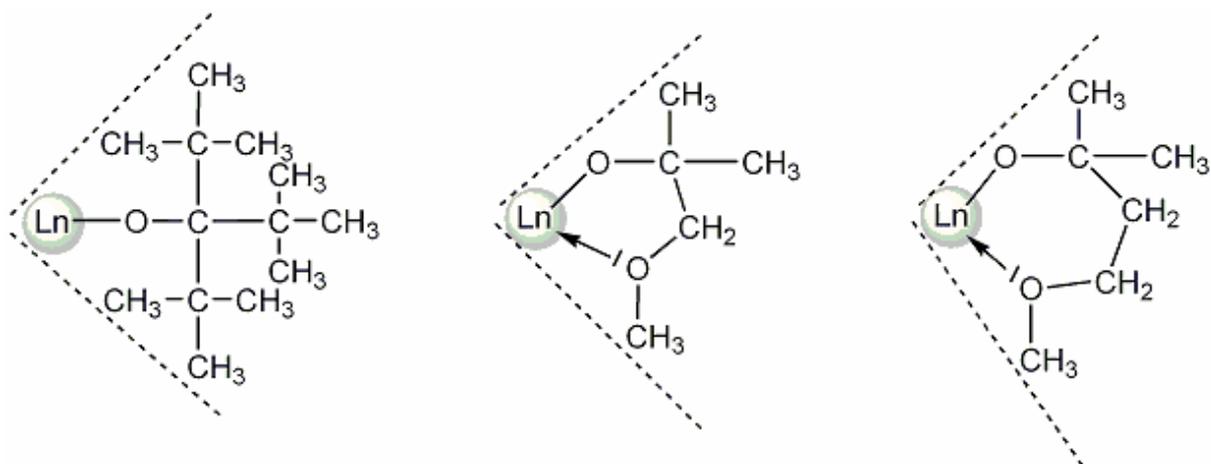


Abbildung B 5: Sterischer Anspruch des Tritox-Liganden im Vergleich zu donorfunktionalisierten Liganden.

Die Donorfunktionen (Do-) können durch den Einbau von Ether-, Amino- oder Phosphan-Einheiten in den Liganden erhalten werden. Die hauptsächlich für CVD-Anwendungen entwickelten Übergangsmetallkomplexe mit dem donorfunktionalisierten Liganden $-\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ resultieren sowohl für trivalente (Bi^{III} , Cr^{III})^[16, 19] als auch für tetravalente Metalle (Hf^{IV} , Zr^{IV})^[9] in monomeren Verbindungen^[17].

Seltenerdmetallverbindungen mit funktionalisierten Liganden der Formel $\text{HOcMe}_2(\text{CH}_2)_x\text{OMe}$ (siehe Abbildung B 6) sind strukturell nur von Lutetium ($x = 1$) und Neodym ($x = 2$) charakterisiert worden^[5, 6]. Im Feststoff wurde für $[\text{Lu}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ eine unsymmetrische Molekülstruktur gefunden, in der die Lutetium-Zentren mit drei verbrückenden $\mu_2:\eta^2$ -Liganden verbunden sind. Durch den offensichtlich hohen sterischen Anspruch, koordinieren nicht alle der vorhandenen Donorfunktionalitäten der Liganden an die Metallzentren. Der dimere Komplex des Neodyms (Abbildung B 6) zeigt eine symmetrische Koordination mit zwei verbrückenden Liganden. Jeweils einer der terminalen Liganden koordiniert chelatisierend (η^2) an das entsprechende Neodymzentrum, während sich die Donorfunktion des zweiten Liganden aufgrund der sterischen Hinderung nicht in der ersten Koordinationssphäre des Metalls befindet.

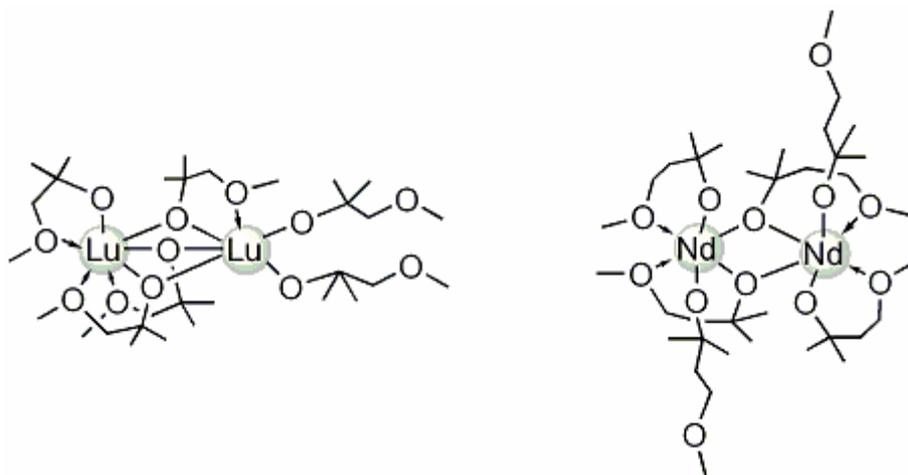


Abbildung B 6: Schematische Darstellung der Komplexe $[\text{Lu}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ (links) und $[\text{Nd}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ (rechts).

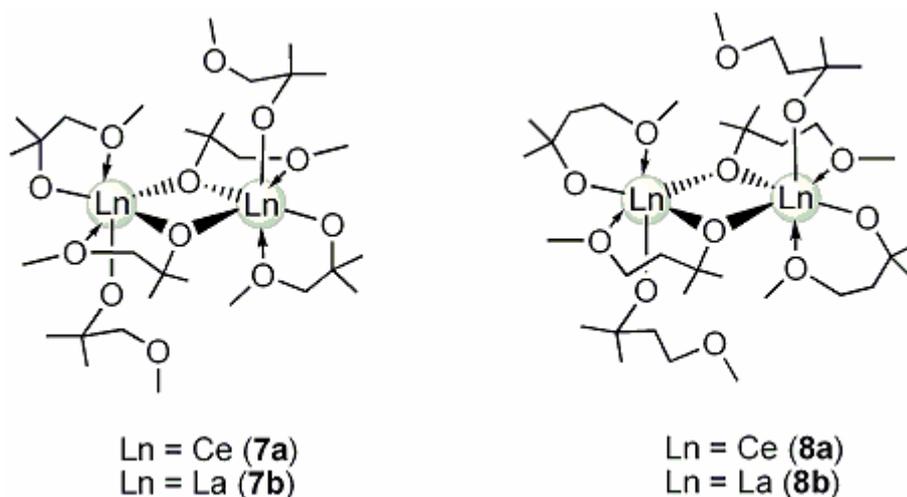


Abbildung B 7: Strukturvorschläge für die Cer- und Lanthan-Komplexe 7 und 8.

Die Verbindungen $[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ (**7a**), $[\text{La}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ (**7b**), $[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ (**8a**) und $[\text{La}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ (**8b**) wurden durch die Reaktion der donorfunktionalisierten Alkohole 3-Methoxy-2-methyl-2-propanol $\text{HO}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})$ und 4-Methoxy-2-methyl-2-butanol $\text{HO}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})$ mit Lanthan- bzw. Cer-Bis(trimethylsilyl)amid erhalten. Hierfür wurde der Alkohol zu den in Toluol gelösten Lanthanoid-Silylamiden gegeben und die Mischung unter Rückflussbedingungen für einen Tag gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum

entfernt, wodurch in allen Fällen ein öliger Rückstand erhalten wurde. Durch mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit Hexan wurde nicht umgesetzter Ligand entfernt. Umkristallisation aus Toluol lieferte für alle Verbindungen beige kristalline Feststoffe, die mittels Elementaranalyse sowie FT-IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden (siehe Strukturvorschlag in Abbildung B 7).

2.3.6 Heteroleptische Lanthanoid(III)-Komplexe des Typs



Die Reaktion der Lanthanoid(III)-Bis(trimethylsilyl)amide mit den donorfunktionalisierten Alkoholen $\text{HOCMe}_2(\text{CH}_2)_x\text{OMe}$ ($x = 1, x = 2$) in Toluol oder Hexan bei Raumtemperatur ergab die teilweise ausgetauschten heteroleptischen Komplexe $\{\text{Ln}[\text{OCMe}_2(\text{CH}_2)_x\text{OMe}]_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, x = 1$: **9a**, $\text{Ln} = \text{La}, x = 1$: **9b**, $\text{Ln} = \text{Ce}, x = 2$: **10a**, $\text{Ln} = \text{La}, x = 2$: **10b**) (siehe Abbildung B 8). Bei der Reaktion in Hexan fiel bereits während der Synthese ein gräulicher Feststoff aus. Wird die Reaktion in Toluol geführt, entsteht nach der Entfernung der flüchtigen Bestandteile und der Extraktion mit Hexan die gleiche Verbindung. Nach weiterer Aufreinigung und anschließendem Umkristallisieren können die Verbindungen **9a**, **9b** und **10a**, **10b** erhalten werden. Von der Verbindung **10a** konnten aus Toluol Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung B 9).

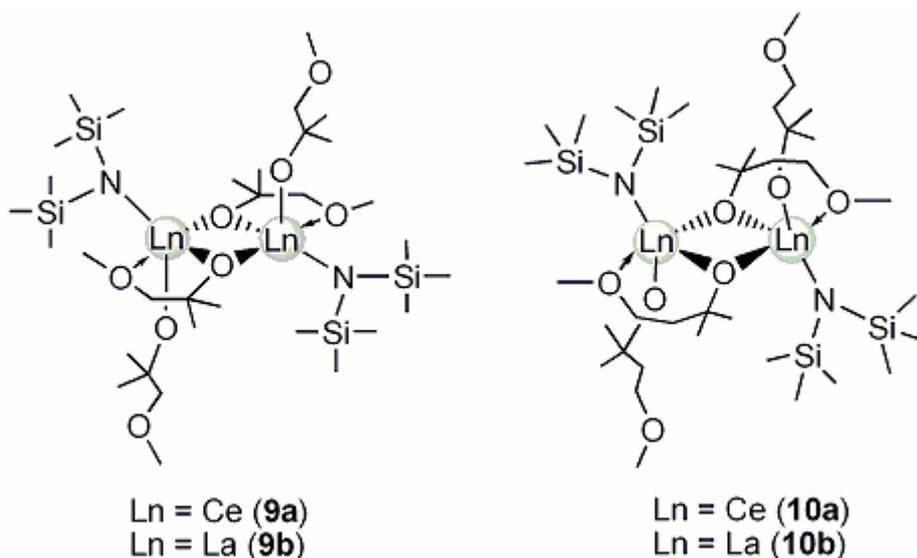
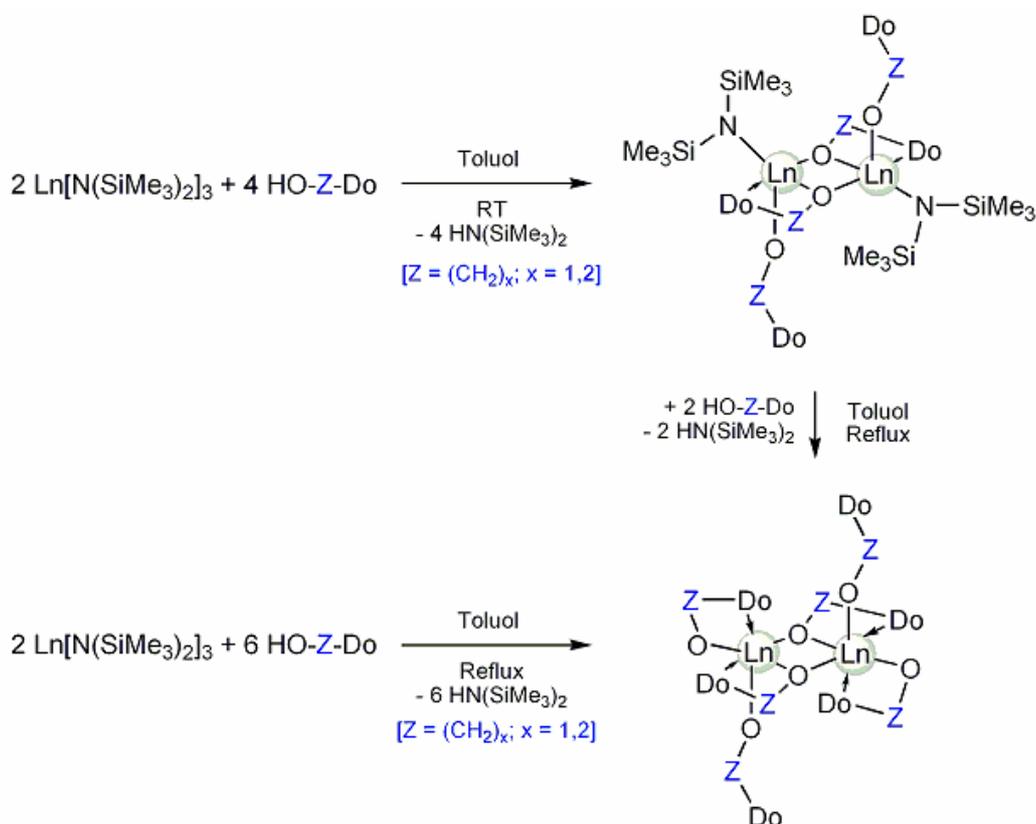


Abbildung B 8: Synthese der teilweise ausgetauschten heteroleptischen Komplexe $\{\text{Ln}[\text{OCMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{OMe}]_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ **9** und **10**.

Die Verbindungen **9** und **10** können als Intermediate bei der Bildung von **7** und **8** angesehen werden (Schema B 4). Trotz der Zugabe von drei Äquivalenten des Alkohols findet ein kompletter Austausch der Silylamid-Liganden bei Raumtemperatur nicht statt. Erst bei höherer Temperatur können die homoleptischen vollständig ausgetauschten Verbindungen erhalten werden. Die Komplexe **9** und **10** können als geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer heteroleptischer Verbindungen gesehen werden. Der Austausch des verbliebenen Silylamid-Liganden mit einem weiteren Alkoholat-Liganden könnte interessante neue Verbindungen mit unterschiedlichen Funktionalitäten erzeugen.



Schema B 4: Herstellung der hetero- und homoleptischen donorfunktionalisierten Seltenerdmetall-Komplexe.

Die Festkörperstruktur von **10a** (Abbildung B 9) zeigt eine kantenverknüpfte verzerrt quadratisch pyramidale Anordnung der Heteroatome um die Zentralatome. Jedes Ceratom ist von zwei donorfunktionalisierten Alkoxid- und einem btsa-Liganden umgeben. Die Ceratome sind durch zwei Alkoxid-Sauerstoffatome der donorfunktionalisierten Liganden verbrückt. Die entsprechenden MeO-Donorfunktionalitäten koordinieren chelatisierend in äquatorialer Position an die jeweiligen Metallzentren. Der btsa-Ligand befindet sich jeweils in der axialen

Position. Die terminalen Alkoxid-Liganden sind durch schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall ausgerichtet ($d(\text{C6}^*-\text{H6}^*\cdots\text{O4}) = 2.59 \text{ \AA}$). Verbindung **10a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle B 3 zusammengestellt. Die Verbindung **10a** stellt somit einen weiteren interessanten Vertreter des Komplextyps $\text{Ln}(\text{OR})_x(\text{NR}_2)_y$ ($x + y = 3$) dar ^[20-22].

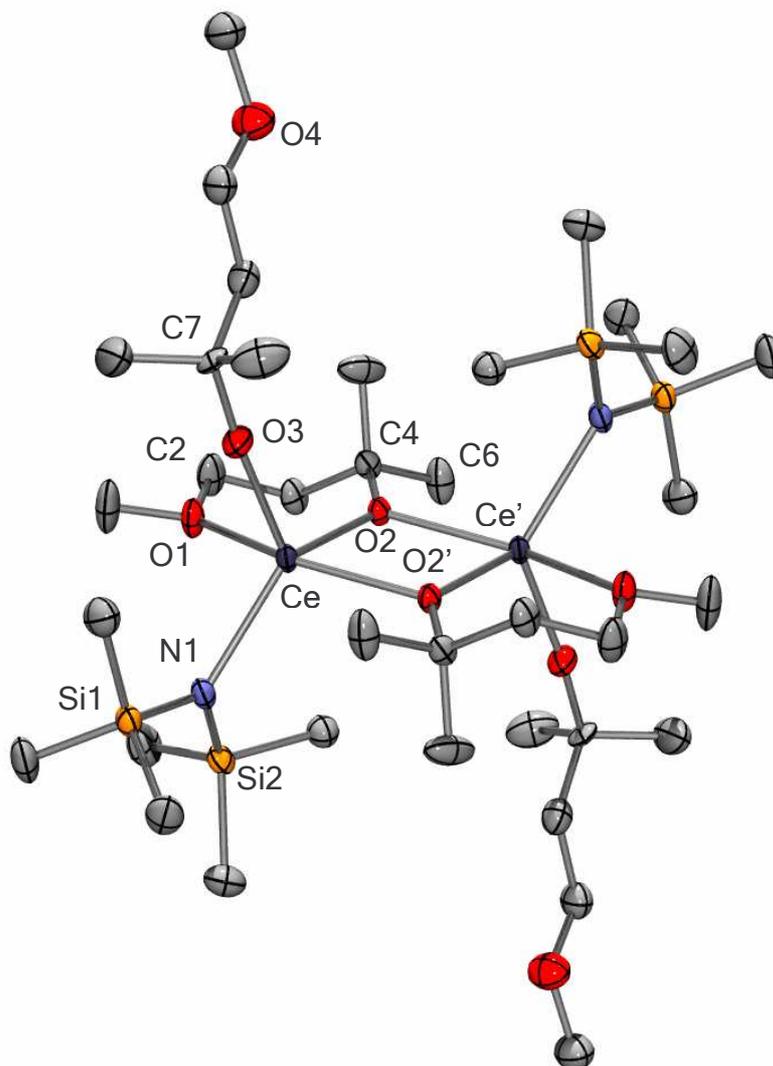


Abbildung B 9: PLATON-Darstellung der Festkörperstruktur von Komplex **10a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen weggelassen.

Tabelle B 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å], inter- und intramolekulare Kontakte [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **10a**.

<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Ce – O1	2.5568 (15)	Ce ... Ce'	3.8612 (3)
Ce – O2	2.3673 (14)	Ce – O2'	2.4249 (13)
Ce – O3	2.1480 (15)	C6 – H6	0.98
Ce – N1	2.4176 (17)	H6* ... O4	2.59
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
O3 – Ce – O2	109.12 (6)	N1 – Ce – O2	106.52 (5)
O3 – Ce – N1	116.98 (6)	Ce – O2 – C4	118.86 (11)
O3 – Ce – O1	87.98 (6)	Ce – O3 – C7	174.55(13)
O2 – Ce – N1	129.19 (6)	Ce – O1 – C2	130.73 (13)
O3 – Ce – O2'	112.22 (5)	Ce – N1 – Si1	124.49 (10)
O2 – Ce – O1	76.34 (5)	Ce – N1 – Si2	113.52 (9)
O2' – Ce – O1	147.11 (5)	Si1 – N1 – Si2	121.97 (10)
N1 – Ce – O1	84.84 (5)	C6 – H6 – O4	142
O2 – Ce – O2'	72.65 (5)		

**Synthese und
Charakterisierung
hydrothermal
stabiler mesoporöser
Silica-Materialien**

3 Synthese und Charakterisierung hydrothermal stabiler mesoporöser Silica-Materialien

3.1 Konzept

Heterogenkatalysatoren industrieller Prozesse sehen sich mit zum Teil extremen Anforderungsprofilen konfrontiert. Sowohl bei der Herstellung der Katalysatorsysteme als auch während der katalytischen Umsetzungen muss die Stabilität der Materialien gegen hohe Drücke, hohe Temperaturen, reaktive Umgebungen und aggressive Reaktionskomponenten (z. B. H₂O, H₂, CO) gewährleistet sein. Die Trägersysteme werden vielfach gemahlen und zu Pellets gepresst. Auf Grund der dünnen amorphen Silica-Wände kollabieren M41S-Materialien wenn sie komprimiert, mit kochendem Wasser oder im Dampfstrom behandelt werden (Schema C 1) ^[1-6].



Schema C 1: Nukleophiler Angriff von Wasser auf Silica.

Der nukleophile Angriff von Wasser auf exponierte Si-Zentren der Silica-Oberfläche führt zu einem kontinuierlichen Bruch gespannter Siloxanbrückenbindungen. Der fortschreitende Abbau der Porenwände resultiert im Kollaps der gesamten Struktur. Die Resistenz des Silica-Netzwerks gegen diesen Angriff wird als hydrothermale Stabilität bezeichnet. Es wurden viele Anstrengungen unternommen, hydrothermal stabile mesoporöse Materialien zu synthetisieren ^[6-40]. Die Synthesebedingungen können so gewählt werden, dass Materialien mit dickeren Porenwänden und damit erhöhter hydrothermaler Stabilität resultieren. Dies kann beispielsweise durch eine gezielte Anpassung des pH-Werts oder der Reaktionstemperatur während der Materialsynthese erreicht werden. Weiterhin haben Art und Dauer der hydrothermalen Nachbehandlung wesentlichen Einfluss auf die Bildung hochwertiger Materialien ^[9, 15-17, 19]. Um die Hydrophobizität der Oberfläche zu erhöhen und sie damit vor einem nukleophilen Angriff durch Wasser besser zu schützen, wurden Modifizierungen der Oberfläche durch Silylierungsreaktionen durchgeführt ^[18, 21, 22, 24, 25, 41, 42]. Salzeffekte, die sich aus der Zugabe von z. B. (Erd-)Alkalimetall-Halogeniden, -Nitraten oder

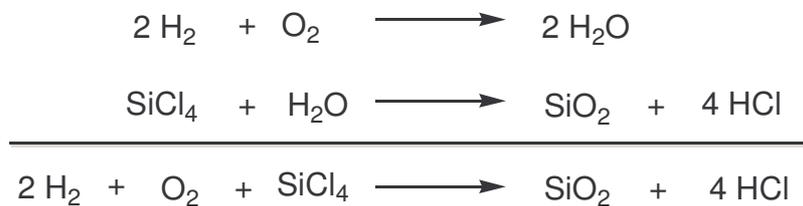
-Phosphaten während der Synthese oder hydrothermalen Nachbehandlung ergeben, führen ebenso zu hydrothermal stabileren Materialien [4, 7, 8, 26-29, 43-45]. Salzzugabe (z. B. NaF) verändert die Wechselwirkungen zwischen Tensid und Silica-Netzwerk und führt zu Netzwerkrestrukturierungen, jedoch müssen die Synthesebedingungen immer wieder neu angeglichen werden [30]. Die teilfluorierte Oberfläche ist hydrophober als die Si-OH-Oberfläche „konventioneller“ Materialien und dadurch stabiler gegen den nukleophilen Angriff von Wasser [34]. Die Restrukturierungen führen zum „Ausheilen“ von Defektstellen (sog. „healing effects“). Andererseits verhindert die Zugabe von Salzen die Entstehung von „perfekten“ Strukturen, wobei die nur geringfügig weniger geordneten Systeme eine höhere hydrothermale Stabilität erreichen [32]. Einbau und Oberflächenimmobilisierung von Aluminium(-spezies) haben positive Auswirkungen auf die hydrothermale Stabilität von MCM-41- und MCM-48-Materialien [3, 10, 21, 31, 35]. Beim Einbau von Aluminium in MCM-48-Materialien spielt das Silizium/Aluminium-Verhältnis eine große Rolle, wobei für die hydrothermale Stabilität des Materials gegen kochendes Wasser ein optimales Si/Al-Verhältnis von ca. 4 ermittelt werden konnte [36]. Unter Refluxbedingungen dominiert der hydrolytische Abbau des Silica-Gerüsts. Hohe Konzentrationen an Aluminium und die dadurch gebildeten Al-O-Si-Fragmente erhöhen die hydrothermale Stabilität der Materialien [36]. Hydrolytischer Abbau und entgegenwirkende SiOH-(Re-)Kondensation (= Dehydroxylierung) konnten bei der Behandlung von Silica-Materialien unter Hochtemperatur-Wasserdampf-Bedingungen (800 °C, 4 h, N₂-Strom) beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen hat die Dealuminierung des Materials (= Herauslösen des eingebauten Aluminiums) den größten Einfluss auf die Stabilität. Besitzt das Material einen hohen Aluminiumgehalt, so führt dieser Prozess zu einer erheblichen Zerstörung des Netzwerks. Ein Si/Al-Verhältnis von ca. 50 führt in diesen Fällen zu stabileren Materialien [36]. Der Einsatz von zeolithischen Prekursoren mit vorgegebenen Si/Al-Verhältnissen führt zu hydrothermal nur geringfügig stabileren Materialien mit neuen Eigenschaften [39].

Im folgenden werden neue Syntheseansätze für hydrothermal stabile MCM-48- und SBA-15-Materialien vorgestellt, wobei der Einfluss unterschiedlicher Silica-Quellen, Tenside, Reaktionstemperaturen und Co-Reagenzien untersucht werden soll. Die Materialien werden hydrothermalen Tests unterworfen und hinsichtlich ihrer Stabilitäten eingeordnet. Der Einfluss von Oberflächenmodifizierungen auf die Eigenschaften der Materialien und ihre hydrothermale Stabilität wird gezeigt.

3.2 TEOS-freie Synthese hochwertiger MCM-48-Materialien

Frühere Synthesestrategien für MCM-48-Materialien basieren überwiegend auf TEOS als Silica-Quelle. Diese Rezepturen haben geordnete Strukturen mit hohen Oberflächen und mittleren mechanischen, thermischen und hydrothermalen Stabilitäten zur Folge. TEOS-freie Vorschriften sind aufgrund der Vermeidung des ökologisch und toxikologisch bedenklichen TEOS wünschenswert. In Anlehnung an Collart et al. wurde eine TEOS-freie Synthesestrategie zur Herstellung von qualitativ hochwertigem MCM-48 entwickelt^[46]. Als Silica-Quelle wurde hierbei AEROSIL[®] anstelle von TEOS verwendet.

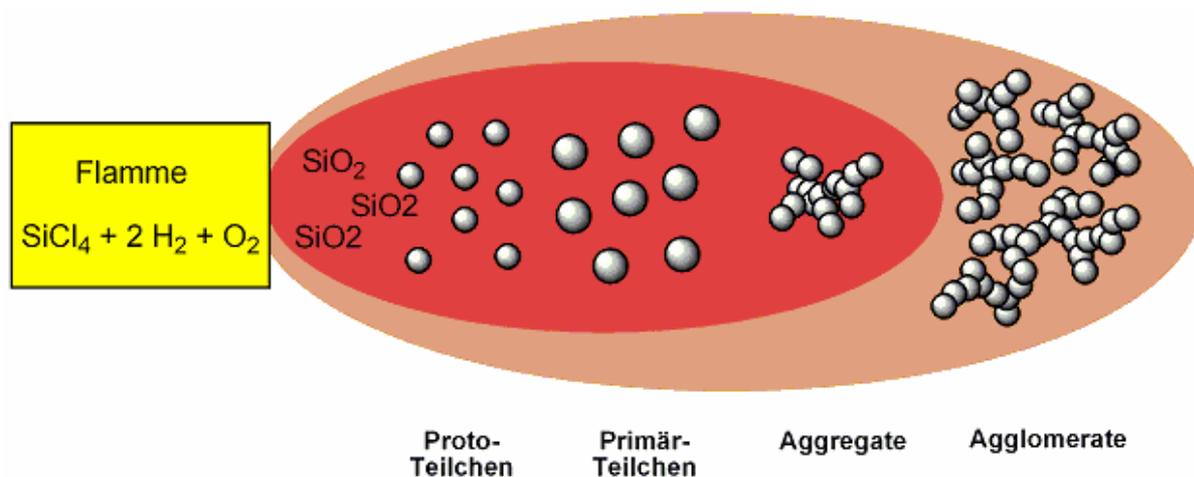
Ein Ansatz zur TEOS-freien Synthese mesoporöser Materialien basiert auf der Verwendung amorpher SiO₂-Bausteine als alternative Silica-Quellen^[46]. Ein unter dem Handelsnamen AEROSIL[®] von der Degussa AG vertriebenes hochdisperses oder kolloidales Siliziumdioxid wird durch die Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme (1000–2000 °C) hergestellt. Das gasförmige Chlorsilan reagiert gemäß Formel C 1 in einem Gasflammenverbrenner mit dem in situ gebildeten Wasser zu Siliziumdioxid (sog. *fumed silica*)¹.



Formel C 1: Reaktionsgleichungen zur Bildung von *fumed silica*.

Chlorwasserstoff ist das einzige Nebenprodukt und wird in der Abtrennkammer der Prozessanlage entfernt. Das an der Oberfläche adsorbierte HCl wird in einer Neutralisationskammer mit Wasserdampf abgewaschen. AEROSIL[®] ist ein Silanol- und Siloxangruppen enthaltendes, feines, weißes, leichtes und amorphes Pulver.

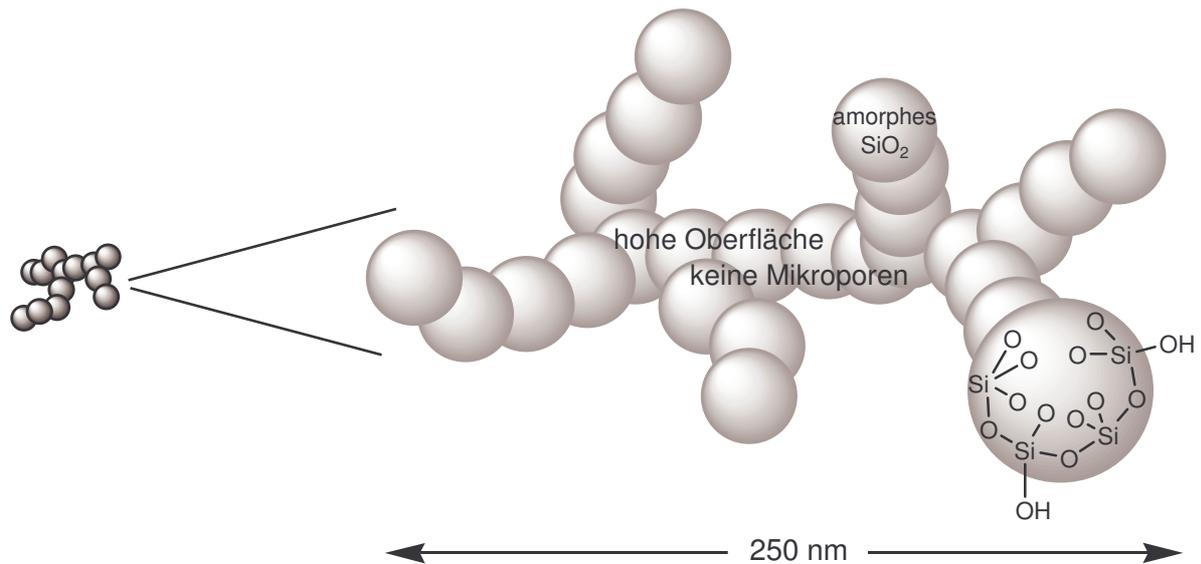
¹ Der Herstellungsprozeß für AEROSIL[®] wurde 1942 von der Degussa AG patentiert. Die industrielle Produktion begann in den 1950er Jahren.



Schema C 2: Entstehung von *fumed silica* in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme.

AEROSIL[®] besteht aus Primärpartikeln im Nanometerbereich (Durchmesser ca. 10–40 nm), so dass eine große spezifische Oberfläche von 50–400 m²/g resultiert. Die Primärpartikel sind nicht isoliert, sondern liegen als relativ stabile kettenförmige Aggregate vor, welche sich zu größeren Agglomeraten im Mikrometerbereich zusammenlagern. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von AEROSIL[®] können durch Variationen in den Prozessparametern eingestellt werden. Durch die Reinheit in der AEROSIL[®] als chemisches Produkt ohne Verunreinigungen gewonnen werden kann, kann es im pharmazeutischen Bereich als Zusatzstoff und Fließmittel eingesetzt werden. AEROSIL[®] beeinflusst die Rheologie und Thixotropie von Flüssigkeiten, Bindemitteln und Polymeren und wird daher in Farben und Lacken, Klebstoffen und Polyesterharzen eingesetzt ^{II}.

^{II} Für Beispiele siehe: www.degussa.com, www.wacker.com



Schema C 3: Schematischer Aufbau eines *fumed silica*-Agglomerates.

3.3 Generelle Synthesevorschrift

Für eine Standardsynthese eines MCM-48-Materials wird Gemini-Tensid in einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid gelöst und bis zur Entstehung einer homogenen Lösung gerührt. Nach etwa zwei Stunden wird die Silica-Quelle (*fumed silica* oder TEOS) zugegeben und die entstehende Suspension wird weitere zwei Stunden gerührt. Typische molare Zusammensetzungen des Mesogels von 1 Si : 0.26 OH⁻ : 100 H₂O : 0.1 Tensid werden eingestellt. Zur Alterung des Mesogels wird die Reaktionssuspension in einen teflonausgekleideten Stahlreaktor gefüllt und für 4 Tage statisch bei entsprechend gewählter Temperatur behandelt. Anschließend wird der Niederschlag von der Reaktionslösung abfiltriert und gewaschen. Das Pulver wird in Wasser resuspendiert und für weitere 24 h hydrothermal nachbehandelt. Danach wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und für eine zweite hydrothermale Nachbehandlung erneut suspendiert. Die erste hydrothermale Nachbehandlung erhöht das Porenvolumen um ca. 50%. Die Absenkung des pH-Werts in der Suspension auf ca. 10.4 erlaubt ein teilweises Auflösen des Silica-Materials wodurch Restrukturierungs- und Ausheilungsprozesse von Defektstellen im Silica-Netzwerk stattfinden können. Die weitere Erniedrigung des pH-Werts in der zweiten hydrothermalen Nachbehandlung auf ca. 9.0 ermöglicht eine ausreichende Kondensation des Silica-Gerüsts und die Verfestigung der Struktur. Nach der zweiten hydrothermalen Nachbehandlung wird das Material abfiltriert und zur Entfernung des Templats kalziniert.

3.4 Synthese und hydrothermale Stabilität von MCM-48-Materialien

3.4.1 Einfluss unterschiedlicher Aerosile

Für die Materialien **MS-1** bis **MS-4** wurde die oben beschriebene Synthesevorschrift und Gelzusammensetzung verwendet. Als Silica-Quelle wurden unterschiedliche *fumed silica* mit spezifischen Oberflächen zwischen 130 und 380 m^2g^{-1} (siehe Tabelle C 1) eingesetzt, der Namen des Aerosils zeigt gleichzeitig die spezifische Oberfläche der Silica-Vorstufen an. Es wurde eine Alterungs- und hydrothermale Nachbehandlungstemperatur von 130 °C gewählt. Die aus den Stickstoffphysisorptionsisothermen gewonnenen Porositätseigenschaften sind in Tabelle C 1 aufgeführt. Die Materialien **MS-1** bis **MS-4** weisen Typ-IV Isothermen auf (Abbildung C 1) und zeigen nur geringe Unterschiede in BET-Oberfläche, Porendurchmesser und Porenvoluminen.

Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der Materialien **MS-1** bis **MS-3** werden mit steigender Oberfläche der Silica-Vorstufe größer. Material **MS-4** zeigt das niedrigste Porenvolumen und die geringste BET-Oberfläche im Vergleich zu den übrigen Materialien, jedoch besitzt es den größten Porendurchmesser ($d_p = 2.6$ nm). Die oben aufgeführten Synthesebedingungen für die hydrothermale Nachbehandlung mit optimierter Dauer und Temperatur führten zu größeren Porendurchmesser als für dieses Tensid erwartet wurde (erwarteter Porendurchmesser-Bereich: 1.6–2.2 nm) ^[47]. Die „kurze“ Synthesedauer der Materialien (≤ 8 Tage) ist als vorteilhaft einzustufen.

Tabelle C 1: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der Materialien **MS-1** bis **MS-4**

Material ^{a)}	Verwendetes Aerosil / m^2g^{-1}	a_S ^{b)} / m^2g^{-1}	V_p ^{c)} / cm^3g^{-1}	d_p ^{d)} / nm
MS-1	130	1300	1.20	2.5
MS-2	200	1390	1.28	2.5
MS-3	300	1580	1.34	2.4
MS-4	380	1210	1.18	2.6

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

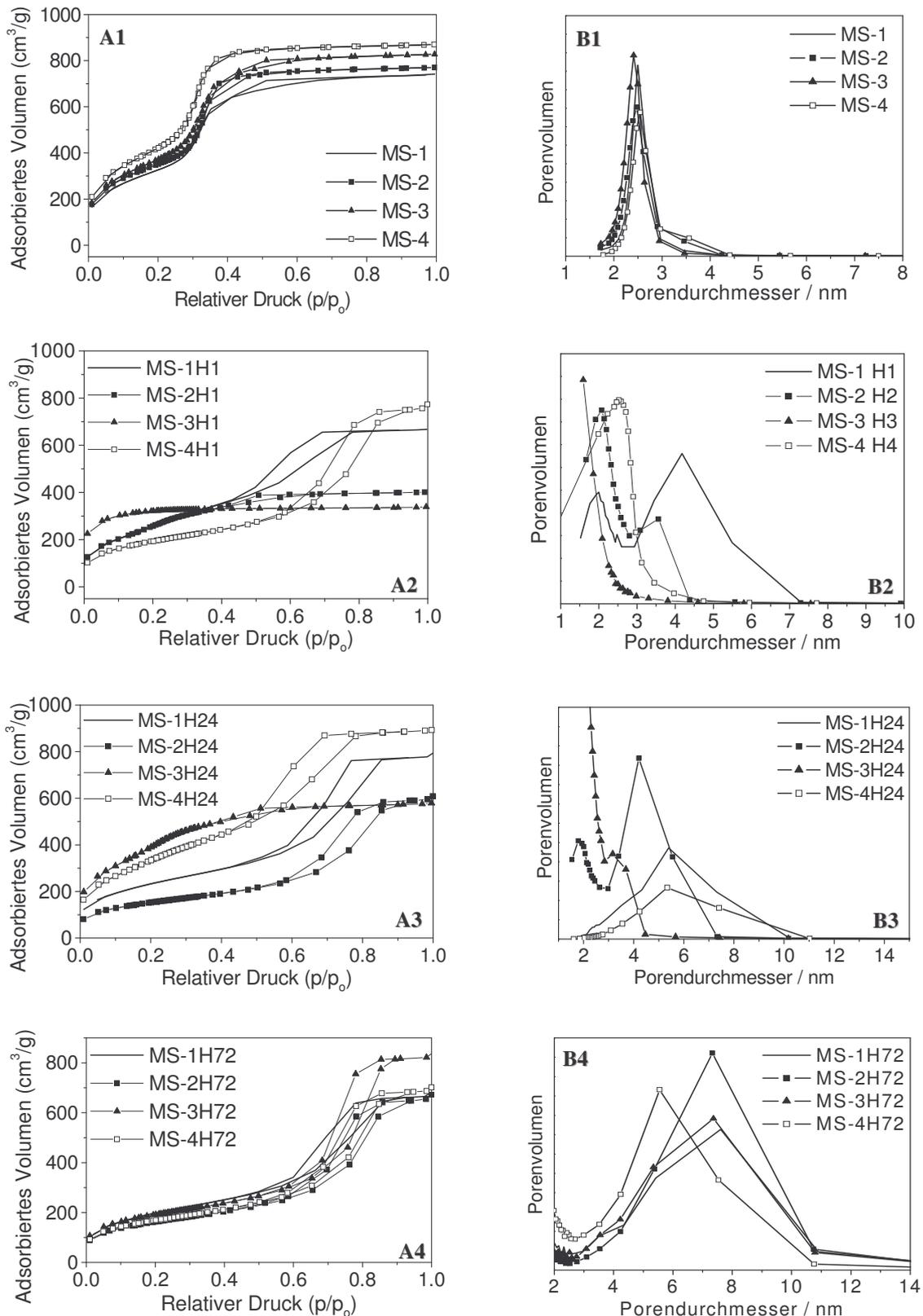


Abbildung C 1: N_2 -Physorptionsisothermen (**A**, links) und Porendurchmesserverteilungen (**B**, rechts) der Ausgangsmaterialien MS-1 bis MS-4 (**A1/B1**) und der in siedendem Wasser behandelten Materialien (**A2/B2**: 1 h, **A3/B3**: 24 h, **A4/B4**: 72 h).

Die Pulverdiffraktogramme der Materialien **MS-1** bis **MS-4** (Abbildung C 2) zeigen ausschließlich Reflexe, die der kubischen Raumgruppe $Ia3d$ zugeordnet werden können. Somit ermöglicht diese Route eine gezielte Synthese der gewünschten MCM-48-Phase. Um die hydrothermale Stabilität der kalzinierten Materialien **MS-1** bis **MS-4** zu testen, wurden sie in Wasser unter Rückfluss für 1 h, 24 h und 72 h behandelt (Bezeichnung der Materialien: Material H1, H24 oder H72).

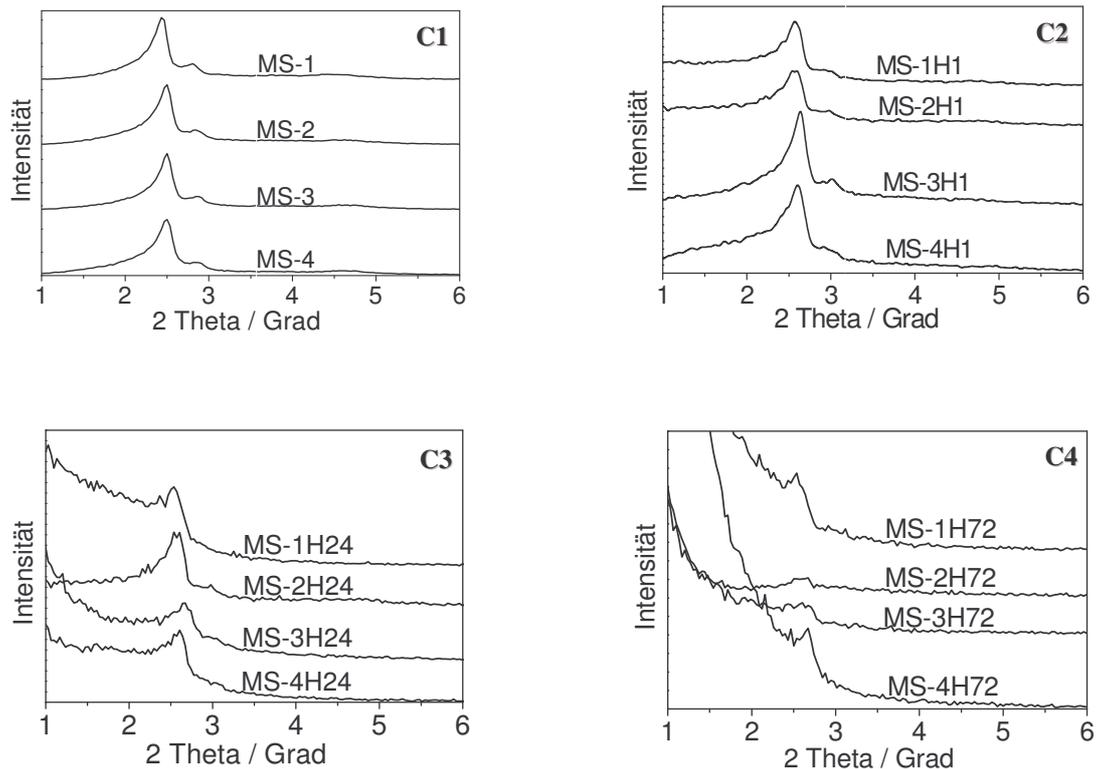


Abbildung C 2: Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien **MS1** bis **MS4** (**C1**) und der in siedendem Wasser behandelten Materialien (**C2**: 1 h, **C3**: 24 h, **C4**: 72 h).

Die Behandlung der Materialien **MS-1** bis **MS-4** in Wasser unter Rückflussbedingungen für eine Stunde hat unterschiedliche Auswirkungen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung C 2) zeigen die Materialien **MS-1H1** bis **MS-4H1** weiterhin geordnete Porenanordnungen. Alle Materialien weisen eine reduzierte BET-Oberfläche und außer **MS-2H1** ein reduziertes Porenvolumen auf (Tabelle C 2). Die Materialien **MS-1H1** und **MS-2H1** besitzen nach der Behandlung eine bimodale Porenradienverteilung (Abbildung C 1).

Tabelle C 2: Daten aus der Stickstoffphysisorption der in siedendem Wasser getesteten Materialien

Material ^{a)}	$a_S^b) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$			$V_p^c) / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$			$d_p^d) / \text{nm}$		
<i>Dauer</i>	<i>H1</i>	<i>H24</i>	<i>H72</i>	<i>H1</i>	<i>H24</i>	<i>H72</i>	<i>H1</i>	<i>H24</i>	<i>H72</i>
MS-1	1010	860	590	1.03	1.20	1.01	2.0/4.2	5.4	7.5
MS-2	1290	1020	690	1.38	0.62	1.27	2.0/3.6	4.2	7.3
MS-3	800	640	620	0.37	0.31	1.06	< 2.0	< 2.0	7.3
MS-4	1100	680	560	0.54	0.81	0.92	2.5	5.3	5.5

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die Materialien **MS-1H24** bis **MS-4H24** zeigen nach der Behandlung in siedendem Wasser für 24 h im Röntgenpulverdiffraktogramm weiterhin einen Reflex bei niedrigen Winkeln (Abbildung C 2). Das Fehlen der Reflexe höherer Ordnung ist ein Hinweis darauf, dass die strukturelle Fernordnung der Materialien abnimmt und der Anteil amorpher Silicas in den Materialien zunimmt.

Die BET-Oberflächen der Materialien **MS-1H24** bis **MS-4H24** werden durch diesen 24-stündigen Test erheblich reduziert. Material **MS-2H24** zeigt weiterhin den Ausgangsporendurchmesser, jedoch deuten das geringere Porenvolumen und die verkleinerte BET-Oberfläche auf eine beginnende Destrukturierung des Materials hin. Material **MS-4H24** weist eine verbreiterte Porendurchmesserverteilung mit größeren Porendurchmessern auf, besitzt aber weiterhin ein gutes Porenvolumen.

Nachdem die Materialien **MS-1** bis **MS-4** drei Tage in siedendem Wasser behandelt wurden, weisen sie durchwegs einen hohen Anteil an amorpher Silica auf (Abbildung C 2). Material **MS-4H72** und in geringerem Maße auch Material **MS-1H72** zeigen weiterhin einen Reflex im Pulverdiffraktogramm. Die BET-Oberfläche ist für die unterschiedlichen Materialien interessanterweise sehr ähnlich. Die Poren erscheinen durch die Behandlung drastisch aufgeweitet und die Porenradienverteilung ist extrem stark verbreitert. Das Porenvolumen ist verglichen mit den Ausgangsmaterialien gesunken, jedoch relativ zu dem der Materialien

MS-1H24 bis **MS-4H24** wieder stark angestiegen. Wahrscheinlich tragen die extrem aufgeweiteten Poren zum hohen Porenvolumen der Materialien **MS-1H72** bis **MS-4H72** bei.

Dieser hydrothermale Stabilitätstest zeigt, dass die Materialien nach 24 Stunden in siedendem Wasser ihre geordnete Struktur und Porosität weitestgehend beibehalten. Eine längere Testperiode resultiert spätestens nach drei Tagen bei allen Materialien in einer Destrukturierung unter Ausbildung eines hohen Anteils an amorphem Silica. Das Material, welches mit AEROSIL® 380 synthetisiert wurde, zeigte nach 72-stündiger Behandlung die noch am besten erhaltene Struktur und wurde für die weiteren Synthesen von MCM-48-Materialien verwendet.

3.4.2 Einfluss unterschiedlicher Tenside

Die Verwendung der Gemini-Tenside C₁₆₋₁₂₋₁₆, C₁₈₋₁₂₋₁₈ und C₂₂₋₁₂₋₂₂ ergab neben dem oben diskutierten Material **MS-4** die Materialien **MS-5** und **MS-6** [48-50]. Als Silica-Quelle diente jeweils AEROSIL 380®. Der Einfluss der unterschiedlichen Tenside ist leicht in der BJH-Porenradienverteilung der resultierenden Materialien zu erkennen (Abbildung C 3). Die Veränderung der Mizellengröße wirkt sich auf den Porendurchmesser aus.

Tabelle C 3: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der Materialien **MS-4** bis **MS-6**

Material ^{a)}	Gemini-Tensid	Aerosil / m ² g ⁻¹	a_S ^{b)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm
MS-4	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	380	1210	1.18	2.7
MS-5	C ₁₈₋₁₂₋₁₈	380	1310	1.42	2.9
MS-6	C ₂₂₋₁₂₋₂₂	380	430	0.27	3.8

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Insbesondere die Materialien **MS-4** und **MS-5** zeigen schmale Porendurchmesserverteilungen mit mittleren Porendurchmessern von 2.4 und 2.9 nm. Die verwendeten kürzerkettigen

Gemini-Tenside induzierten die Bildung der kubische MCM-48-Phase (Abbildung C 4). Für **MS-6** mit einem relativ großem mittleren Mesoporendurchmesser von 3.8 nm war eine strukturelle Zuordnung nicht möglich.

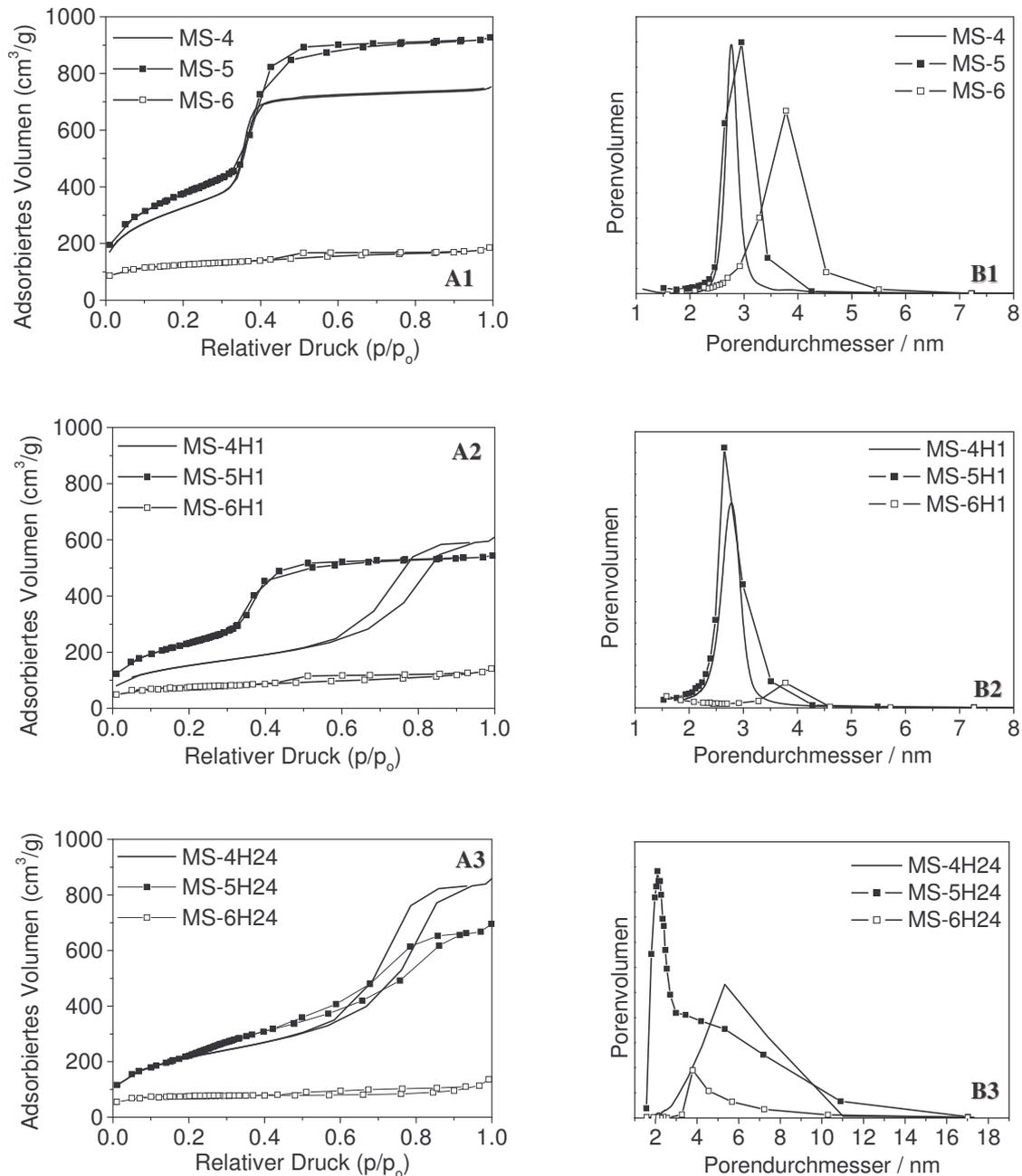


Abbildung C 3: N₂-Physisorptionsisothermen (A, links) und Porendurchmesserverteilungen (B, rechts) der Ausgangsmaterialien **MS-4**, **MS-5** und **MS-6** und der in siedendem Wasser behandelten Materialien (**A2**, **B2**: 1 h, **A3**, **B3**: 24 h).

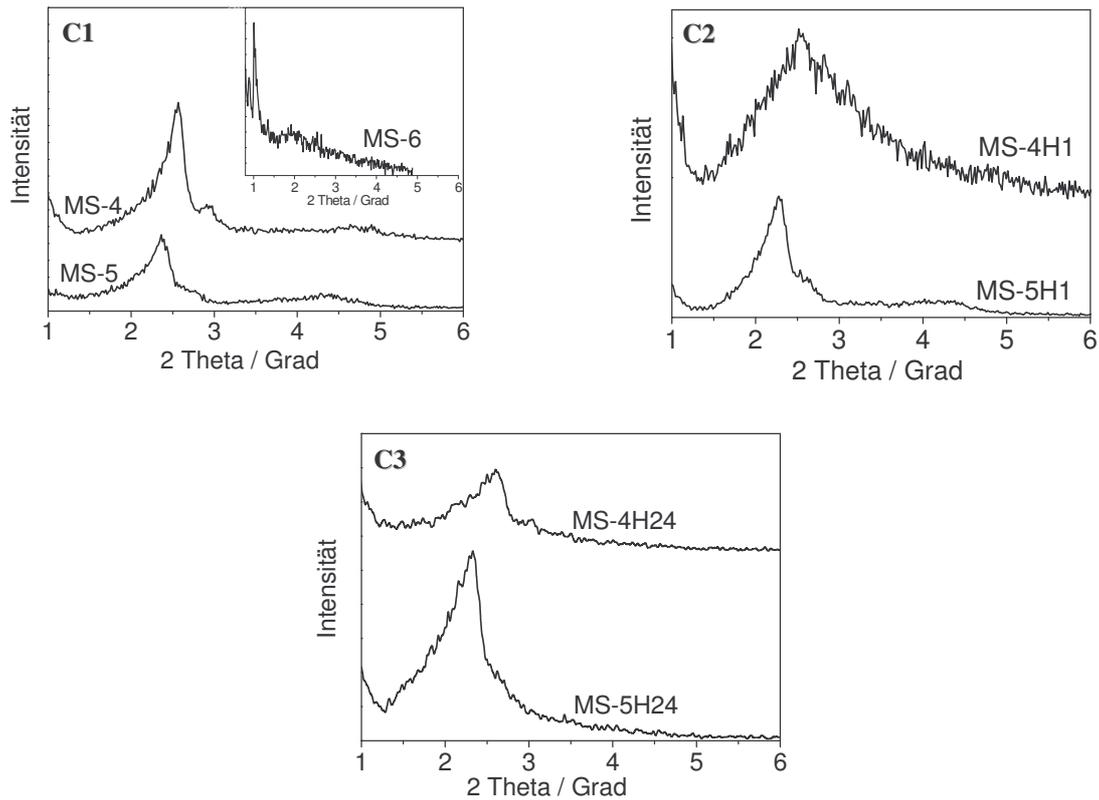


Abbildung C 4: Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsmaterialien MS-4, MS-5 und MS-6 (C1) und der in siedendem Wasser behandelten Materialien (C2: 1 h, C3: 24 h.).

Material MS-4 (via C₁₆₋₁₂₋₁₆) zeigt die höchste strukturelle Ordnung auf. Material MS-5 (via C₂₈₋₁₂₋₂₈) kann die MCM-48-Topologie zugeordnet werden, jedoch mit mangelnder Fernordnung bzw. hohem Anteil an amorphem Silica. Alle Materialien wurden dem oben beschriebenen Stabilitätstests unterworfen.

Tabelle C 4: Daten aus der Stickstoffphysorption der in siedendem Wasser getesteten Materialien

Material ^{a)}	a_s ^{b)} / m ² g ⁻¹			V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹			d_p ^{d)} / nm		
	H1	H24	H72	H1	H24	H72	H1	H24	H72
MS-4	1100	680	-	0.54	0.81	-	2.3	5.3	-
MS-5	810	770	-	0.83	1.03	-	2.7	2.1	-
MS-6	260	260	-	0.20	0.18	-	3.8	3.8	-

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Nach der Behandlung der Materialien **MS-4** bis **MS-6** in refluxierendem Wasser für eine Stunde verbreitern sich ihre Porendurchmesserverteilungen. Die Porenvolumina nehmen um ca. 50% ab, die mittleren Porendurchmesser bleiben stabil.

Eine 24-stündige Behandlung der Materialien in refluxierendem Wasser resultierte in der zunehmenden Verringerung der BET-Oberfläche. Während für Material **MS-4H24** der mittlere Porendurchmesser aufgeweitet wird, verhält sich Material **MS-5H24** relativ stabil gegenüber der Behandlung in Wasser. Die Materialien **MS-4H24** und **MS-5H24** zeigen im Pulverdiffraktogramm die Beibehaltung der Porenstruktur (Abbildung C 3). Für Material **MS-6H24** können die schwachen Beugungsreflexe nicht mehr indiziert werden, obwohl es noch nach der 24-stündigen Behandlung in siedendem Wasser Porosität aufweist.

Nach drei Tagen ging für jedes der Materialien die strukturelle Ordnung komplett verloren, weswegen keine weitere Analytik der Materialien unternommen wurde. Aus der Versuchsreihe kann resümiert werden, dass **MS-4** und **MS-5** unter diesen Bedingungen ähnliche Stabilitäten gegenüber der Behandlung in Wasser aufweisen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Tenside kann der Porendurchmesser wie erwartet eingestellt werden. Gemäß dieser Synthesestrategie weisen Materialien mit einem mittleren Porendurchmesser von ca. 2.5 bis 3.0 nm die höchste Stabilitäten auf.

Die hergestellten Materialien sind MCM-48-Materialien aus veröffentlichten Arbeiten vergleichbar (Bedingungen: 100% Wasserdampf, 600 °C, 2 h; a_{BET} : 1150 \rightarrow 760 m²g⁻¹, v_p : 1.37 \rightarrow 0.68 cm³g⁻¹, d_p : 2.3 \rightarrow 2.1 nm), jedoch wird im Allgemeinen der Vergleich durch die Verwendung unterschiedlicher Testbedingungen (Testdauer, Wassergehalt, Temperatur) erschwert [32, 34, 51].

Da offensichtlich die Behandlung der Materialien in refluxierendem Wasser innerhalb kurzer Zeit zur Zerstörung der geordneten Porenstruktur führt, wurde eine andere Vorgehensweise gewählt. Der im Labor einfach durchzuführende Test sollte realistische Anwendungsbedingungen simulieren, denen die Materialien bei hohen Temperaturen (700 und 800 °C) ausgesetzt sind. Diese Versuche zeigten, dass die Veränderungen, die die Materialien bei hohen Temperaturen erfuhren, mit einer Behandlung in Wasser bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum vergleichbar waren. Im folgenden sollen einige Ergebnisse dieser Versuche vorgestellt werden.

3.4.3 Hydrothermale Stabilität von MCM-48-Materialien bei hoher Temperatur

Es wurden zwei MCM-48-Materialien getestet, die unter Verwendung von Gemini-Tensid C₁₆₋₁₂₋₁₆, *fumed silica* (380 m²g⁻¹) und der oben eingeführten Gelzusammensetzung synthetisiert wurden. Durch Variation der Temperatur bei der Synthese und der hydrothermalen Nachbehandlung konnten unterschiedliche Porendurchmesser und -volumina erhalten werden (**MS-4a**: 95 °C, 2.0 nm, 0.95 cm³g⁻¹; **MS-4b**: 130 °C, 2.6 nm, 0.90 cm³g⁻¹). Die Materialien wurden für 10 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen im Luftstrom bzw. im mit Wasser gesättigten Luftstrom behandelt.

Tabelle C 5: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der Materialien **MS-4a** und **MS-4b**

Material ^{a)} + Behandlung	a_S ^{b)} / m ² g ⁻¹	$a_S(\text{sp})$ ^{c)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{d)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{e)} / nm	Benennung
MS-4a unbehandelt	1530* ^{f)}	1280	0.95	2.0	MS-4a
700 °C, 10 h, H ₂ O/Luft	1640*	1360	1.05	2.0	MS-4a700WL
700 °C, 10 h, Luft	1690*	1350	0.88	2.0	MS-4a700L
800 °C, 10 h, H ₂ O/Luft	1550*	1290	0.97	2.0	MS-4a800WL
800 °C, 10 h, Luft	1830*	1340	0.90	1.9	MS-4a800L
MS-4b unbehandelt	1210	n. a. ^{g)}	1.18	2.6	MS-MS-4b
700 °C, 10 h, H ₂ O/Luft	1210	n. a.	1.11	2.4	MS-4b700WL
700 °C, 10 h, Luft	1300	n. a.	1.16	2.5	MS-4b700L
800 °C, 10 h, H ₂ O/Luft	1340	n. a.	1.16	2.4	MS-4b800WL
800 °C, 10 h, Luft	1500	n. a.	1.07	2.0	MS-4b800L

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} single point Oberfläche; ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung; ^{f)} Die mit einem Stern gekennzeichneten Materialien besitzen eine zu groß berechnete BET-Oberfläche, da hier der BET-Bereich der Isotherme mit dem Bereich der Kapillarkondensation überlappt. Daher muß die wirkliche Oberfläche als geringer angenommen werden; ^{g)} nicht angegeben.

Während der Behandlung bei hoher Temperatur werden die charakteristischen Porositätseigenschaften beibehalten. In Abbildung C 5 sind die verschiedenen BJH-Porendurchmesserverteilungen und Pulverdiffraktogramme nach der Behandlung gezeigt.

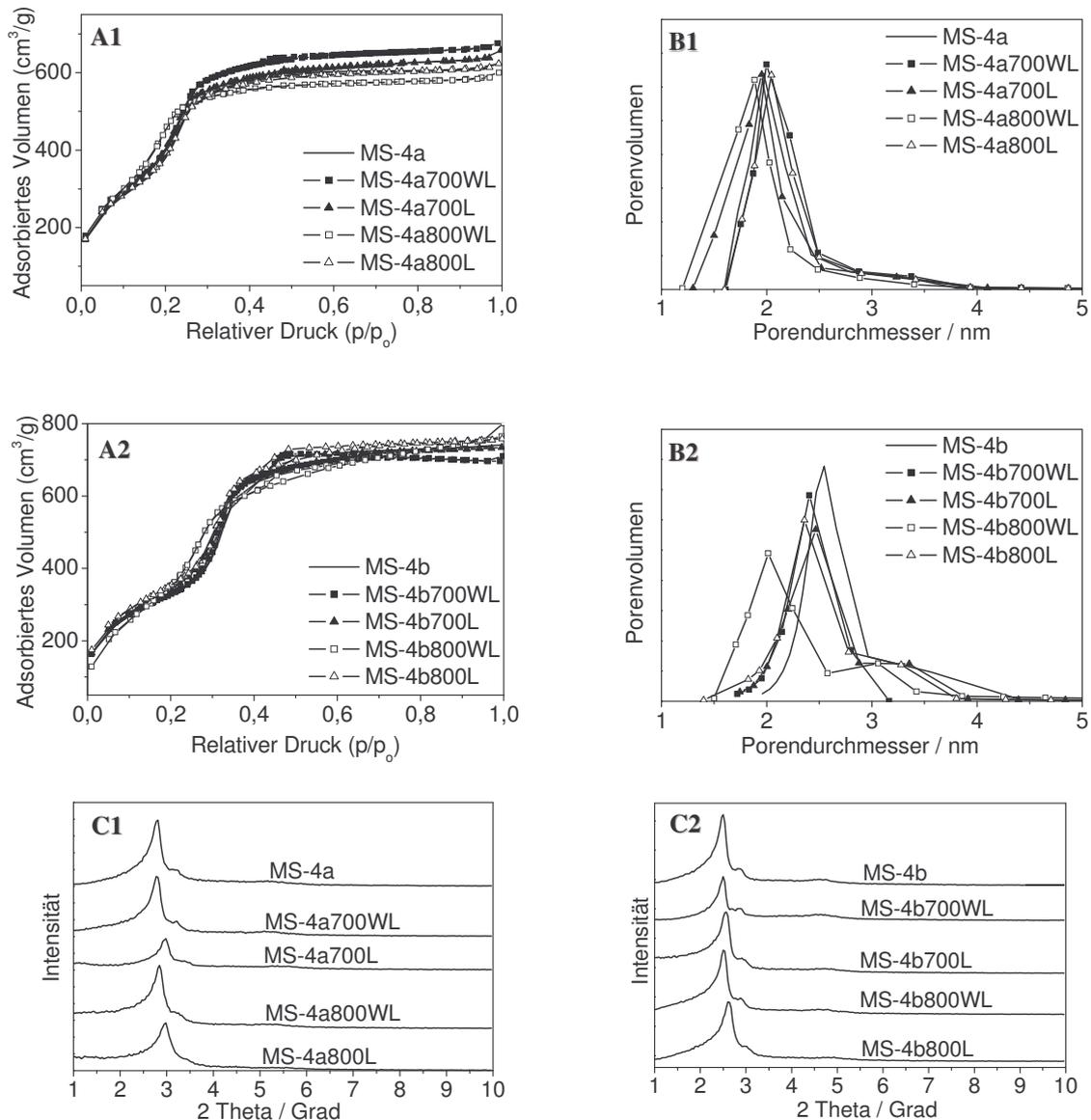


Abbildung C 5: N₂-Physisorptionsisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgenpulverdiffraktogramme (C) der Ausgangsmaterialien MS-4a und MS-4b und der behandelten Materialien.

Ausgehend von MS-4a zeigen die resultierenden Materialien nur geringfügig unterschiedliche Porendurchmesserverteilungen und Porenvolumina. Einzig die Behandlung von „800 °C, 10 h, Luft“ führt zu signifikant kleineren Porendurchmesser und -volumen. Im Pulverdiffraktogramm werden für alle Materialien typische Reflexe für die kubische MCM-48-

Phase detektiert. Die Materialien welche mit Wasserdampf-Zusatz behandelt wurden zeigen Reflexionsmuster mit höherer Ordnung als jene, die im reinen Luftstrom behandelt wurden.

Die Behandlung des Materials **MS-4b** liefert ähnliche Ergebnisse wie für **MS-4a**. Die resultierenden Materialien des größerporigen MCM-48 zeigen jedoch signifikant reduzierte Porendurchmesser und Porenvolumina (Tabelle C 5). Dieses Verhalten ist auch als „Schrumpfen“ des Silica- Netzwerks bekannt und tritt üblicherweise bei der Kalzinierung auf^[52]. Im Pulverdiffraktogramm zeigen die behandelten Materialien Reflexionsmuster der geordneten kubischen Phase woraus sich eine hohe hydrothermale Stabilität unter den gewählten Bedingungen ableiten lässt.

Beide Materialien **MS-4a** und **MS-4b** zeigen folglich eine hohe Belastbarkeit bis zu 800 °C, wobei zusätzliches Wasser im Luftstrom bei diesen hohen Temperaturen einen stabilisierenden Einfluss besitzt.

Anschließend wurden die „*fumed silica*“-Materialien noch einem weiteren Test unterworfen. Hierzu wurden die Materialien in Wasser bei Raumtemperatur für einen, drei, und sieben Tage (Bezeichnung der Materialien: Material T1, T3 oder T7) gerührt. Die Porositätsdaten sind in Tabelle C 6 aufgeführt. Für diese Versuchsreihe wurde ein Material verwendet, das analog den Synthesevorschriften für Material **MS-4b** (C₁₆₋₁₂₋₁₆, *fumed silica* 380, 130 °C) hergestellt wurde.

Tabelle C 6: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung von **MS-4c** unter hydrothermalen Testbedingungen im Labor

Material + Behandlung ^{a)}	$a_s^b) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_p^c) / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_p^d) / \text{nm}$	Benennung
MS-4c unbehandelt	1210	1.18	2.5	MS-4c
1 Tag	940	0.64	2.6	MS-4cT1
3 Tage	770	0.40	2.5	MS-4cT3
7 Tage	690	0.24	2.5	MS-4cT7

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

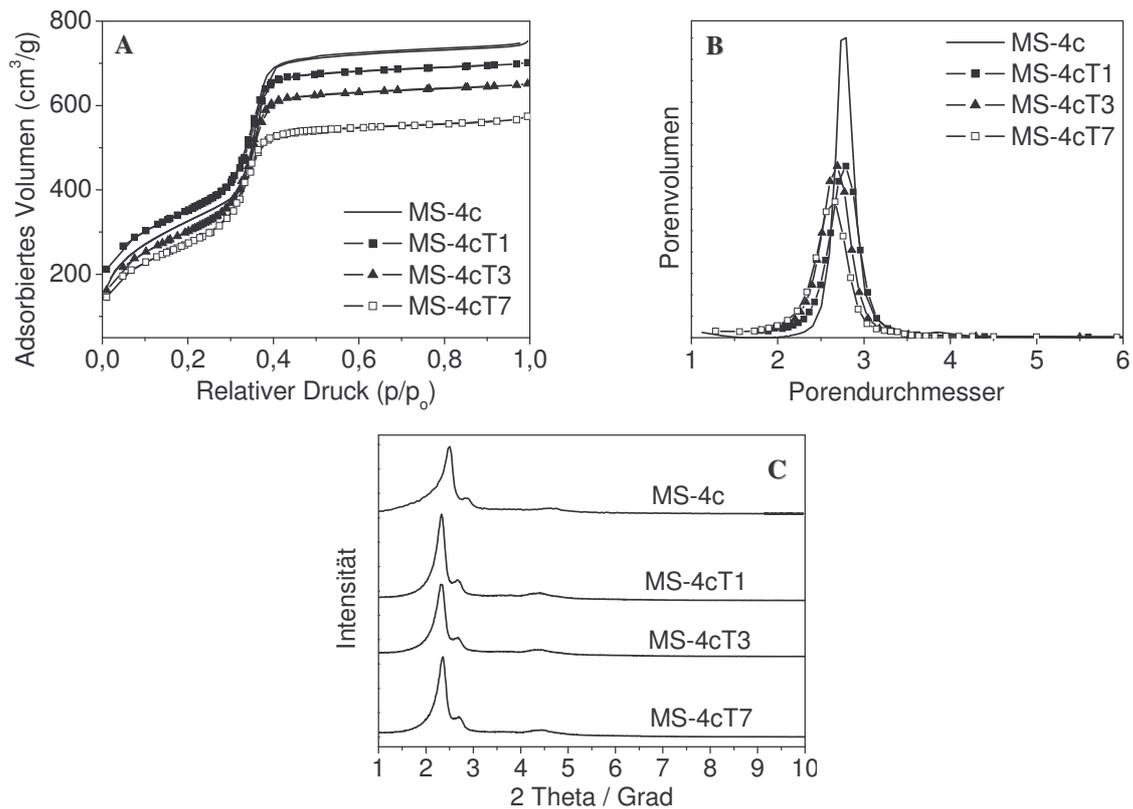


Abbildung C 6: N₂-Physorptionisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgenpulverdiffraktogramme (C) von MS-4c und der in Wasser bei Raumtemperatur behandelten Materialien.

Das Ausgangsmaterial MS-4c besitzt das typische MCM-48-Diffraktogramm und wünschenswerte Porositätseigenschaften (siehe Tabelle C 6). Die Behandlung in Wasser führt zu geringen Veränderungen des Porendurchmessers, jedoch zu drastischer Verringerung des Porenvolumens und der BET-Oberfläche. Die Materialien MS-4c1T, MS-4c3T und MS-4c7T zeigen im Pulverdiffraktogramm nach der Behandlung in Wasser weiterhin eine hohe Ordnung der Porenstruktur (siehe Abbildung C 6).

Um mit Hilfe dieses Verfahrens weitere Materialien in ihrer hydrothermalen Stabilität einordnen zu können, wird definiert, dass Materialien eine gute hydrothermale Stabilität besitzen, wenn sie nach bis zu drei Tagen gute Porosität und Struktur aufweisen und sehr gute hydrothermale Stabilität, wenn sie diese auch noch nach sieben Tagen besitzen.

3.4.4 Hydrothermale Stabilität von TEOS-abgeleiteten-MCM-48-Materialien

Die Materialien **MS-7** und **MS-8** wurden unter Beibehaltung obiger Gelzusammensetzung und Verwendung von TEOS als Silica-Quelle und Einsatz der Gemini-Tenside C₁₆₋₁₂₋₁₆ und C₁₈₋₁₂₋₁₈ synthetisiert. Wie in Abbildung C 7 gezeigt, besitzen die Materialien **MS-4d**, **MS-7** und **MS-8** schmale Porendurchmesserverteilungen. Die Pulverdiffraktogramme zeigen eine hohe strukturelle Ordnung der MCM-48-Materialien an, sogar die für die kubische Raumgruppe *Ia3d* charakteristischen Reflexe höherer Ordnung können eindeutig zugeordnet werden (Abbildung C 7). In Tabelle C 7 sind die Porositätsdaten der synthetisierten Materialien aufgeführt.

Tabelle C 7: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung von **MS-4d**, **MS-7** und **MS-8**

Material ^{a)}	$a_s(\text{BET})^{\text{b)}}$ / m^2g^{-1}	$V_p^{\text{c)}}$ / cm^3g^{-1}	$d_p^{\text{d)}}$ / nm	Silica- Quelle	Gemini- Tensid
MS-4d	1180	1.16	2.7	<i>fumed silica</i>	C ₁₆₋₁₂₋₁₆
MS-7	1140	0.91	2.7	TEOS	C ₁₆₋₁₂₋₁₆
MS-8	1180	1.16	2.8	TEOS	C ₁₈₋₁₂₋₁₈

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Material **MS-7** besitzt denselben Porendurchmesser, jedoch ein geringeres Porenvolumen als Vergleichsmaterial **MS-4d**. Letzteres wurde mit dem gleichen Tensid unter Verwendung von *fumed silica* 380 hergestellt. Die Verwendung des Gemini-Tensids C₁₈₋₁₂₋₁₈ in Kombination mit TEOS als Silica-Quelle führt zu Material **MS-8** mit fast identischen Porositätseigenschaften wie Material **MS-4d**.

Tabelle C 8: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der getesteten Materialien **MS-4d**, **MS-7** und **MS-8**

Material ^{a)}	$a_S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$			$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$			d_p / nm			
	<i>Dauer</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>
MS-4d		1160	1100	1000	1.04	1.02	0.90	2.7	2.7	2.6
MS-7		780	900	830	0.51	0.68	0.55	2.6	2.7	2.7
MS-8		830	1080	1080	0.60	1.00	0.98	2.8	2.5	2.5

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die Stabilität der Materialien **MS-4d**, **MS-7** und **MS-9** in Wasser bei Raumtemperatur wurde ebenfalls getestet. Nach eintägiger Behandlung wird weiterhin eine schmale Porendurchmesserverteilung festgestellt (siehe Abbildung C 7). Der Porendurchmesser der drei Materialien verändert sich nur marginal, während sich das Porenvolumen und die BET-Oberfläche z. T. stark reduzieren (Tabelle C 8). Mit zunehmender Dauer der Behandlung sind deutliche Unterschiede im Stabilitätsverhalten der Materialien zu erkennen. Material **MS-4d**, das mit Aerosil 380 hergestellt wurde, weist bei der Behandlung in Wasser ein langsames kontinuierliches Abbauverhalten auf. Die mit TEOS als Silica Quelle hergestellten Materialien zeigen diesen kontinuierlichen Verlauf nicht. Zwar werden die Porositätseigenschaften durch den Test verschlechtert, jedoch weisen die Materialien, die drei Tage behandelt wurden bessere Eigenschaften auf, als jene, die einen Tag behandelt wurden.

In Abbildung C 8 sind die Röntgendiffraktogramme der Materialien nach ein- und siebentägigem Test gezeigt. Die hohe strukturelle Ordnung der Materialien wird durch die Behandlung in Wasser nicht beeinträchtigt. Nach sieben Tagen können weiterhin auch Reflexe bei hohen Winkeln zu detektieren werden.

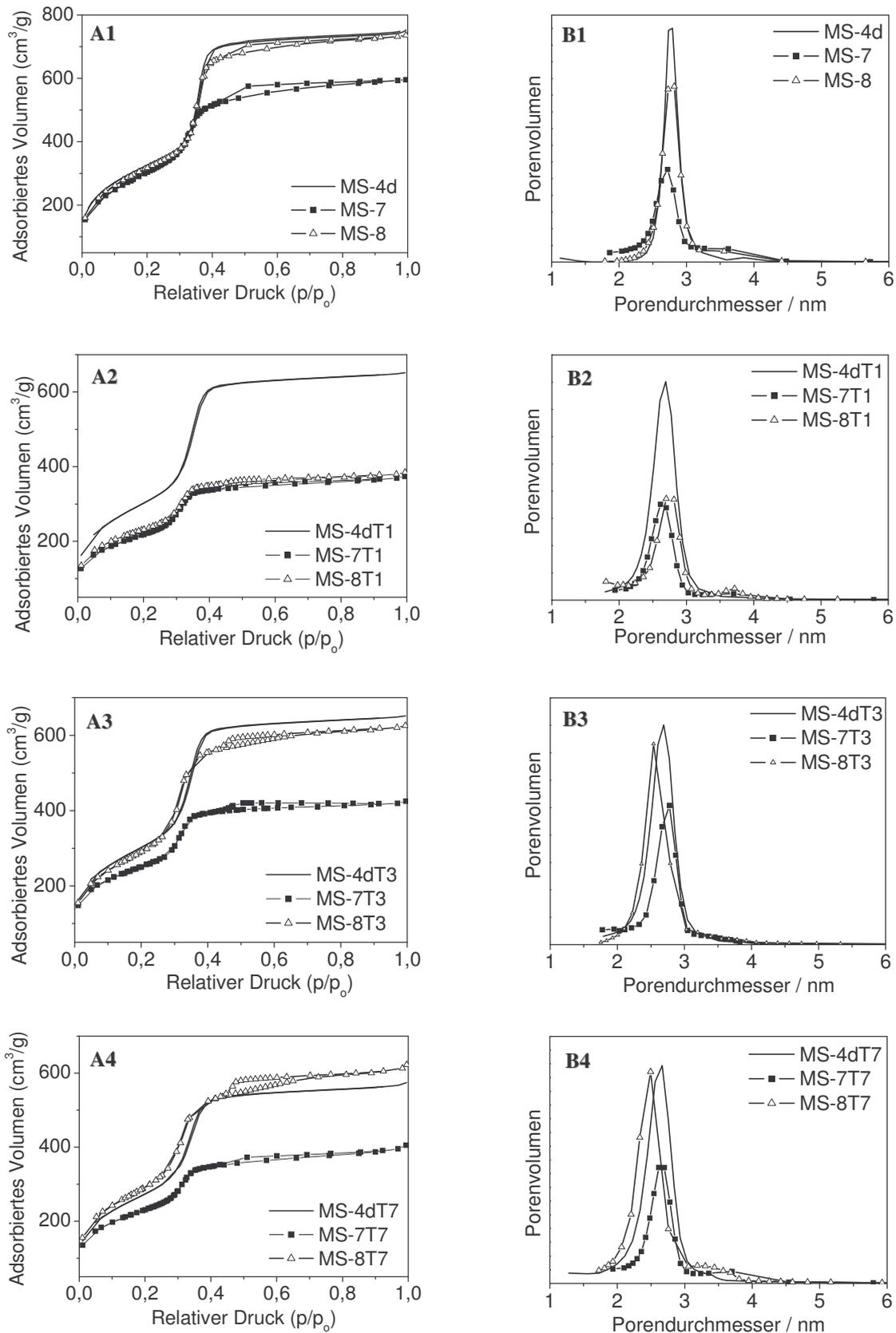


Abbildung C 7: N_2 -Physorptionisothermen (A) und Porendurchmesserverteilungen (B) von MS-4d, MS-7 und MS-8 (A1/B1) und der in Wasser bei Raumtemperatur behandelten Materialien (A2/B2: 1 d, A3/B3: 3 d, A4/B4: 7 d).

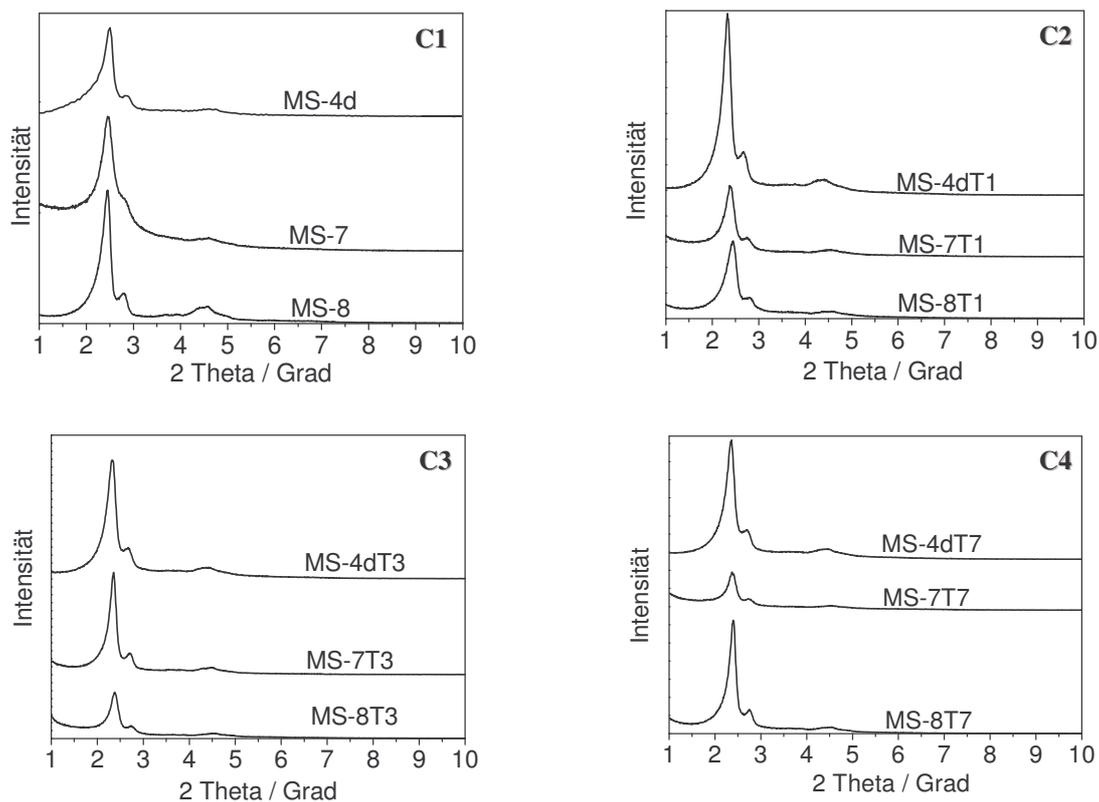


Abbildung C 8: Röntgenpulverdiffraktogramme von MS-4d (C1) und der in Wasser bei Raumtemperatur behandelten Materialien (C2: 1 d, C3: 3 d, C4: 7 d).

Abschließend läßt sich sagen, dass die Verwendung von TEOS als Silica-Quelle unter sonst gleichen Synthesebedingungen zu hochgeordneten Materialien führt. Die *fumed silica* Synthese liefert jedoch gleichbleibend stabilere Materialien.

3.4.5 Aluminium-oberflächenmodifiziertes MCM-48-Material und dessen hydrothermale Stabilität

Zu Beginn dieser Arbeit waren die Möglichkeiten der erhöhten Stabilisierung der MCM-48-Materialien in nur begrenztem Ausmaße bekannt. Der Einbau von Heterometallen in das Silica-Netzwerk wurde als einfache Möglichkeit zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität diskutiert [3, 10, 21, 31, 35, 36, 53]. Insbesondere wurden geeignete Aluminium-Prekursoren während der Synthese zugegeben und in das Silica-Netzwerk inkorporiert. In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob die Aufbringung einer Aluminiumoxidschicht auf die Silica-Oberfläche ebenfalls eine stabilisierende Wirkung ausübt. Als kommerziell erhältliche und hochreaktive

Vorstufe wurde Trimethylaluminium (AlMe_3) verwendet. Es zeichnet sich durch einen vergleichsweise niedrigen Siedepunkt aus und ermöglicht somit eine einfache Entfernung eines nicht umgesetzten Überschusses im Ölpumpenvakuum. Aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit ($\rightarrow \text{CH}_4$ -Bildung) sind entsprechende Vorsichtsmaßnahmen bei der Abtrennung und Beseitigung von AlMe_3 zu ergreifen. Das Ausgangsmaterial wurde gemäß der oben beschriebenen Vorschriften mit dem Tensid $\text{C}_{16-12-16}$ und *fumed silica* hergestellt. Für die Graftingreaktion wurde das MCM-48-Material in n-Hexan suspendiert und das Aluminiumalkyl im Überschuss zugegeben. Nach 24 h Reaktionszeit wurde nicht umgesetztes Trimethylaluminium durch mehrere Waschvorgänge des Materials mit n-Hexan entfernt. Die Überführung der Alkyloberflächenschicht in eine metalloxidische Schicht wurde mittels Kalzination an Luft erreicht. Die Stickstoffphysorptionsisothermen des Ausgangsmaterials **MS-9**, des Hybridmaterials **Al@MS-9** und der in Wasser bei Raumtemperatur behandelten Materialien sind in Abbildung C 9 abgebildet.

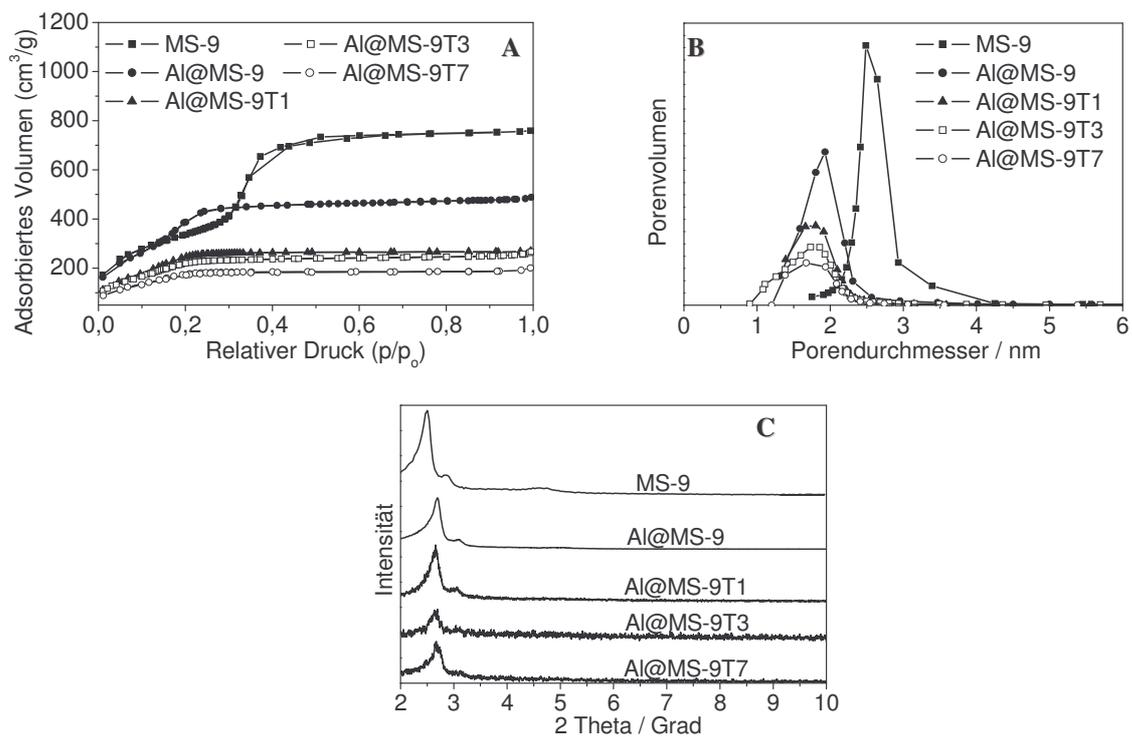


Abbildung C 9: N₂-Physorptionsisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgendiffraktogramme (C) von **MS-9**, **Al@MS-9** und der in Wasser bei Raumtemperatur getesteten Materialien.

Das MCM-48-Ausgangsmaterial **MS-9** zeigt eine für mesoporöse Materialien mit Porendurchmessern von ca. 2–3 nm typische Isotherme des Typs IV. Das modifizierte Material **Al@MS-9** und die in Wasser behandelten Materialien besitzen Isothermen typisch für mikroporöse Materialien (Typ I). Die aus der Stickstoffphysisorption erhaltenen Daten sind in Tabelle C 9 aufgeführt.

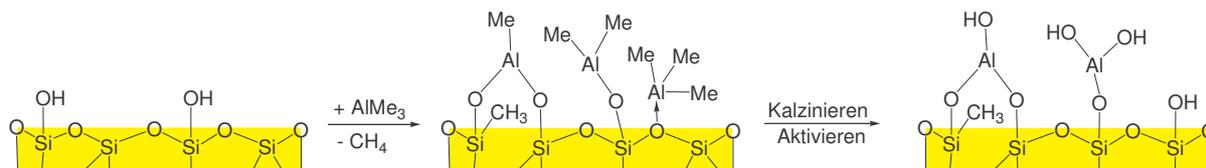
Tabelle C 9: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung von **MS-9**, **Al@MS-9** und der getesteten Materialien

Material ^{a)}	a_s ^{b)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm	Metallgehalt / %
MS-9	1250	1.17	2.5	-
Al@MS-9	1320	0.84	1.9	10.1
Al@MS-9T1	1090	0.49	1.8	7.9
Al@MS-9T3	910	0.29	1.8	7.6
Al@MS-9T7	710	0.28	1.8	7.5

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die Oberflächenreaktion des Trimethylaluminium mit den Silanolgruppen führt zu einer erheblichen Reduktion des Porenvolumens und -durchmessers und bestätigt damit eine Reaktion auch innerhalb der Poren.

Das Material **Al@MS-9** weist fälschlicherweise eine höhere BET-Oberfläche als das Ausgangsmaterial **MS-9** auf; durch den Übergang mesoporöses → mikroporöses System kann das BET-Modell nicht mehr angewendet werden, so dass die *single point* Oberfläche von 1200 m²g⁻¹ einen realistischeren Wert angibt. Die Aluminiumalkylverbindung alkyliert auch gespannte Siloxanbrücken und erzeugt auf diesem Weg eine Vielzahl möglicher Oberflächenspezies (siehe Schema C 4). Die Röntgenpulverdiffraktogramme des Ausgangsmaterials und des geäufteten Materials weisen auf eine geordnete MCM-48-Porenstruktur hin (Abbildung C 9).



Schema C 4: Schematische Darstellung der Immobilisierung von Trimethylaluminium (AlMe₃) auf der Oberfläche und anschließende Überführung in Aluminiumhydroxidspezies.

Die *Grafting*-Reaktion führt zu einer Metallbeladung von 10.1 Gew.-% oder 2.0 Aluminiumatomen pro nm². Das Ausgangsmaterial weist eine Silanolgruppendichte von 1.40 mmol pro nm² auf (Oberflächensilylierung mit Hbdsa und anschließende Kohlenstoff-Analyse)^[54]. Folglich scheint Aluminium monopodal auf der Oberfläche gebunden zu sein. Die höhere Anzahl an Aluminiumatomen pro Silanolgruppen gibt einen Hinweis auf die oben erwähnte multifunktionale Oberflächenreaktion des AlMe₃ (siehe Schema C 4).

Behandlung des Aluminiummodifizierten und kalzinierten Materials in Wasser resultiert in einer starken Verringerung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens (Tabelle C 9). Die Porendurchmesserverteilung des Aluminium-gegrafteten Materials verbreitert sich bei zunehmender Testdauer, bleibt aber bezüglich des Maximums des Porendurchmessers stabil (Abbildung C 9). Material **AI@MS-9** erleidet während des Tests auch eine geringfügige Abnahme der Porenordnung. Nach sieben Tagen sind jedoch immer noch Reflexe der kubischen Struktur im Diffraktogramm vorhanden. Der Aluminiumgehalt des Materials sinkt durch die eintägige Behandlung in Wasser um ca. 20%, verbleibt dann aber konstant. Die durchschnittliche Aluminiumkonzentration nach dem H₂O-Test berechnet sich zu 1.6 Aluminiumatomen pro nm² und entspricht daher annähernd der Anzahl der zu Beginn vorhandenen Silanolgruppen. Bei den abgelösten Aluminiumspezies kann es sich um die vor der Kalzinierung adsorbierten, nicht kovalent gebundenen Aluminiumspezies des Typs [(≡Si)₂O]AlMe₃ handeln. Diese befinden sich nach der Kalzinierung als „mobile“ Spezies auf der Oberfläche oder im Silica-Netzwerk und unterliegen dadurch einem anderen Bindungsmodus als die chemisch gebundenen ≡Si-O-Al(O)_x(OH)_y-Spezies. Eine weitere Möglichkeit des Metallverlustes ist das generelle *Leachen*, das sog. Auswaschen des Metalls von der Oberfläche.

Mit der Oberflächenmodifizierung durch Aluminium konnte eine generell gesteigerte Stabilität gegenüber Wasser erreicht werden. Diese Ergebnisse wurden durch die Arbeitsgruppe Mokaya et al. mit ähnlichen Versuchsanordnungen bestätigt (MCM-48, *fumed silica*: a_{BET} : $1210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, v_{p} : $0.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, d_{p} : 3.4 nm ; Behandlung: $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h ; a_{BET} : $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, v_{p} : $0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, d_{p} 3.4 nm) [55].

3.4.6 Neodym-oberflächenmodifiziertes MCM-48-Material und dessen hydrothermale Stabilität

Der stabilisierende Einfluss der Oberflächenmodifizierung mit Aluminium auf die Stabilität des MCM-48-Materials gegenüber Wasser führte zu Untersuchungen mit einer weiteren Prekursorenverbindung eines trivalenten Metalls. Die Reaktion des kommerziell erhältlichen Neodym(III)-Isopropoxids $[\text{Nd}(\text{OCHMe}_2)_3]_x$ mit dem Silica-Material und die anschließende Überführung der Oberflächenspezies in eine oxidische Oberfläche wurden analog durchgeführt.

Die Reaktion der Oberflächensilanolgruppen mit $[\text{Nd}(\text{OCHMe}_2)_3]_x$ führte zu einer Verringerung der BET-Oberfläche sowie des Porenvolumens. In Abbildung C 10 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen des Ausgangsmaterials **MS-9**, des modifizierten Materials **Nd@MS-9** und der in Wasser behandelten Materialien gezeigt. Wird die BJH-Methode auf den Desorptionsast der Physisorptionsisotherme von **Nd@MS-9** angewendet, wird eine bimodale Porenradienverteilung erhalten. Die *Grafting*-Reaktion resultiert demnach in Poren mit kleinerem Porendurchmesser (erwartet) und Poren, deren Durchmesser sich überraschenderweise nicht verändert haben (Abbildung C 10). Dies kann mit einer unvollständigen *Grafting*-Reaktion erklärt werden. Insgesamt führt die Immobilisierungsreaktion zu einem Neodymgehalt von $16.0 \text{ Gew.}\%$. Dies entspricht 0.64 Neodymatomen pro nm^2 .

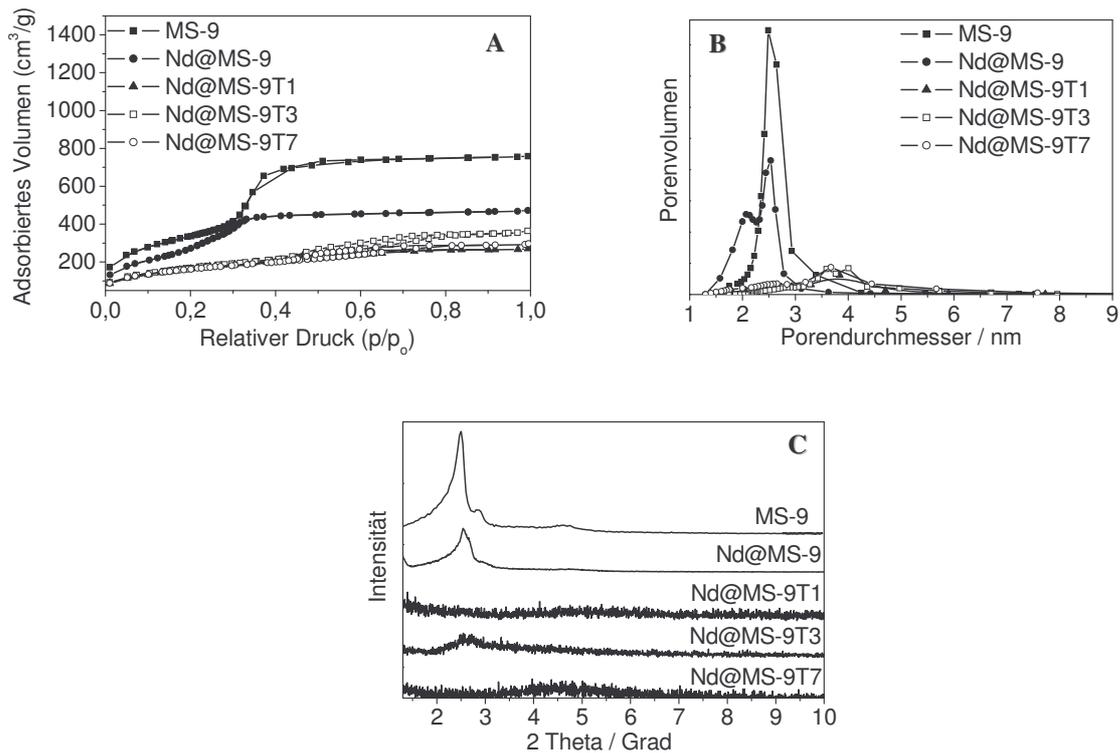
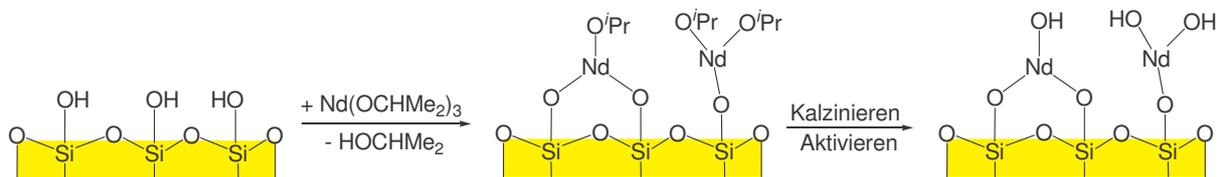


Abbildung C 10: N₂-Physorptionsisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgendiffraktogramme (C) von MS-9, Nd@MS-9 und der in Wasser bei Raumtemperatur getesteten Materialien



Schema C 5: Schematische Darstellung der Immobilisierung von Neodymisopropoxid [Nd(OCHMe₂)₃]_x auf der Oberfläche und anschließender Überführung in Neodymhydroxidspezies.

Damit errechnet sich ein Neodym zu Silanol Verhältnis von 1:2.2. Bei vollständigem Verbrauch aller Si-OH-Gruppen würde dies auch für die Anwesenheit von tripodal gebundenen Neodym-Zentren sprechen. Ein tripodaler Bindungsmodus wird jedoch als statistisch sehr unwahrscheinlich eingestuft. FT-IR-Spektroskopie liefert den entscheidenden Beweis: eine schwache Bande im Bereich der Oberflächensilanolstreckschwingung spricht für eine unvollständige Umsetzung.

Tabelle C 10: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der Ausgangs-, Neodym-gegrafteten- und getesteten Materialien

Material ^{a)}	a_S ^{b)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm	Metallgehalt / %
MS-9	1250	1.17	2.5	-
Nd@MS-9	1070	0.73	2.5, 2.1	16.0
Nd@MS-9T1	680	0.43	3.8	15.2
Nd@MS-9T3	680	0.42	3.6, 4.0	15.6
Nd@MS-9T7	670	0.55	3.7	15.4

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesser-Verteilung.

Die Behandlung von **Nd@MS-9** in Wasser hat bereits nach einem Tag eine Verbreiterung der Porenradienverteilung sowie eine Verringerung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens zur Folge. Intensivere Behandlungen in Wasser verändern die Porositätseigenschaften nur geringfügig. Weiterhin erfolgt das Ablösen des Neodyms in weit geringerem Ausmaß als bei dem mit Aluminium gegerafteten MCM-48-Material (Tabelle C 10). Das hohe Verhältnis von Silanolgruppen zu Neodym legt nicht nur eine unvollständige Reaktion nahe, sondern favorisiert auch eine überwiegend bipodale Bindung. Letzterer Bindungsmodus erklärt auch die im Vergleich zu **Al@MS-9** (monopodales, bipodales und adsorbiertes Al) erhöhte Beständigkeit gegenüber „Metall-Leaching“.

Das Diffraktogramm des Neodym-gegrafteten Materials dokumentiert eine hohe strukturelle Ordnung der Poren. Generell verändert sich das Reflexionsmuster durch eine bimodale Porenanordnung nur gering, da die kubische Porenanordnung beibehalten wird. Im Gegensatz zu **Al@MS-9** hat die wässrige Behandlung des Neodym-gegrafteten Materials für einen Tag einen vollständigen Verlust der strukturellen Ordnung zur Folge.

Das Graften des Neodym-Alkoxids auf MCM-48 resultierte reproduzierbar in einem Material mit bimodaler Porendurchmesser-Verteilung. Dies ist womöglich auf die Geometrie und die Größe des Porendurchmessers des MCM-48-Materials zurückzuführen. Verglichen mit dem Aluminium-gegrafteten Material konnte auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität sowie

des unterschiedlichen sterischen Anspruchs des Prekursors ein geringerer Metallgehalt auf das MCM-48-Material aufgebracht werden. Das Neodym-gegraftete Material weist einen gleichbleibenden Metallgehalt während der Dauer der wässrigen Behandlung auf. Die Neodym-Oxid-Hydroxidschicht schützt das MCM-48-Material vor dem nukleophilen Angriff von Wasser weniger, als die Aluminium-Oxid-Hydroxidschicht. Der Angriff von Wasser führt zur Spaltung der Siloxanbindungen in reinen Siliziummaterialien und in langer Sicht zur vollständigen Zerstörung des Materials. Durch die veränderte Stabilität der M–O–Si-Bindung wird eine veränderte hydrothermale Stabilität induziert. Die unterschiedliche Konzentration der beiden Metalle auf der Oberfläche, führt zu unterschiedlich dichten Oxid-Hydroxid-Schichten und unterschiedlichen hydrothermalen Stabilitäten.

3.5 Hydrothermale Stabilität von SBA-15-Materialien

Ein weiterer Vertreter der periodisch mesoporösen Silica-Materialien ist SBA-15^[19, 56, 57]. Durch die Verwendung größerer Templatmoleküle können Porenweiten bis zu einigen 10 nm realisiert werden^[19, 56, 57]. Hier kommen anstelle der Tenside amphiphile Blockcopolymeren in einer säurekatalysierten Polykondensation zum Einsatz. Zhao et al. veröffentlichten 1998 eine Synthese zur Herstellung dieses geordneten hexagonal strukturierten Materials^[19, 57]. Infolge seiner dickeren Porenwände weist SBA-15 gegen Wasser eine höhere Stabilität als MCM-41 auf. Für die Synthese werden technische Polyethylen-Polypropylen-Polyethylen (PEO-PPO-PEO)-Triblockcopolymeren unter stark sauren Bedingungen ($\text{pH} < 2$) in Wasser gelöst und mit TEOS versetzt. Das Silica fällt aus der HCl-sauren Lösung nach ca. 30 min aus. Durch eine nachträgliche hydrothermale Behandlung des Synthesegels läßt sich zum einen der Ordnungsgrad des Materials verbessern und zum anderen die Porenweite in einem gewissen Rahmen variieren. Aufgrund der Verwendung des Blockcopolymeren sind nach der Kalzinierung die hexagonal angeordneten Mesoporen des SBA-15 durch Mikroporen miteinander verbunden.

3.5.1 Einfluss der Temperatur bei der hydrothermalen Nachbehandlung

Es wurden die SBA-15-Materialien **MS-10** bis **MS-13** gemäß der Vorschrift von Zhao et al. mit einer molaren Gelzusammensetzung von 1 Si : 5.9 HCl : 210 H₂O : 2.5 Gew.%

PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ hergestellt^[19, 57]. Das Synthesegels wurde in vier Chargen geteilt und jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 95 und 150 °C hydrothermal nachbehandelt. Die geordneten Materialien weisen das Reflexionsmuster der hexagonalen Raumgruppe *P3mm* auf. Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung in Tabelle C 11 zeigen deutlich den Einfluss der Temperatur bei der hydrothermalen Nachbehandlung. Mit zunehmender Temperatur werden größerporige Materialien erhalten^[20].

Tabelle C 11: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der Materialien **MS10** bis **MS13**

Material ^{a)}	$a_s^{b)}$ ($a_s^{\text{micro}c)}$ / m^2g^{-1}	$V_p^{d)}$ ($V_p^{\text{micro}e)}$ / cm^3g^{-1}	$d_p^{f)}$ / cm^3g^{-1}	Temperatur / °C
MS-10	600 (80)	0.85 (0.03)	6.3	95
MS-11	730 (110)	1.10 (0.04)	6.2	110
MS-12	560 (70)	1.10 (0.03)	6.8	130
MS-13	410 (50)	1.00 (0.02)	7.9	150

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die BET-Oberfläche und die Porenvolumina nehmen bei der Nachbehandlung 95 °C und 110 °C zu und bei weiterer Temperaturerhöhung wieder ab bzw. bleiben in etwa konstant. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die optimale Temperatur für die hydrothermale Nachbehandlung zwischen 95 und 120 °C gewählt werden sollte^[58].

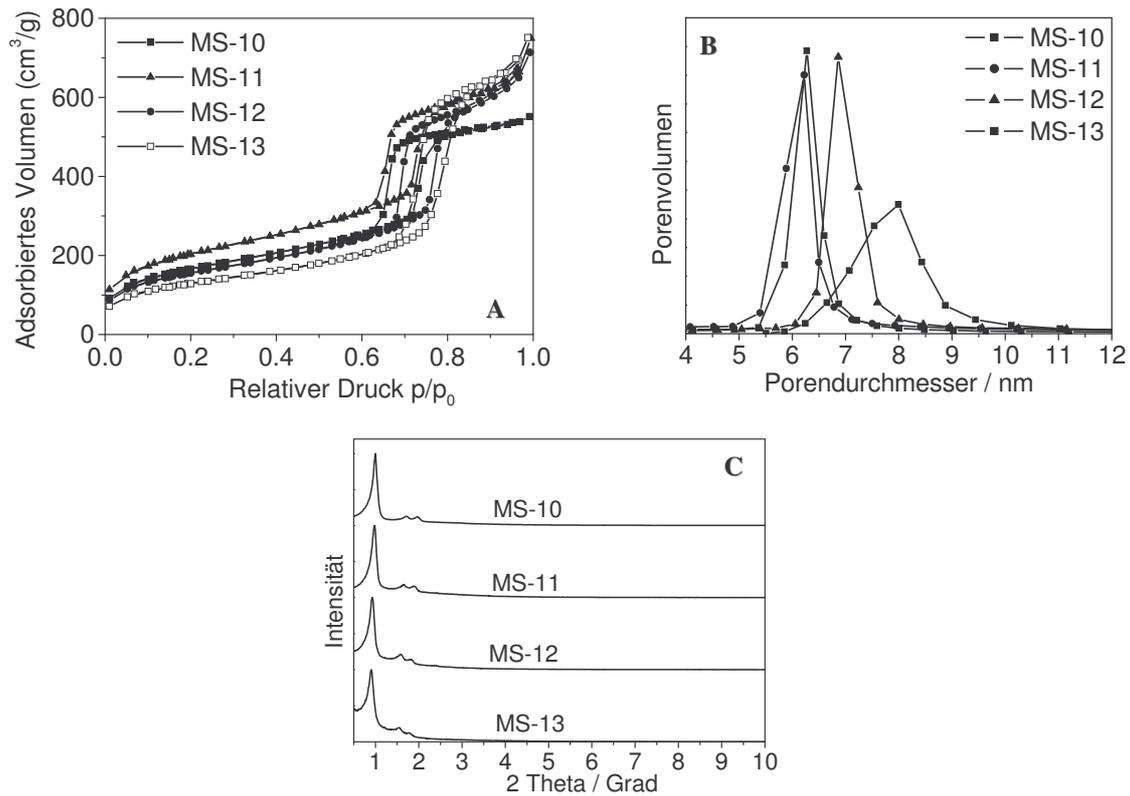


Abbildung C 11: N₂-Physisorptionsisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgendiffraktogramme (C) von MS-10 bis MS-13.

In Abbildung C 11 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen der Materialien MS-10 bis MS-13 abgebildet. Es handelt sich durchwegs um Typ IV-Isothermen mit H1-Hysteresen, typisch für mesoporöse Materialien mit einem Porendurchmesser ab ca. 2 nm. Die aus den Desorptionsästen gewonnenen BJH-Porendurchmesserverteilungen verdeutlichen den Einfluss der Temperatur bei der hydrothermalen Nachbehandlung. Die extreme Vergrößerung des Porendurchmessers hat für Material MS-13 auch eine beträchtliche Verbreiterung der Porendurchmesserverteilung zur Folge. Die Pulverröntgendiffraktogramme der Materialien MS-10 bis MS-13 sind in Abbildung C 11 gezeigt. Alle Materialien weisen ein Reflexionsmuster der hexagonalen Raumgruppe $P3mm$ auf. Die Materialien MS-10 bis MS-13 wurden dem oben eingeführten Stabilitätstest in Wasser unterworfen. Die Materialien zeigen nach den eintägigen Behandlungen nur geringe Veränderungen ihrer mittleren Porendurchmesser. Die Materialien MS-10T1 und MS-11T1 weisen etwas geringere Porenvolumina und BET-Oberflächen auf, während für die Materialien MS-12T1 und MS-13T1 im Sinne einer weiteren strukturverbessernden hydrothermalen Nachbehandlung eine entsprechende Zunahme dieser Parameter gefunden wird.

Tabelle C 12: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der hydrothermal getesteten Materialien **MS-10** bis **MS-13**

Material ^{a)}	a_S ^{b)} (a_S^{micro}) ^{c)} /			V_P ^{d)} (V_P^{micro}) ^{e)} /			d_p ^{f)} /		
	m^2g^{-1}			cm^3g^{-1}			cm^3g^{-1}		
<i>Dauer</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>
MS-10 95 °C	620 (90)	650 (90)	590 (90)	0.84 (0.04)	0.89 (0.04)	0.80 (0.03)	6.1	6.0	5.8
MS-11 110 °C	680 (100)	670 (110)	710 (110)	0.97 (0.04)	1.00 (0.04)	1.08 (0.04)	6.2	6.1	6.1
MS-12 130 °C	580 (80)	560 (80)	360 (50)	1.19 (0.03)	0.86 (0.03)	0.71 (0.02)	6.8	6.6	7.0
MS-13 150 °C	470 (60)	530 (70)	370 (60)	1.16 (0.02)	1.04 (0.03)	0.71 (0.02)	7.8	7.9	7.8

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die Pulverdiffraktogramme der Materialien zeigen nach dem Test weiterhin ein Reflexionsmuster einer geordneten hexagonalen Struktur (Abbildung C 12). Die Porendurchmesserverteilungen (Abbildung C 12) zeigt am deutlichsten die Auswirkungen des H₂O-Tests. Für alle Materialien verbreitert sich diese im Verlauf des Test, verbleibt jedoch ob der Position des Maximums annähernd konstant.

Die in Wasser bei Raumtemperatur behandelten Materialien **MS-10** und **MS-13** zeigen auch nach sieben Tagen reduzierte jedoch annähernd gleichbleibende Porositätseigenschaften.

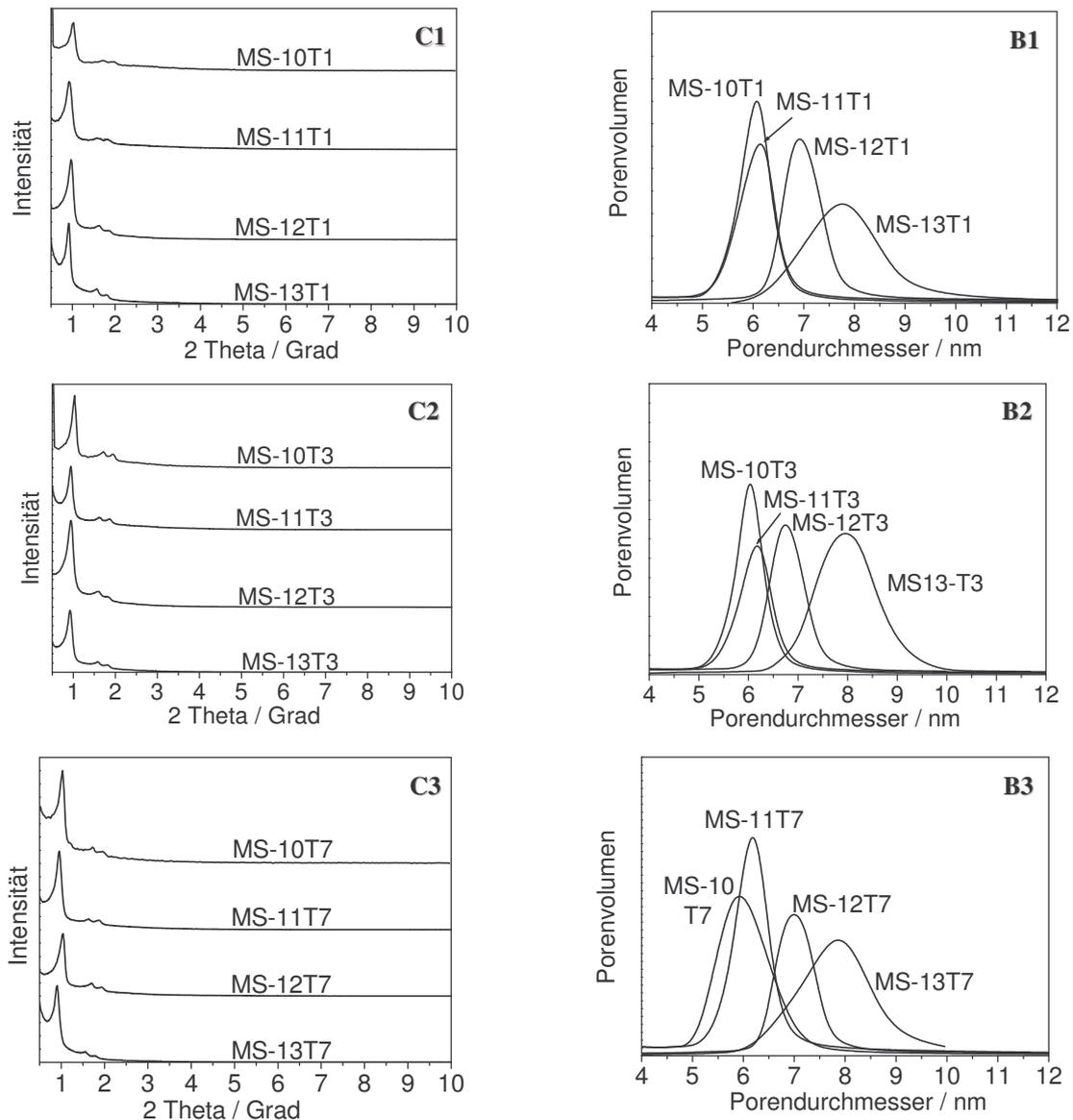


Abbildung C 12: Röntgenpulverdiffraktogramme (C) und Porendurchmesserverteilungen (B) der Materialien MS-10 bis MS-13 nach der Behandlung in Wasser bei Raumtemperatur (B1/C1: 1 d, B2/C2: 3 d, B3/C3: 7 d).

Die Temperatur der hydrothermalen Nachbehandlung hat wie erwartet Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Materialien. Durch Variation der Temperatur können unterschiedliche Porendurchmesser erhalten werden. Die hydrothermale Stabilität der erhaltenen Materialien durchläuft ein Maximum, gleichbedeutend einer verminderten Beständigkeit von Materialien mit relativ großen Porendurchmesser gegenüber Wasser. Insbesondere Materialien in einem Porengrößenbereich von 6 bis 8 nm zeigen wünschenswerte Stabilität. Die Synthese von größerporigen Materialien erfordert eine weitere Variation der Synthesebedingungen.

3.5.2 Einfluss von Butanol auf Porengröße und hydrothermale Stabilität

Die Verwendung eines Quell-Reagenz (sog. „swelling agent“) während der SBA-15-Synthese und die Auswirkungen auf die entstehenden Materialien soll in den nächsten Abschnitten gezeigt werden ^[59-62]. Als Quell-Reagenz wird Butanol verwendet. Butanol befindet sich während der Synthese im hydrophoben Bereich des Blockcopolymer und verändert damit die Mizellengestalt. Der Einfluß auf den Packungsparameter g kann so groß werden, dass es zu (wünschenswerten) Phasenumwandlungen kommt ^[63, 64].

Die Materialien **MS-14** bis **MS-18** werden unter Verwendung von Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen der hydrothermalen Nachbehandlung und mit einer molaren Synthesegelzusammensetzung $1 \text{ Si} : 0.017 \text{ PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20} : 1.83 \text{ HCl} : 195 \text{ H}_2\text{O} : 1.31 \text{ BuOH}$ hergestellt. Die Materialien zeigen alle einen stark ausgeprägten ersten Reflex im Röntgendiffraktogramm (Abbildung C 13).

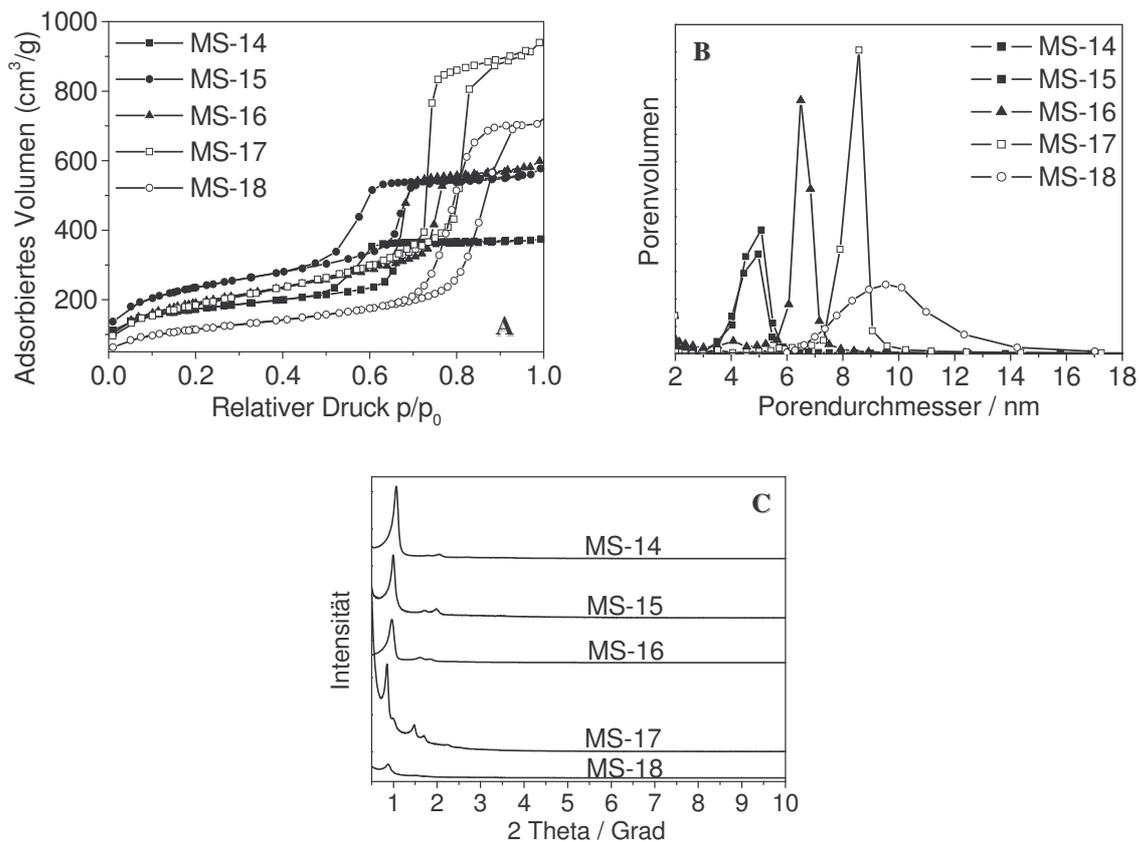


Abbildung C 13: N₂-Physisorptionsisothermen, Porendurchmesserverteilungen und Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien **MS-14** bis **MS-18**.

Reflexe höherer Ordnung, typisch für Reflexionsmuster der hexagonalen Raumgruppe $P3mm$, werden nur für die Materialien **MS-14**, **MS-15** und **MS-16** detektiert. Material **MS-17** kann nicht eindeutig der hexagonalen Phase zugeordnet werden, aufgrund eines nicht indizierbaren Reflexes bei $1 \text{ Grad } 2 \text{ Theta}$. Es handelt sich hier offensichtlich um eine Mischphase. Material **MS-18** weist nur einen schwachen Reflex im Diffraktogramm auf und besitzt folglich keine ausgeprägte Fernordnung.

Die Materialien weisen Typ IV-Isothermen mit H1-Hysteresen auf. In Abbildung C 13 sind die Porositätseigenschaften der Materialien leicht zu erkennen. Der BJH-Porendurchmesserverteilung zufolge besitzen die Materialien **MS-14** und **MS-15** einen mittleren Porendurchmesser von 4.9 nm (siehe Tabelle C 13). Die höhere Temperatur während der hydrothermalen Nachbehandlung resultiert in einer höheren BET-Oberfläche und größerem Porenvolumen. Die Materialien **MS-16** und **MS-17** weisen einen deutlich größeren Porendurchmesser als **MS-14** und **MS-15** auf. Während das Porenvolumen mit höherer Temperatur bei der hydrothermalen Behandlung zunimmt, besitzen die Materialien geringere BET-Oberflächen als **MS-15**, weisen aber gleichzeitig eine erheblich reduzierte Mikroporosität auf. **MS-18** besitzt durch die höchste Temperatur in der hydrothermalen Nachbehandlung den größten mittleren Porendurchmesser, jedoch ist die Porendurchmesserverteilung stark verbreitert.

Tabelle C 13: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der Materialien **MS-14** bis **MS-18**

Material ^{a)}	a_s^b ($a_s^{\text{micro}c})/$ m^2g^{-1}	V_p^d ($V_p^{\text{micro}e})/$ cm^3g^{-1}	$d_p^f/$ cm^3g^{-1}	Temperatur / °C
MS-14	600 (230)	0.48 (0.1)	4.9	50
MS-15	830 (210)	0.79 (0.09)	4.9	70
MS-16	690 (90)	0.87 (0.03)	6.5	100
MS-17	680 (40)	1.44 (0.01)	7.9	130
MS-18	410 (60)	1.09 (0.02)	9.5	150

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die Porositätsdaten der Materialien **MS-14** bis **MS-18** aus Tabelle C 13 zeigen, dass im Vergleich zur butanolfreien-Synthese die Porositätseigenschaften der Materialien generell erhöht sind. Jedoch weisen die bei niedriger Temperatur erhaltenen „Butanol-Materialien“ eine ausgeprägte Mikroporosität auf.

Die Materialien **MS-14** bis **MS-17** wurden nach der Synthese und Charakterisierung auf ihre Stabilität gegenüber Wasser getestet. Das Material **MS-18** wurde aufgrund seiner geringen Qualität nicht in die Tests miteinbezogen. In Tabelle C 14 sind die Porositätsdaten der getesteten Materialien aufgeführt. Nach einem Tag in Wasser bei Raumtemperatur besitzen alle Materialien bis auf **MS-16** reduzierte BET-Oberflächen und Porenvolumen.

Tabelle C 14: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der behandelten Materialien **MS-14** bis **MS-17**

Material ^{a)}	$a_S^{b)}$ ($a_S^{\text{micro}c)}$ /			$V_P^{d)}$ ($V_P^{\text{micro}e)}$ /			$d_p^{f)}$ /		
	m^2g^{-1}			cm^3g^{-1}			cm^3g^{-1}		
<i>Dauer</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>	<i>T1</i>	<i>T3</i>	<i>T7</i>
MS-14 50 °C	530 (210)	560 (210)	560 (220)	0.44 (0.1)	0.46 (0.1)	0.45 (0.1)	4.6	5.0	4.9
MS-15 70 °C	590 (150)	500 (120)	610 (150)	0.59 (0.06)	0.50 (0.05)	0.62 (0.06)	5.0	5.0	5.0
MS-16 100 °C	950 (210)	700 (100)	700 (90)	1.14 (0.09)	0.93 (0.04)	0.92 (0.03)	6.4	6.5	6.5
MS-17 130 °C	600 (40)	570 (40)	520 (50)	1.32 (0.01)	1.26 (0.01)	1.10 (0.02)	8.0	8.0	8.6

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Auffallend ist der hohe Mikroporositätsanteil von ca. 40% für die Materialien **MS-14** und **MS-15**. Im Verlauf des H₂O-Test durchlaufen beide Materialien nur geringe Veränderungen in ihrer Porosität. Material **MS-16** besitzt nach der Behandlung in Wasser für die Dauer eines

Tages noch eine ausgeprägte Mikroporosität, welche sich bei verlängerter Testperiode wieder um ca. 50% verringert und somit auf den Anfangswert absinkt.

In Abbildung C 14 sind die Pulverdiffraktogramme der Materialien nach einem Tag in Wasser gezeigt. Die Materialien weisen weiterhin das geordnete hexagonale SBA-15-typische Reflexionsmuster auf. In Material **MS-17T1** ist es offensichtlich durch die Behandlung zu Umstrukturierungen gekommen, da die Intensität der Reflexe, die im Ausgangsmaterial eine Mischphase indizierten, abgenommen hat.

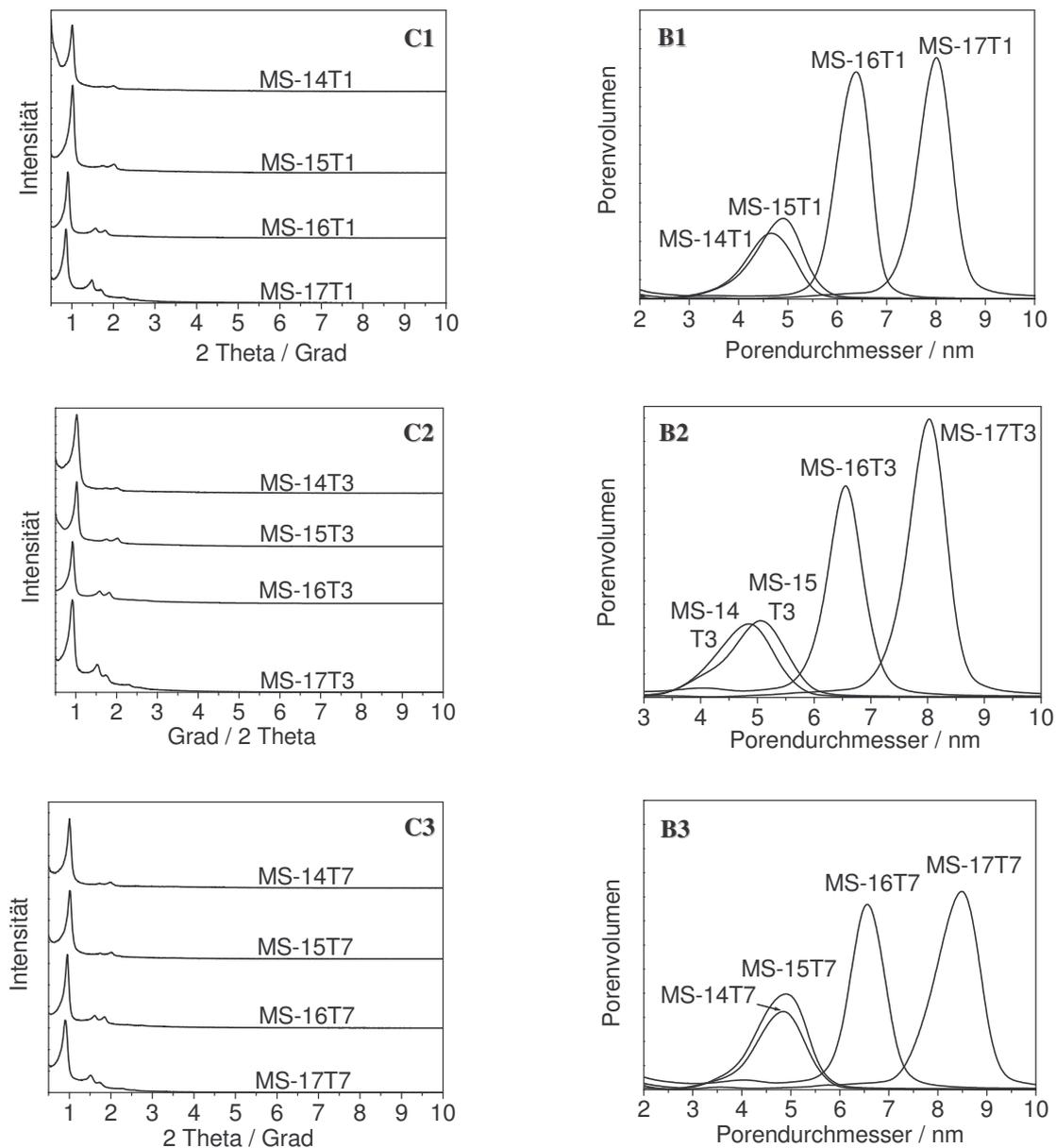


Abbildung C 14: Pulverdiffraktogramme (C) und Porendurchmesser (B) der Materialien **MS-14** bis **MS-17** nach der Behandlung in Wasser bei Raumtemperatur.

Die Porendurchmesserverteilung der Materialien sind ebenfalls in Abbildung C 14 gezeigt. Nach der Behandlung in Wasser besitzen alle Materialien weiterhin eine schmale Verteilung. Am Ende des siebentägigen Tests in Wasser weisen alle Materialien einen intensiven ersten Reflex im Pulverdiffraktogramm auf. Die Materialien **MS-16T7** und **MS-17T7** und zu einem geringeren Ausmaß **MS-14T7** und **MS-15T7** zeigen ebenfalls die Reflexe höherer Ordnung. Die bei höherer Temperatur (ab 100 °C) hydrothermal nachbehandelten Materialien weisen nach dem H₂O-Test eindeutig die hochgeordnete Struktur der Ausgangsmaterialien auf. Die Porendurchmesserverteilungen sind für alle Materialien geringfügig aufgeweitet, doch verbleibt der Hauptteil der Poren durch die H₂O-Behandlung in ihrer Anordnung und Homogenität unberührt.

Durch die Verwendung von Butanol als Quell-Reagenz konnten Materialien mit größeren Porendurchmessern hergestellt werden. Auch hier können durch die Wahl der Temperatur während der hydrothermalen Nachbehandlung die Porendurchmesser gezielt eingestellt werden. Die Materialien weisen einen hohen Anteil an Mikroporosität auf. Die Stabilität in Wasser war im Vergleich zu den Materialien, die ohne Quell-Reagenz hergestellt wurden und gleichzeitig ähnliche Porendurchmesser aufwiesen, besser. Die Materialien **MS-16** und **MS-17** wiesen auch nach einem siebentägigen H₂O-Test weiterhin schmale Porendurchmesserverteilungen auf. Die optimale Temperatur um schmale Porendurchmesserverteilungen zu erhalten liegt im Bereich von ca. 85–120 °C. Niedrigere Temperaturen in der hydrothermalen Nachbehandlung führen zu verbreiterten Porendurchmesserverteilungen mit hin zu kleineren Durchmessern verschobenen Maxima. Höhere Temperaturen führen zu porösen Silica-Materialien mit verminderter struktureller Fernordnung.

Verglichen mit literaturbekannten SBA-15-Materialien besitzen die Materialien **MS-10** bis **MS-17** gute hydrothermale Stabilitäten. Auch hier erschweren die unterschiedlich gewählten Testbedingungen den Vergleich, lassen aber eine generelle Aussage zu (z. B. 100 °C, Autoklav, 1 h und 4 Tage: a_{BET} : 730 und 630 m²g⁻¹, v_{p} : 1.22 und 1.28 cm³g⁻¹, d_{p} : 10.5 und 11.2 nm; Ausgangsmaterial a_{BET} : 890 m²g⁻¹, v_{p} : 1.27 cm³g⁻¹, d_{p} : 10.3 nm) [65, 66].

3.5.3 Aluminium-oberflächenmodifiziertes SBA-15-Material und dessen hydrothermale Stabilität

Material **MS-19** wurde analog der Synthese der Materialien **MS-10** bis **MS-13** und einer hydrothermalen Nachbehandlung bei 95 °C hergestellt. Die Immobilisierungsreaktion mit Trimethylaluminium wurde analog der Reaktion des MCM-48-Materials zur Herstellung von **Al@MS-9** durchgeführt. In Tabelle C 15 sind die Porositätseigenschaften des Ausgangsmaterials und des Aluminium-modifizierten Materials aufgeführt.

Tabelle C 15: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung von **MS-19**, **Al@MS-19** und der getesteten Materialien

Material ^{a)}	a_S ^{b)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm	Metallgehalt / %
MS-19	810	1.06	6.1	-
Al@MS-19	330	0.51	6.0	6.2
Al@MS-19T1	420	0.63	5.7	5.5
Al@MS-19T3	370	0.56	5.7	5.4
Al@MS-19T7	390	0.58	5.3	5.4

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Das SBA-15-Material **MS-19** weist eine Silanolgruppenpopulation von 2.41 mmol/g bzw. 1.57 mmol/nm² auf. Nach der Oberflächenreaktion mit Trimethylaluminium weist das Material eine Metallbeladung von 6.2 Gew.-% auf. Es befinden sich somit 1.8 mmol Al pro nm² auf der Oberfläche. Wie bereits in Kapitel 3.4.5 hinreichend erläutert, alkyliert Trimethylaluminium auch gespannte Siloxanbrücken auf der Oberfläche. Eine höhere Metallbeladung des Materials, als sich aus einem einfachen Silanol zu Aluminium-Verhältnis von 1:1 berechnen läßt, ist möglich.

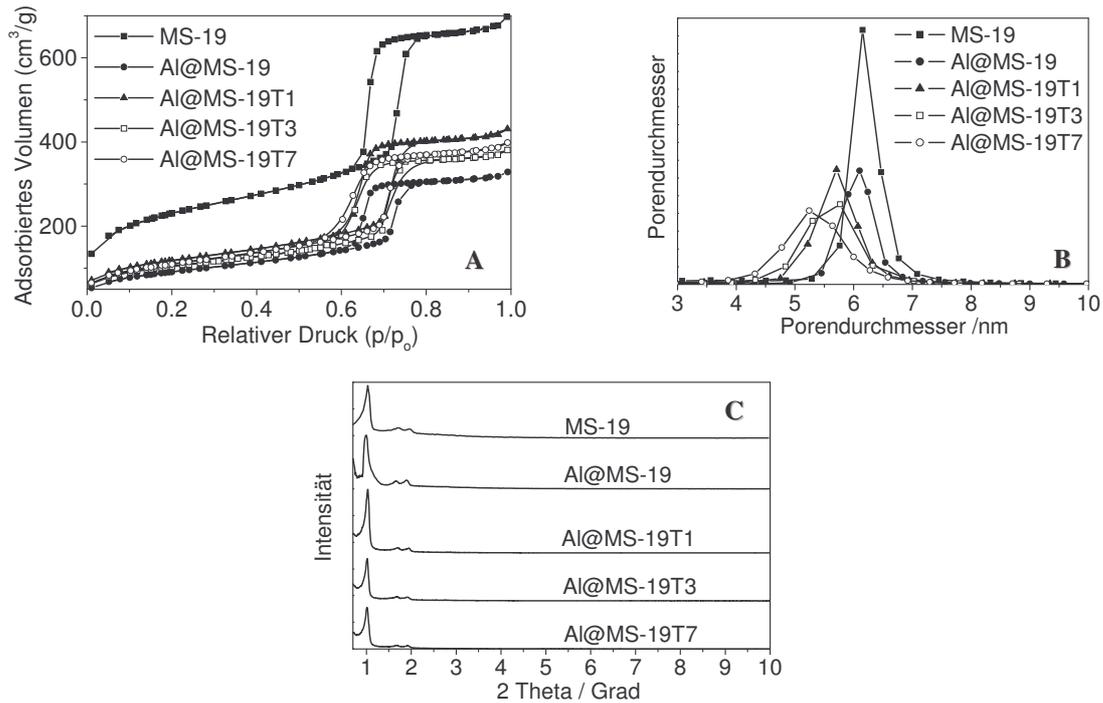


Abbildung C 15: N_2 -Physorptionsisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgendiffraktogramme (C) von MS-9, Al@MS-19 und der in Wasser bei Raumtemperatur getesteten Materialien.

Die Immobilisierungsreaktion resultiert in einer reduzierten BET-Oberfläche und einem verringerten Porenvolumen. Der Porendurchmesser bleibt annähernd gleich (Tabelle C 15). In Abbildung C 15 sind die Stickstoffphysorptionsisothermen des Ausgangsmaterials, des mit Aluminium modifizierten Materials und der in Wasser bei Raumtemperatur getesteten Materialien aufgeführt. Die *Grafting*-Reaktion hat auf die Form der Isotherme keine Auswirkungen. Der H_2O -Test des Aluminium-gegrafteten Materials führt nach einem Tag zu einer Erhöhung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens, während der Porendurchmesser abnimmt. Bei längerer Dauer des Test verringern sich die Porositätseigenschaften in geringem Ausmaß. Die in Abbildung C 15 gezeigten XRD-Reflexionsmuster zeigen geordnete hexagonale Porenstrukturen. Die Porengeometrie wird durch die Modifizierungsreaktion nicht beeinträchtigt. Der hydrothermale Test hat auch nach sieben Tagen keinen Verlust der Struktur zur Folge.

Der Aluminiumgehalt von Material Al@MS-19 nimmt während des ersten Tages der wässrigen Behandlung ab, verbleibt aber dann über die gesamte Dauer des Tests stabil. Das Aluminium-*Leaching* ist hier nicht so stark ausgeprägt wie in dem analogen Test mit

Aluminium-gegraftetem MCM-48-Material **Al@MS-9**. Die unterschiedliche Porengröße, Porengeometrie und Porenwanddicke scheint einen Einfluss auf die Bindungsmöglichkeiten des Trimethylaluminiums zu besitzen. Der Anteil an schwach oberflächengebundenen Aluminiumspezies, wie es im MCM-48-Material **Al@MS-9** der Fall war, ist im SBA-15-Material offensichtlich geringer.

Die Oberflächenreaktion der Silanolgruppen des SBA-15-Materials **MS-19** mit Trimethylaluminium resultierte in einer Konservierung der hexagonalen Ordnung des Material und einer hohen Stabilität gegenüber Wasser. Das immobilisierte Aluminium wurde durch die durchgeführten H₂O-Tests nur in geringem Ausmaß ausgewaschen.

3.5.4 Neodym-oberflächenmodifiziertes SBA-15-Material und dessen hydrothermale Stabilität

Material **MS-19** wurde analog dem MCM-48-Material **Nd@MS-9** mit Neodym(III)-Isopropoxid $[\text{Nd}(\text{OCHMe}_2)_3]_x$ modifiziert. In Abbildung C 16 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen des Ausgangsmaterials, des gegrifteten Materials sowie der in Wasser bei Raumtemperatur getesteten Materialien gezeigt. Die Immobilisierungsreaktion führt zu verringerten BET-Oberflächen, Porenvolumen und Porendurchmesser. Daher kann von einer erfolgreichen Immobilisierung des Neodyms innerhalb der Poren ausgegangen werden (Tabelle C 16).

Die Immobilisierungsreaktion mit einem Überschuss an Neodym(III)-Isopropoxid resultiert in einer Metallbeladung von 19.6 Gew.-% bzw. einer Konzentration von 1.25 Neodymatomen pro nm². Die komplette Umsetzung der Silanolgruppen mit dem Prekursor und ein Neodym/Silanol-Verhältnis von 1 : 0.8 hat einen hohen Anteil bimodal gebundenen Neodymzentren auf der Oberfläche zur Folge.

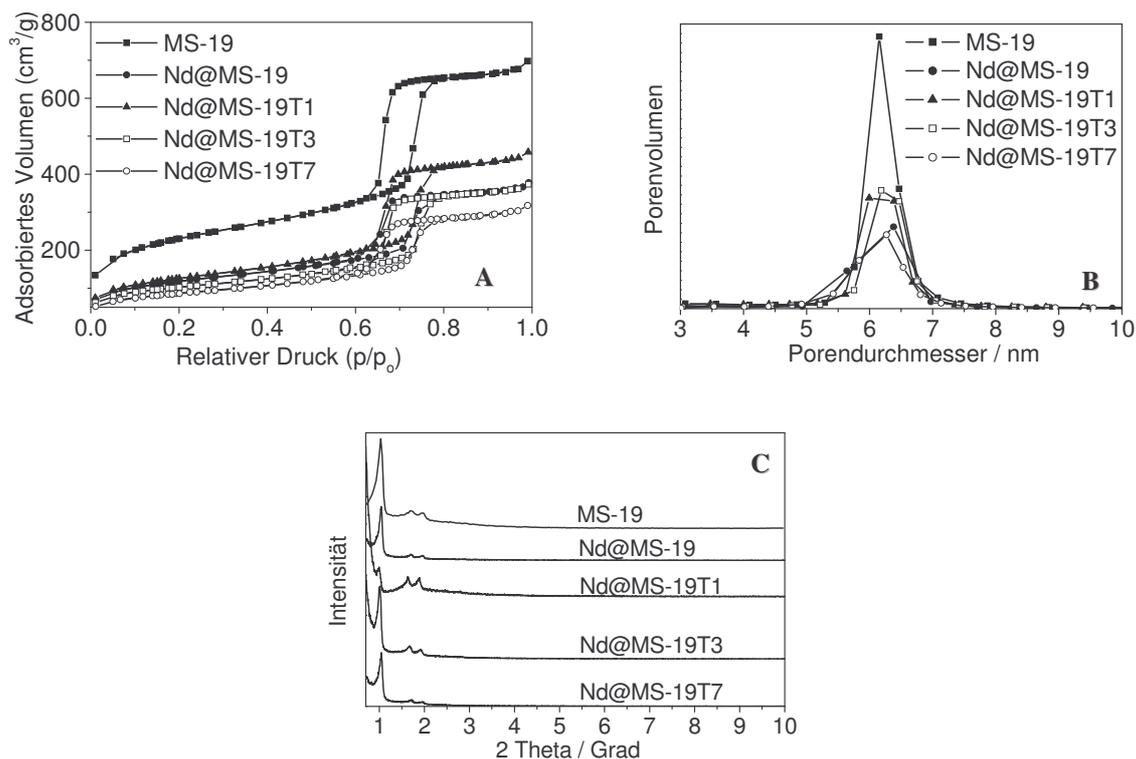


Abbildung C 16: N₂-Physorptionisothermen (A), Porendurchmesserverteilungen (B) und Röntgendiffraktogramme (C) von MS-19, Nd@MS-19 und der in Wasser bei Raumtemperatur getesteten Materialien.

Tabelle C 16: Ergebnisse der Stickstoffphysorptionmessung von MS-19, Nd@MS-19 und der getesteten Materialien

Material ^{a)}	a_s ^{b)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm	Metallgehalt / %
MS-19	810	1.06	6.1	-
Nd@MS-19	420	0.55	6.4	19.6
Nd@MS-19T1	450	0.66	6.2	19.2
Nd@MS-19T3	360	0.54	6.2	19.0
Nd@MS-19T7	320	0.48	6.2	17.8

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Das Material **Nd@MS-19** zeigt während des Verlaufs des H₂O-Tests annähernd gleichbleibende Sorptionseigenschaften. Nach der eintägigen Behandlung weist das Material ein erhöhtes Porenvolumen auf, während die Porendurchmesserverteilung annähernd unverändert bleibt (siehe Abbildung C 16). Das Maximum der Porendurchmesserverteilung verändert sich während der gesamten Testdauer nur gering, jedoch verbreitert sich die Porendurchmesserverteilung.

Die in Abbildung C 16 gezeigten XRD-Reflexionsmuster weisen für das hybridisierte und die wässrig behandelten Materialien eine hohe hexagonale Ordnung aus. Lediglich für Material **Nd@MS-19T1** werden anormale Reflexintensitätsverhältnisse beobachtet.

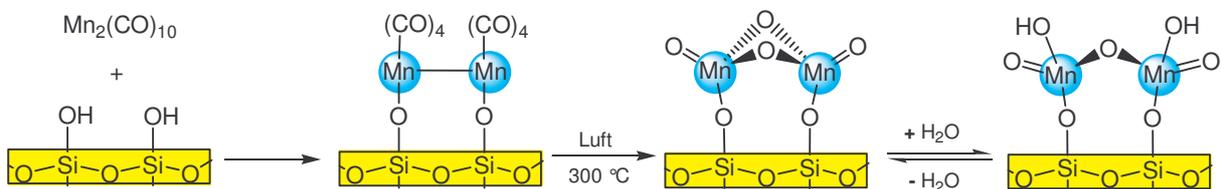
Das Aufbringen der Neodymoxidschicht auf das SBA-15-Material **MS-19** führte zu einem hochwertigen Material mit einer hohen Stabilität gegenüber Wasser. Die Sorptionseigenschaften und Metallgehalte blieben während der Durchführung der Tests annähernd konstant. Besonders die Stabilität der Porendurchmesser während der wässrigen Behandlungen sei hervorgehoben. Während sich die Maxima der Porendurchmesser bei den übrigen modifizierten Materialien durch die H₂O-Tests meist zu geringeren Porendurchmessern verschoben, verbleiben sie bei dem Neodym-gegrafteten Material konstant. Die Immobilisierung einer Neodym-Oxid-Hydroxidschicht auf einem SBA-15-Material führt demnach zu einer höheren Stabilität als vergleichsweise die Immobilisierung einer Aluminium-Oxid-Hydroxidschicht auf dem gleichen Material.

Oberflächenmodifizierung

4 Oberflächenmodifizierung

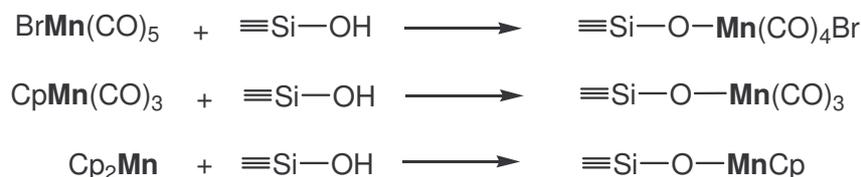
4.1 Wege zu unterschiedlichen Oberflächenspezies auf MCM-41

Oberflächenreaktionen definierter Metallvorstufen mit aktivierten Materialien und die einfache Überführung der resultierenden Oberflächenspezies durch Kalzinierung in Metalloxo-Schichten eröffnen den Zugang zu vielfältigen Hybridmaterialien und neuen Heterogen-Katalysatoren. Sie unterscheiden sich von den durch Imprägnierung hergestellten Systemen vor allem in der hohen Dispersion der Metallzentren, die durch das *Graften* der Metallkomplexe erzielt wird. Die kovalenten Metall-Träger-Bindungen verhindern auch bei hohen Temperaturen die Agglomeration der Metallzentren. Zusätzlich kann eine individuelle Anpassung der Oberfläche (z. B. durch Hydrophobisierung) an die Bedürfnisse der katalytischen Reaktion erfolgen. Untersuchungen an Silsesquioxanen, löslichen Modellverbindungen für Silica-Oberflächen, zeigten den Einfluss der unmittelbaren Umgebung der Metallzentren auf den Verlauf der katalytischen Reaktion („Ti-basierte“ Epoxidierung von Alkenen) ^[1]. Die Auswirkungen unterschiedlich substituierter Liganden auf die Koordinationsgeometrie von immobilisierten Cobalt(II)zentren konnte von C. M. Taylor et al. an Hand von UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden ^[2]. Eine detaillierte Untersuchung des Ligandeneinflusses unterschiedlich substituierter Mangan-Verbindungen auf die Struktur und Koordinationsgeometrie der aus der Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) resultierenden Metalloberflächenspezies wurde von S. C. Tsang et al. durchgeführt ^[3]. An Hand von EXAFS-Untersuchungen (*Extended-X-Ray Absorption Fine Structure*) konnten die in Schema D 1 gezeigte Oberflächenspezies postuliert werden ^[4].



Schema D 1: Schematische Darstellung der Immobilisierung von $Mn_2(CO)_{10}$ auf aktiviertem MCM-41 vor und nach der Kalzinierung ^[4].

Neben $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden die heteroleptischen Mangan(I)-Carbonyle $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ sowie das homoleptische Manganocen MnCp_2 als weitere Verbindungen auf MCM-41 aufgebracht^[5]. An Hand der Ergebnisse der FT-IR-spektroskopischen Charakterisierung der modifizierten Materialien wurden die in Schema D 2 aufgeführten Oberflächenspezies postuliert.

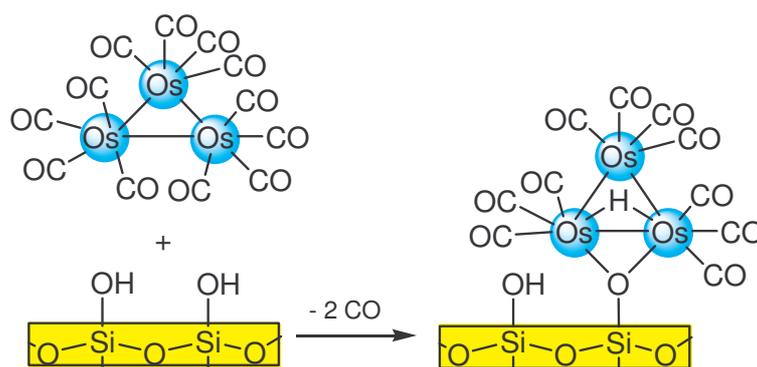


Schema D 2: Schematische Darstellung der Immobilisierung von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und Cp_2Mn auf aktivierten MCM-41^[5].

Zusätzlich wurden Mangan-modifizierte MCM-41-Materialien über Imprägnierung von $\text{Mn}(\text{acac})_3$ und KMnO_4 hergestellt^[5]. Alle Hybridmaterialien wurden in der katalytischen Epoxidierung von *trans*-Stilben und der Oxidation von Diphenylmethan getestet, wobei sich die immobilisierten im Vergleich zu den imprägnierten Materialien bei gleichem Metallgehalt durch höhere katalytische Aktivitäten auszeichneten. Die hohe Dispersion und die daraus resultierende gute Zugänglichkeit der einzelnen Metallzentren begünstigen die katalytische Umsetzung der Substrate. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Hybridmaterialien wurden den unterschiedlichen Mangan-Spezies auf der Oberfläche zugeschrieben.

Im weiteren untersuchten S. C. Tsang et al. die Immobilisierung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ auf MCM-41^[6,7]. Mittels CVD wurden zwei Hybridmaterialien mit Osmium-Beladungen von 8.7 (**A**) bzw. 3.0 (**B**) Gew.-% hergestellt. Die kontrollierte Thermolyse (sog. *Temperature Programmed Desorption, TPD*) der Hybridmaterialien zeigte, dass zunächst eine Zersetzung der aufgetragenen trimeren Vorstufe in monomere Einheiten des Typs $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Os}(\text{CO})_x$ erfolgte (**A**: 150 °C bzw. **B**: 180 °C). Bei höherer Temperatur ergaben sich aus der Reaktion von CO zu C und CO_2 zwei weitere Banden in den TPD-Spektren. Die Bande bei 300 °C (**A**) bzw. 330 °C (**B**) wird einer intramolekularen Reaktion der monomeren Oberflächenspezies zugewiesen. Bei 400 °C (**A, B**) kommt es schließlich auch zur Reaktion benachbarter Spezies. An Hand dieser Beobachtungen wurde die Existenz unterschiedlicher Oberflächenspezies postuliert^[6]. Für das höher beladene Material (**B**) wurde auch nach der Immobilisierungsreaktion ein trimeres Strukturmotiv vorgeschlagen (siehe Schema D 3). Das

intakte Trimer ist über das Sauerstoffatom einer Silanolgruppe des Trägermaterials verbrückend mit zwei Osmiumatomen an die Oberfläche gebunden. Für das Hybridmaterial mit der geringeren Osmium-Konzentration (**A**) wurde andererseits eine Oberflächenspezies vorgeschlagen, bei der alle drei Osmiumatome über Os–O–Si–Brücken an das Material gebunden sind. Das Trimer wäre folglich parallel zur Materialoberfläche ausgerichtet. Dieser Bindungsmodus stabilisiert das Trimer gegen die „Zersetzung“ in monomere Spezies und verzögerte die intramolekulare CO₂-Abspaltung.



Schema D 3: Vorgeschlagene Oberflächenspezies für Os₃(CO)₁₂@MCM-41 des hochbeladenen Hybridmaterials (**A**)^[7].

Die Untersuchung der an Luft kalzinierten Hybridmaterialien ergab, dass sich nach der Temperaturbehandlung nur noch monomere Oberflächenspezies auf dem Material befanden. In der katalytischen Dihydroxylierung von *trans*-Stilben in das entsprechende Diol erwies sich das gering beladene Material (**B**) als aktiver und selektiver als das höher beladene Material (**A**). Die homogenere Verteilung der Oberflächenspezies wurde dafür verantwortlich gemacht^[7]. Die unterschiedliche Beladungen obiger Hybridmaterialien wurden durch die eingesetzten Mengen der Vorstufe gesteuert. Andere Arbeitsgruppen benutzten wiederholte Auftragungen von metallorganischen Prekursoren um eine bestimmte Metallbeladung zu erzielen^[8-10].

4.2 Seltenerdmetall-Alkoxid-Grafting

Die Aufbringung von Metallvorstufen mit unterschiedlichen Nuklearitäten könnte in Anbetracht der zuvor diskutierten Literaturarbeiten zu diversen Oberflächenspezies führen und gleichzeitig eine Kontrolle der Metallbeladungen ermöglichen. Gemäß dieser Überlegungen wurden homoleptische Alkoxide von Cer und Lanthan synthetisiert (siehe Kapitel 2). Cer wurde aufgrund seiner interessanten redoxchemischen Eigenschaften und des geplanten Einsatzes in einem heterometallischen Katalysatorsystem (Kapitel 5) ausgewählt. Der Paramagnetismus des Cer(III)-Kations macht eine einfache Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nur bedingt möglich, weshalb die analogen diamagnetischen Lanthan(III)-Komplexe als Vergleichsverbindungen zum Einsatz kamen. Um unterschiedliche Nuklearitäten der Prekursoren zu erhalten, wurden Liganden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch gewählt (siehe Schema B 5). Mit Hilfe dieser CH-Liganden ist es möglich, oligomere, tetramere, dimere und monomere Metallkomplexe zu erhalten. Weiterhin wurden Sauerstoff-funktionalisierte Donor-(CHDo)-Liganden entsprechend modifizierter Synthesvorschriften dargestellt und in die Immobilisierungstests miteinbezogen ^[11,12].

Zunächst wird die Aufbringung des tetrameren Cer(III)-Neopentanolats auf aktivierten MCM-41 untersucht. Die Veränderungen der Eigenschaften des Materials durch die Auftragung der metallorganischen Schicht seien im Detail erläutert. Die Überführung der metallorganischen Oberflächenspezies in eine oxidische Oberfläche durch Kalzinierung an Luft wird untersucht, ebenso wie die Eigenschaften des resultierenden Materials. Anschließend werden die Oberflächenreaktionen der weiteren Metall-Prekursoren vorgestellt. Der Einfluss der Liganden auf den Bindungsmodus und die resultierende Metalloxidschicht der kalzinierten Materialien steht im Mittelpunkt dieser Studie.

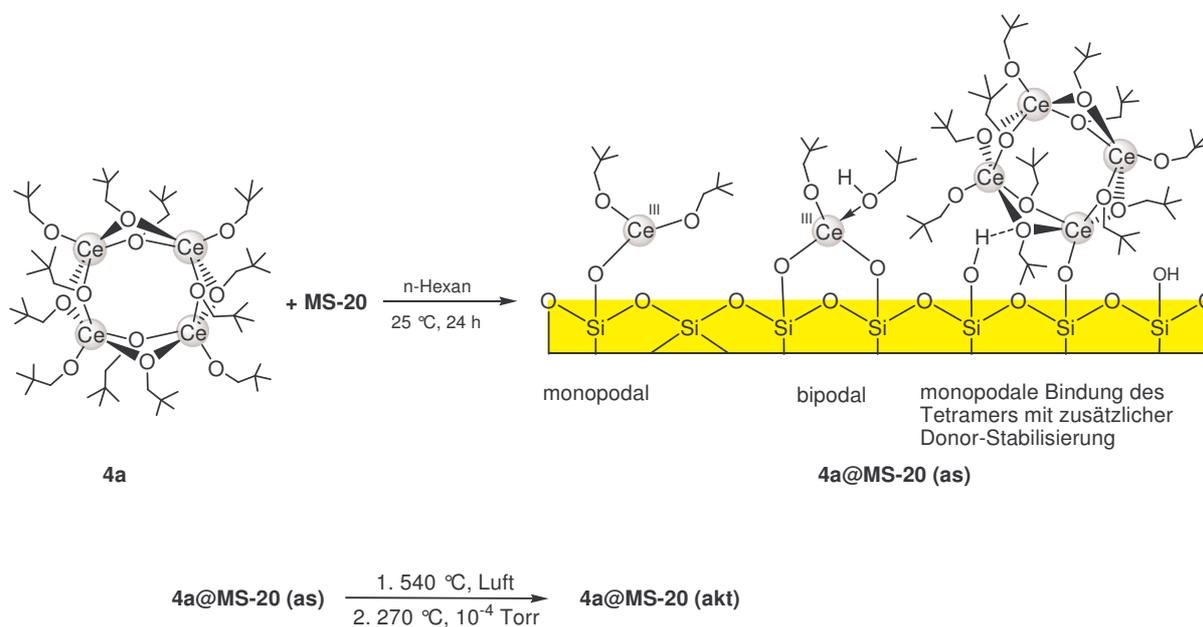
4.3 Generelle Vorgehensweise

Das aktivierte mesoporöse MCM-41-Material **MS-20** (Aktivierung: 10^{-4} mbar, 8 h, 270 °C) wird in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Metallvorstufe in n-Hexan bzw. in Toluol suspendiert und die entsprechende Menge des jeweiligen Precursors als Lösung des entsprechenden Lösungsmittel unter Rühren zugegeben. Nach 18 h Reaktionszeit bei Umgebungstemperatur wird der Feststoff separiert, mehrmals mit dem entsprechenden

Lösungsmittel gewaschen und schließlich im Ölpumpenvakuum (10^{-2} mbar) getrocknet. Das Produkt wird mittels IR-Spektroskopie, Stickstoffphysisorption, Pulver-XRD und Elementaranalyse (CHN, Ln) charakterisiert. Die Reaktionslösung wird mit den Waschfraktionen eingengt und charakterisiert. Aus der Auswaage der nicht umgesetzten Vorstufe wird die Konzentration der immobilisierten Metallvorstufe ermittelt. Für die leicht flüchtigen CH-Alkohole steht sie in guter Übereinstimmung mit der später durchgeführten Bestimmung der Metalle (ICP) auf der Oberfläche.

4.4 Graften von Cer(III)-Neopentanolat auf MCM-41 und thermische Überführung in eine oxidische Oberfläche

Ein auf die Oberflächensilanolgruppen bezogener Überschuss an Cer(III)-Neopentanolat $[\text{Ce}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$ (**4a**) wird mit aktiviertem MCM-41-Material **MS-20** zur Reaktion gebracht (Schema D 4).



Schema D 4: Oberflächenreaktion von Cer(III)neopentanolat (**4a**) mit aktiviertem **MS-20**.

In Tabelle D 1 sind die Daten aus der Stickstoffphysisorption und der CHN-Elementaranalyse aufgeführt. Das Aufbringen der Cerverbindung führt zu einer drastisch verringerten BET-

Oberfläche für das „*as-synthesized*“-Material (a_s : 1260 vs. 660 m^2g^{-1}). Das Porenvolumen und der Porendurchmesser sind ebenfalls um ca. 60% bzw. ca. 25% reduziert. Diese Veränderungen zeigen deutlich, dass die Oberflächenreaktion auch innerhalb der Pore stattgefunden hat. Die für **MS-20** ermittelte Mikroporenoberfläche von $100 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ verschwindet durch die Immobilisierungsreaktion vollständig. Im IR-Spektrum kann die Reaktion daran verfolgt werden, dass die isolierten Silanolgruppen auf der Oberfläche durch die Immobilisierungsreaktion größtenteils verbraucht sind. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Kohlenstoffwert bestätigt ebenfalls die Immobilisierung der metallorganischen Vorstufe auf der Oberfläche. Um eine oxidische Oberfläche mit hoher Metalldispersion zu erhalten, wurde das Hybridmaterial unterschiedlichen Temperaturbehandlungen an Luft (Kalzinierung) unterzogen. Es sollte untersucht werden, ab welcher Temperatur eine vollständige Entfernung der Liganden der metallorganischen Oberflächenspezies vollzogen wird und ob das Material unter diesen Bedingungen stabil ist. Der Temperaturbereich wurde von 100–500 °C gewählt. Die Materialien wurden mit folgendem Temperaturprogramm behandelt: Aufheizdauer von 2 h zur gewählten Temperatur, Halten der Temperatur für 4 h, Abkühlen auf Umgebungstemperatur. Anschließend wurden die Materialien mittels Stickstoffphysisorption, XRD und Elementaranalyse charakterisiert.

Tabelle D 1: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung von **MS-20**, **4a@MS-20 (as)** und der bei unterschiedlicher Temperatur kalzinierten Hybridmaterialien (Temperaturen sind in Klammern angegeben)

Material ^{a)}	a_s ^{b)} (a_s^{micro}) ^{c)} / m^2g^{-1}	V_p ^{d)} (V_p^{micro}) ^{e)} / cm^3g^{-1}	d_p ^{f)} / cm^3g^{-1}	C / %	H / %
MS-20	1260 (100)	1.45 (0.03)	3.8	0.62	0.40
4a@MS-20 (as)	660 (0)	0.55 (0.01)	2.9	17.25	3.47
A (100 °C)	720 (0)	0.66 (0.0)	3.0	6.54	1.63
B (200 °C)	760 (0)	0.75 (0.0)	3.4	3.52	0.93
C (300 °C)	800 (50)	0.84 (0.1)	3.5	0.45	0.65
D (400 °C)	780 (60)	0.83 (0.02)	3.5	0.38	0.62
E (500 °C)	760 (40)	0.79 (0.01)	3.5	0.26	0.22

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Nach der Behandlung von **4a@MS-20 (as)** bei 100 °C sinkt der Kohlenstoffgehalt von anfänglichen 17.25% auf 6.54%. Die vollständige Entfernung des Liganden wird erst bei 300 °C erreicht. Die kontinuierliche Entfernung des Liganden wird an den zunehmenden Werten aus der Stickstoffphysisorption (BET-Oberfläche, Porenvolumen, Porendurchmesser) für die Materialien **A** bis **C** deutlich (Tabelle D 1). Die Materialien **C**, **D** und **E** unterscheiden sich in ihren Werten aus der Stickstoffphysisorption nicht signifikant. Die höhere Temperatur hat hauptsächlich eine weitere Verringerung des Kohlenstoff-Werts und somit eine vollständigere Entfernung des Liganden zur Folge. In Abbildung D 1 sind die Porendurchmesser der unterschiedlich kalzinierten Materialien abgebildet. Der detaillierte Verlauf der Temperaturbehandlung kann hier mitverfolgt werden.

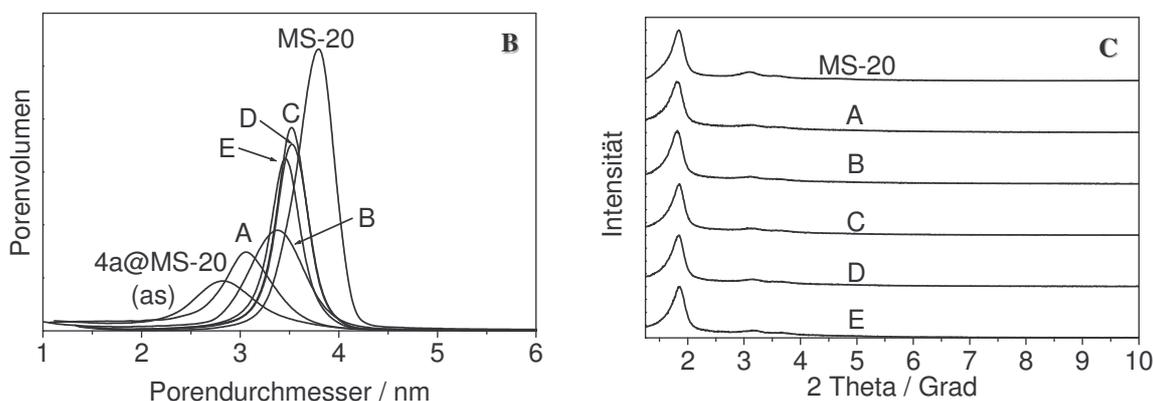


Abbildung D 1: Porendurchmesserverteilungen (**B**) und Röntgendiffraktogramme (**C**) von **MS-20**, des Cer-modifizierten Materials und der thermisch unterschiedlich behandelten Hybridmaterialien **A** bis **E**.

MS-20 besitzt eine schmale Porendurchmesserverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von 3.8 nm. Das Hybridmaterial **4a@MS-20 (as)** weist eine breitere Verteilung der Porendurchmesser mit einem Maximum bei ca. 2.9 nm auf. Die Poreninnenseiten sind nach der *Grafting*-Reaktion mit einer metallorganischen Schicht belegt und so besitzt **4a@MS-20 (as)** einen geringeren Porendurchmesser als das Ausgangsmaterial. Mit zunehmender Temperatur wird eine immer größere Anzahl der Liganden entfernt und es resultiert eine oxidische Oberflächenschicht, die geringere sterische Ausmaße als die organometallische Schicht besitzt. Die enge Porendurchmesserverteilung von Material **C** besitzt ihr Maximum bei 3.5 nm, ähnlich den Materialien **D** und **E**. Der Unterschied zwischen

den Porendurchmessern des Ausgangsmaterials und der Materialien **C**, **D** und **E** beträgt demnach 0.3 nm. Setzt man voraus, dass durch die *Grafting*-Reaktion und die Temperaturbehandlung keine Veränderungen des eigentlichen Porendurchmessers des Silica-Materials erfolgt sind, besitzen die Materialien eine nur 0.15 nm dicke Metalloxidschicht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Materialien (Abbildung D 1) zeigen ein typisches Reflexionsmuster der hexagonalen Raumgruppe $P3mm$, welches für das Ausgangsmaterial besonders ausgeprägt ist. Die Immobilisierungsreaktion verändert die hexagonale Anordnung der Poren nicht. Der erste Reflex bei kleinen Winkeln ist für alle Materialien detektierbar. Bei zunehmender Kalzinationstemperatur treten auch die Winkel höherer Ordnung auf. Die Entfernung der organischen Liganden führt folglich zu verbesserten Reflexionsmustern.

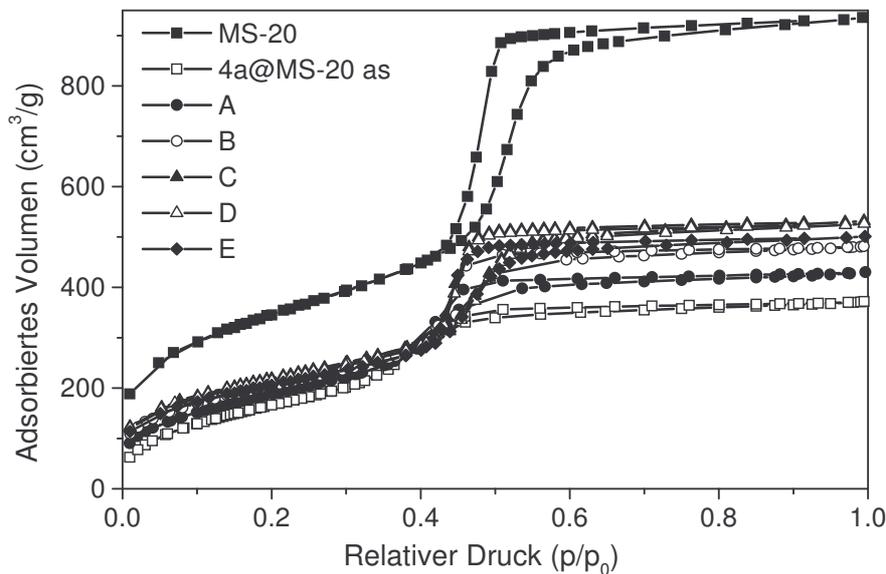


Abbildung D 2: Stickstoffphysisorptionsisothermen von **MS-20**, **4a@MS-20** (as) und der unterschiedlich kalzinierten Hybridmaterialien **A** bis **E**.

In Abbildung D 2 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen der untersuchten Materialien gezeigt. Die unterschiedlichen Isothermen beschreiben anschaulich die morphologischen Veränderungen, die ein hybridisiertes Material bei der Kalzinierung und der gleichzeitig einsetzenden Generierung einer oxidischen Oberfläche durchläuft. Das Erscheinungsbild der Isothermen spricht gegen Veränderungen der Porengeometrien während der Immobilisierung und der anschließenden Temperaturbehandlung.

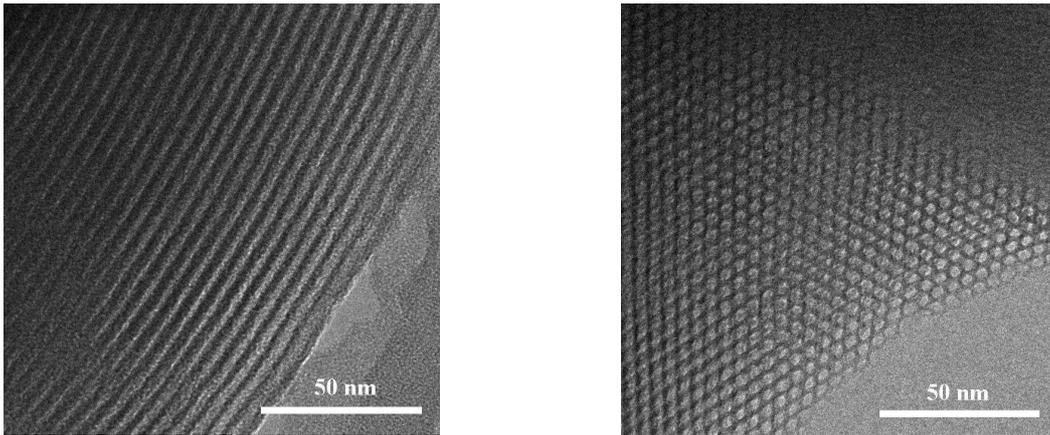
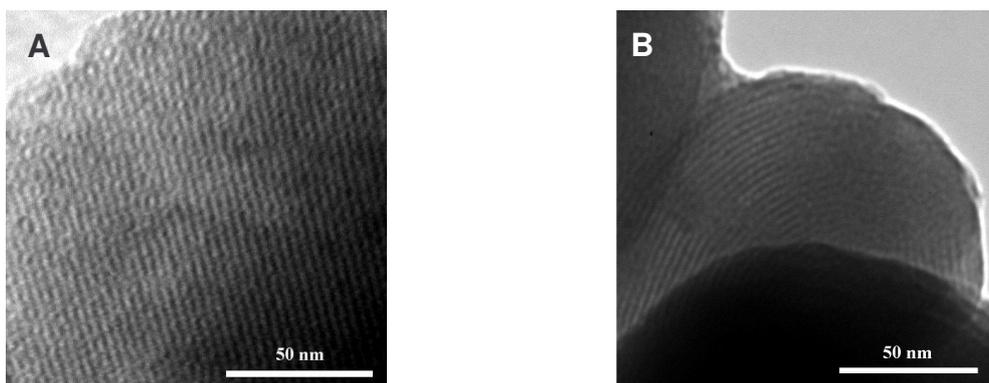


Abbildung D 3: TEM-Aufnahmen von MS-20.

Um die Beibehaltung der geordneten Struktur zu überprüfen, wurden TEM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials sowie des modifizierten und der temperaturbehandelten Materialien angefertigt (Abbildung D 3 und Abbildung D 4). Alle Materialien zeigen eine gut erhaltene Struktur. Die Behandlung der Materialien während der Immobilisierungsreaktion und die unterschiedlichen Temperaturen führten zu keiner strukturellen Degenerierung. Der aus den TEM-Aufnahmen abgelesene Porendurchmesser (4.2 nm) für das Ausgangsmaterial ist um ca. 0.4 nm größer als der aus der Stickstoffphysisorption (Desorptionsast) mittels BJH-Methode bestimmte Porendurchmesser^[13]. Es wird keine Cluster-Bildung der Metallzentren auf der Oberfläche oder an den Porenöffnungen beobachtet.



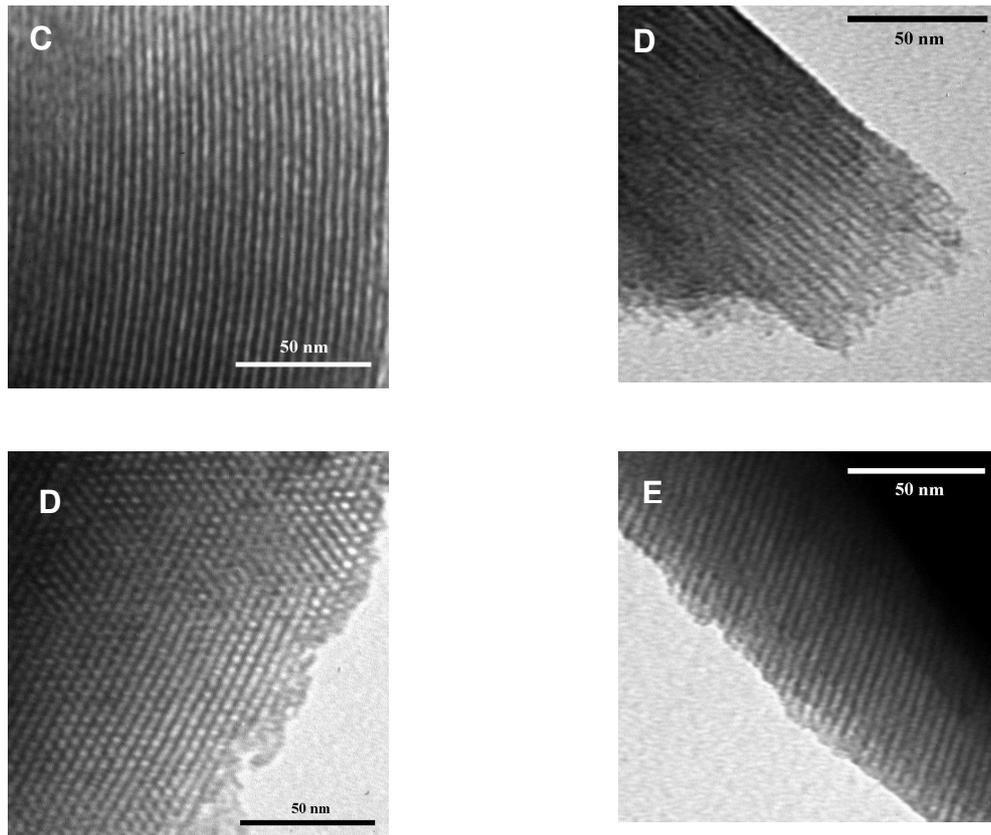


Abbildung D 4: TEM-Aufnahmen der Materialien A bis E.

Eine übliche Kalzinationsprozedur findet an Luft bei 540 °C für 4 Stunden statt. Die Untersuchungen zeigten, dass bei ca. 300 °C der Hauptteil der Liganden entfernt ist und dass sich die Kohlenstoffwerte und die Daten aus der Physisorption nur geringfügig verändern. Die PXRD-Diagramme und TEM-Aufnahmen beweisen den Erhalt der geordneten Struktur sowohl nach der Immobilisierungsreaktion als auch nach der Temperaturbehandlung von 500 °C. Für die Überführung der funktionalisierten Oberflächen in oxidische Oberflächen kann der gleiche Kalzinationsprozess verwendet werden, der auch zur Templatentfernung aus den silikatischen mesoporösen Materialien dient.

Im folgenden Kapitel soll die Immobilisierungsreaktion des Lanthan(III)-Neopentanolats mit der des Cer(III)-Neopentanolats und mit den anderen Seltenerdmetall-Alkoxiden verglichen werden. Es werden das Ausgangsmaterial, die *as-synthesized* Materialien und die bei 540 °C kalzinierten und bei 270 °C im Hochvakuum (10^{-4} mbar, 8 h) aktivierten Materialien betrachtet. Bei der Aktivierung werden neue Hydroxy-Spezies auf der Oberfläche gebildet, die für weitere Oberflächenreaktionen zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 5).

4.5 Vergleich der Oberflächenreaktionen von Lanthanoid(III)-CH-Alkoxiden auf MCM-41

4.5.1 Die Oberflächenreaktion

Die Lanthanoid-Alkoxide wurden im Überschuss (bezogen auf die Silanolgruppenpopulation) mit den Oberflächensilanolgruppen des aktivierten MCM-41-Materials **MS-20** zur Reaktion gebracht. In Abhängigkeit von der Löslichkeit der metallorganischen Vorstufe wurden die Modifizierungsreaktionen in Hexan oder Toluol ausgeführt. Nach der Abtrennung nicht umgesetzter metallorganischer Prekursoren wurden die Hybridmaterialien mit dem jeweiligen Lösungsmittel gewaschen und das restliche Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Die „*as-synthesized*“-Materialien wurden mittels FT-IR-Spektroskopie und Stickstoffphysisorption charakterisiert. Anschließend wurden die Materialien durch Kalzinierung (540 °C, 4 h) an Luft in Oxid-Hydroxid-beschichtete Materialien überführt und mittels PXRD und TEM weiter untersucht. Nach der Aktivierung (270 °C, 8 h, 10⁻⁴ mbar) wurden die „*akt*“-Materialien ebenfalls mit Stickstoffphysisorption und Elementbestimmung (Ce, La) charakterisiert. In Tabelle D 2 sind die Daten der Stickstoffphysisorption des Ausgangsmaterials und der Hybridmaterialien vor und nach der Kalzination und Aktivierung aufgeführt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Elementbestimmung mittels ICP der aktivierten Materialien aufgeführt.

Tabelle D 2: Daten aus der Stickstoffphysisorption und Elementbestimmung

Material ^{a)}	$a_s^{b)}$ ($a_s^{\text{micro}c)}$ / m^2g^{-1}	$V_p^{d)}$ ($V_p^{\text{micro}e)}$ / cm^3g^{-1}	$d_p^{f)}$ / cm^3g^{-1}	Ln / % (nm^{-2})
MS-20	1260 (100)	1.45 (0.03)	3.8	-
<i>Isopropanolat-Ligand</i>				
3a@MS-20 (as)	650 (0)	0.60 (0)	3.3	-
3a@MS-20 (akt)	660 (0)	0.58 (0)	3.5	24.1 (1.6)
3b@MS-20 (as)	670 (0)	0.71 (0)	3.6	-
3b@MS-20 (akt)	760 (50)	0.82 (0.01)	3.7	26.6 (1.5)

Neopentanolat -Ligand

4a@MS-20 (as)	650 (0)	0.51 (0)	2.6	-
4a@MS-20 (akt)	710 (50)	0.71 (0.1)	3.3	22.8 (1.4)
4b@MS-20 (as)	620 (0)	0.46 (0)	2.7	-
4b@MS-20 (akt)	630 (50)	0.56 (0.01)	3.0	21.9 (1.5)

Ditox-Ligand

5a@MS-20 (as)	530 (0)	0.41 (0)	2.6	-
5a@MS-20 (akt)	580 (0)	0.47 (0)	2.7	16.8 (1.25)
5b@MS-20 (as)	600 (0)	0.45 (0)	2.5	-
5b@MS-20 (akt)	690 (40)	0.67 (0.01)	3.2	19.2 (1.2)

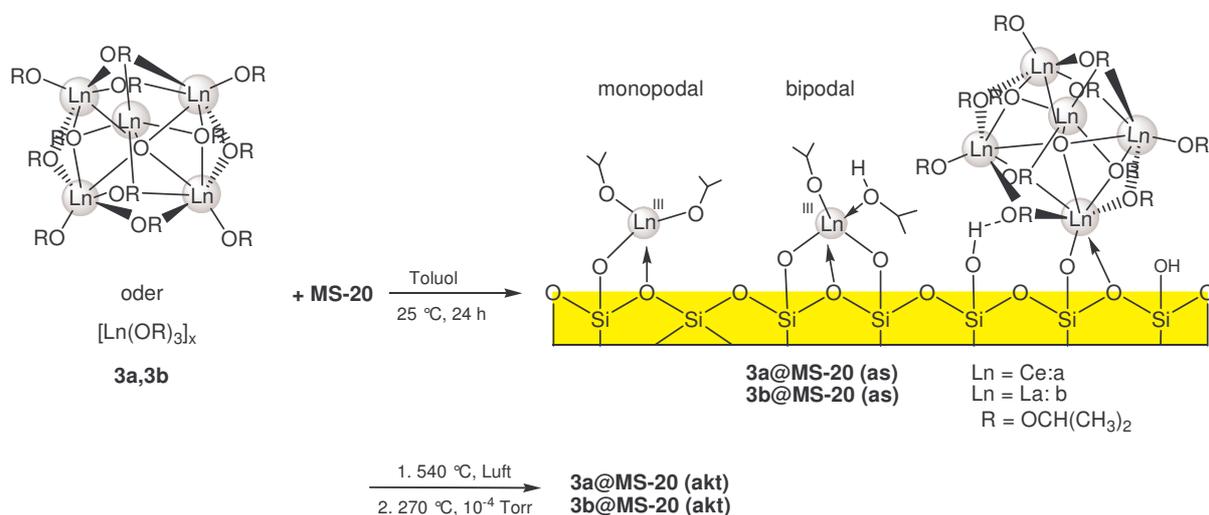
Tritox-Ligand

6a@MS-20 (as)	730 (0)	0.61 (0)	2.8	-
6a@MS-20 (akt)	810 (50)	0.88 (0.01)	3.4	15.7 (0.8)
6b@MS-20 (as)	700 (0)	0.54 (0)	2.6	-
6b@MS-20 (akt)	870 (50)	0.68 (0.02)	3.2	16.2 (0.8)

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Lanthan(III)- (**3b**) und Cer(III)-Isopropanolat (**3a**) wurde deren Immobilisierung auf aktiviertem MCM-41 **MS-20** in Toluol durchgeführt. Nach Abtrennung nicht umgesetzter Metallkomplexe und Entfernung des Lösungsmittels besitzen **3a@MS0-2 (as)** und **3b@MS-20 (as)** ähnliche BET-Oberflächen (650 bzw. 670 m²g⁻¹) und Porenvolumina (0.60 bzw. 0.58 cm³g⁻¹). Die Hybridmaterialien besitzen einen mittleren Porendurchmesser von 3.3 (**3a@MS-20 (as)**) bzw. 3.6 nm (**3b@MS-20 (akt)**). Die verringerten Porendurchmesser und Porenvolumina der Hybridmaterialien weisen darauf hin, dass die Immobilisierung der Verbindungen **3a** und **3b** auch in den Poren erfolgte. Nach der Kalzinierung und Aktivierung weisen beide Materialien höhere BET-Oberflächen (660 bzw.

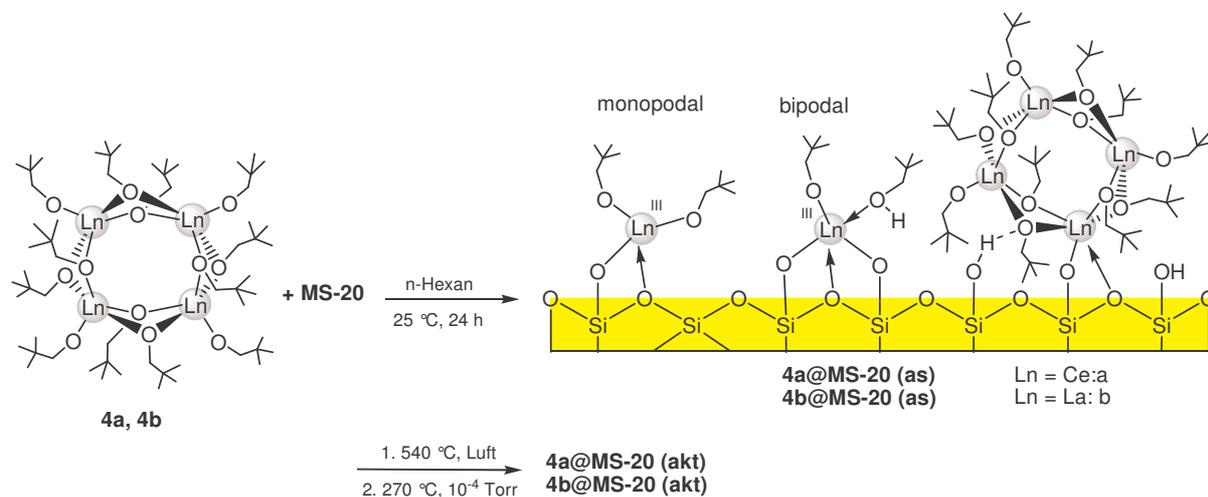
$760 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) als die *as-synthesized* Materialien auf. Material **3a@MS-15 (akt)** und **3b@MS-15 (akt)** besitzen Porenvolumina von $0.58 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bzw. $0.82 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und Porendurchmesser von 3.5 nm bzw. 3.7 nm. Der durch die Immobilisierungsreaktion aufgebrachte Metallgehalt der Hybridmaterialien beträgt für **3a@MS-20 (akt)** 24.1 Gew.% und für **3b@MS20 (akt)** 26.1 Gew.%. Diese sehr hohen Metallgehalte berechnen sich unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche der Hybridmaterialien zu 1.6 Ceratome und 1.5 Lanthanatome pro nm^2 . Schema D 5 zeigt mögliche Oberflächenspezies nach der Metallierung. Die Metallzentren können mono- oder bipodal unter Beibehaltung der oligomeren Struktur oder in kleineren Fragmenten an die Oberfläche gebunden vorliegen. Zusätzliche Stabilisierung der Metallzentren durch Donor-Wechselwirkungen der Oberflächensilanole und ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)-Fragmente ist wahrscheinlich.



Schema D 5: Immobilisierung von Lanthanoid(III)-Isopropanolat auf MCM-41, mögliche Oberflächenspezies und anschließende Kalzinierung und Aktivierung.

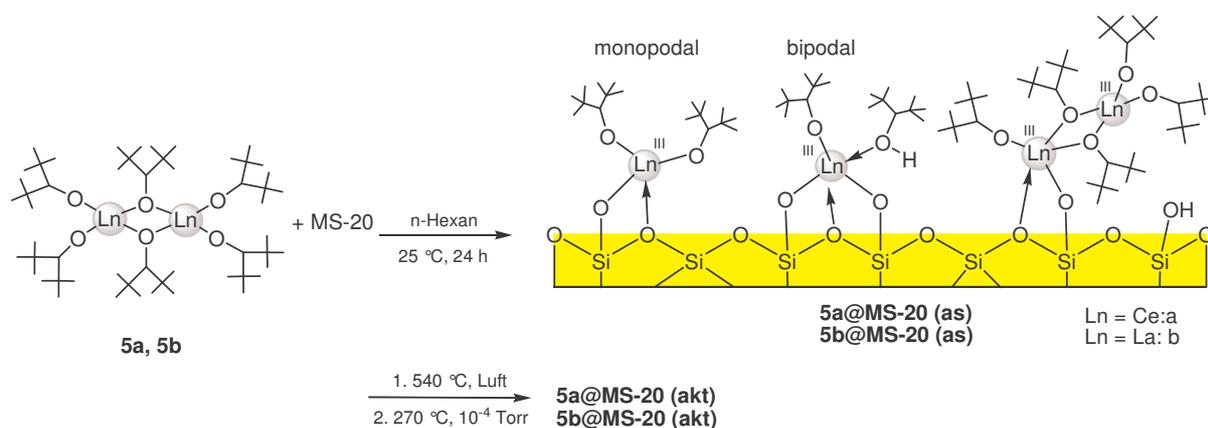
Die Metallierung der Silanolgruppen des aktivierten MCM-41-Materials **MS-20** mit den Lanthanoid(III)-Neopentanolaten **4a** ($\text{Ln} = \text{Ce}$) und **4b** ($\text{Ln} = \text{La}$) ist in Schema D 6 gezeigt. Die Bindung der Metallzentren ist, wie bereits bei den Lanthanoid(III)-Isopropanolaten beschrieben, als mono- oder bipodale Oberflächenspezies unter Fragmentierung oder Erhalt der Struktur möglich. Nach der Immobilisierungsreaktion besitzt das Material **4b@MS-20 (as)** eine BET-Oberfläche von $620 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ($650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$: **4a@MS-20 (as)**). Ebenso wie für das Cer-modifizierte Material führt die Aufbringung des Lanthan(III)-Neopentanolats zu einer Verringerung der BET-Oberfläche von ca. 50 %. Auch verringern sich das

Porenvolumen von 1.45 auf $0.46 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und der Porendurchmesser von 3.8 auf 2.7 nm. Die *Grafting*-Reaktion erfolgt für das Lanthan(III)-Neopentanolat ebenso erfolgreich in den Poren wie es für das Cer(III)-Neopentanolat der Fall ist. Die Entfernung des Liganden durch die Kalzinierung hat für **4b@MS-20 (akt)** eine Zunahme der BET-Oberfläche, des Porenvolumens und des Porendurchmessers zur Folge. Der Metallgehalt der Materialien **4a@MS-20 (akt)** und **4b@MS-20 (akt)** von 22.8 bzw. 21.9 Gew.-% ist hoch. Werden diese Gehalte auf die spezifische Oberfläche der Materialien nach der Immobilisierungsreaktion bezogen, erhält man 1.5 Lanthanatome und 1.4 Ceratome pro nm^2 . Das Ausgangsmaterial weist eine Oberflächensilanolgruppenpopulation von 1.9 SiOH pro nm^2 auf. Somit wäre ein überwiegend monopodales Bindungsmotiv der jeweiligen Lanthanoid(III)-Neopentanolat-Einheiten auf der Oberfläche denkbar.



Schema D 6: Immobilisierung von Lanthanoid(III)-Neopentanolat auf MCM-41, mögliche Oberflächenspezies und anschließende Kalzinierung und Aktivierung.

Die Oberflächenreaktion der Silanolgruppen des aktivierten MCM-41-Materials **MS-20** mit den dimeren Lanthanoid(III)-(ditox)₃-Verbindungen **5a** (Ln = Ce) und **5b** (Ln = La) wird analog den vorherigen Oberflächenmodifizierungen in Hexan durchgeführt (Schema D 7). Die Immobilisierung führt im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu Hybridmaterialien mit geringeren BET-Oberflächen (530 bzw. 600 m²g⁻¹), Porenvolumina (0.41 bzw. 0.45 cm³g⁻¹) und mittleren Porendurchmessern (2.6 bzw. 2.5 nm). Nach der Kalzination und Aktivierung verzeichnen **5a@MS-20 (akt)** und **5b@MS-20 (akt)** wieder eine Zunahme der BET-Oberflächen (580 bzw. 690 m²g⁻¹), Porenvolumina (0.47 bzw. 0.67 cm³g⁻¹) und Porendurchmesser (2.7 bzw. 3.2 nm).

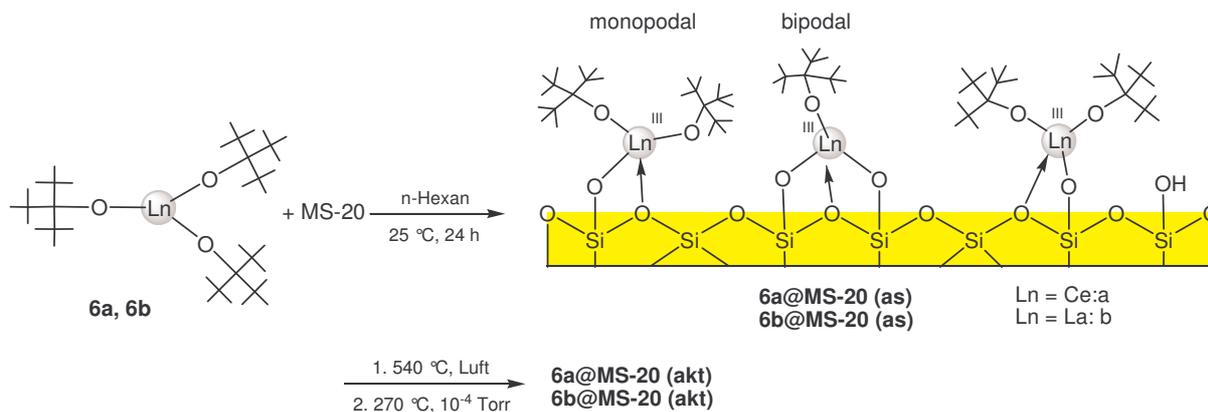


Schema D 7: Immobilisierung von Lanthanoid(III)-(ditox)₃ auf MCM-41, mögliche Oberflächenspezies und anschließende Kalzinierung und Aktivierung.

Die Materialien **5a@MS-20 (akt)** und **5b@MS-20 (akt)** besitzen einen Metallgehalt von 16.8 bzw. 19.2 Gew.-%. Es berechnet sich somit für **5a@MS-20 (akt)** eine Oberflächenkonzentration von 1.25 Ceratomen pro nm². Material **5b@MS-20 (akt)** weist eine Metallkonzentration von 1.20 Lanthanatomen pro nm² auf. Gegenüber den Oberflächensilanolgruppen besitzen beide metallorganischen Vorstufen die gleiche Reaktivität. Der höhere sterische Anspruch der Liganden (z. B. verglichen mit dem Neopentanol-Liganden) führt zu einer geringeren Metallkonzentration auf der Oberfläche des MCM-41.

Die monomeren Ln(III)(tritox)₃-Verbindungen **6a** (Ln = Ce), **6b** (Ln = La) werden ebenfalls in Hexan mit den Oberflächensilanolgruppen des aktivierten **MS-20** zur Reaktion gebracht

(siehe Schema D 8). Nach der Umsetzung besitzen die Materialien **6a@MS-15 (as)** und **6b@MS-15 (as)** eine verringerte BET-Oberfläche von 730 bzw. 700 m²g⁻¹. Der reduzierte mittlere Porendurchmesser von 2.8 bzw. 2.6 nm und das reduzierte Porenvolumen (0.61 bzw. 0.54 cm³g⁻¹) bestätigen die erfolgreiche Immobilisierung der metalloganischen Vorstufen innerhalb der Pore.



Schema D 8: Immobilisierung von Lanthanoid(III)-(triflox)₃ auf MCM-41, mögliche Oberflächenspezies und anschließende Kalzinierung und Aktivierung.

Nach der Entfernung der organischen Liganden durch Kalzinierung weisen **6a@MS-20 (akt)** und **6b@MS-20 (akt)** erhöhte BET-Oberflächen (810 bzw. 870 m²g⁻¹), Porenvolumina (0.88 bzw. 0.68 cm³g⁻¹) und Porendurchmesser (3.4 bzw. 3.2 nm) auf. Mikroporosität, die durch die Immobilisierungsreaktion vollständig verschwunden war, tritt nach der Kalzinierung wieder auf (50 m²g⁻¹). Nach der Kalzinierung und Aktivierung besitzen **6a@MS-20 (akt)** und **6b@MS-20 (akt)** Metallgehalte von 15.7 bzw. 16.2 Gew.-%, woraus sich für **6a@MS-20 (akt)** und **6b@MS-20 (akt)** Metallkonzentrationen von jeweils 0.8 Metallatome pro nm² berechnen. Da **MS-20** eine Silanolgruppenkonzentration von 1.9 SiOH pro nm² besitzt, wäre rein rechnerisch ein bipodaler Bindungsmodus möglich.

4.5.2 FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Oberflächenspezies

Die FT-IR-Spektren der *as-synthesized*-Materialien (und des Ausgangsmaterials **MS-20**) sind in Abbildung D 5 bis Abbildung D 8 aufgeführt. **MS-20** zeigt eine starke Bande bei 3695 cm^{-1} , die isolierten Silanolfunktionen auf der Oberfläche zugewiesen wird^[14]. Die Oberflächenreaktion „verbraucht“ die Silanolgruppen und mit dem vollständigen Verschwinden der Bande kann von einer kompletten Metallierung der Si-OH-Gruppen ausgegangen werden. Wie aus Abbildung D 5 hervorgeht, werden nicht alle der vorhandenen Oberflächensilanolgruppen des aktivierten MCM-41-Materials mit den Lanthanoid(III)-Isopropanolaten zur Reaktion gebracht. Ob sich die nicht umgesetzten Silanolfunktionen innerhalb einer Pore befinden, die durch eventuell erfolgte Porenblockierung nicht zugänglich ist, lässt sich mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie nicht klären.

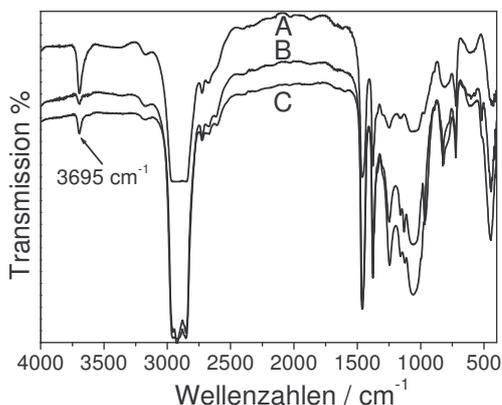


Abbildung D 5: FT-IR-Spektren von **MS-20** (A), **3a@MS-20 (as)** (B) und **3b@MS-20 (as)** (C).

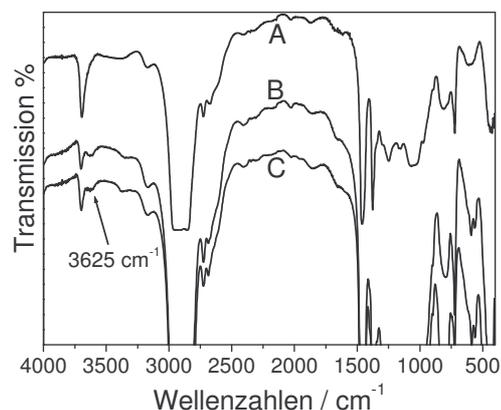


Abbildung D 6: FT-IR-Spektren von **MS-20** (A), **4a@MS-20 (as)** (B) und **4b@MS-20 (as)** (C).

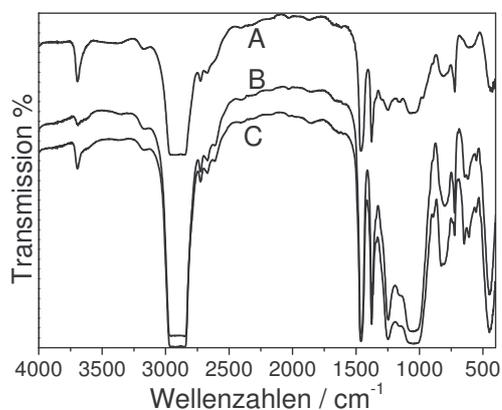


Abbildung D 7: FT-IR-Spektren von **MS-20** (A), **5a@MS-20 (as)** (B) und **5b@MS-20 (as)** (C).

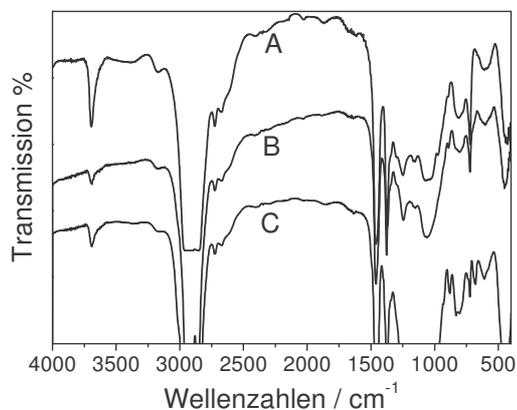


Abbildung D 8: FT-IR-Spektren von **MS-20** (A), **6a@MS-20 (as)** (B) und **6b@MS-20 (as)** (C).

Die Materialien **4a@MS-20 (as)** und **4b@MS-20 (as)** weisen nach der Metallierungsreaktion ebenfalls eine beträchtliche Si-OH-Bande auf, gleichbedeutend mit einer unvollständigen Derivatisierungsreaktion (siehe Abbildung D 6). Die Menge der eingesetzten Metallvorstufen wurde auf einen Überschuss bezüglich der Silanolgruppenpopulation des Materials (1.90 Si-OH/nm^2) berechnet. In den Waschfraktionen der Materialien wurde nicht umgesetzter Prekursor identifiziert. Die nach der Immobilisierungsreaktion vorhandenen Silanolgruppen rühren daher nicht von einer zu gering gewählten Prekursormenge. Die unvollständige Reaktion ist offensichtlich auf die nicht ausreichende Zugänglichkeit der Silanolgruppen zurückzuführen. Eine Differenzierung der Zugänglichkeit bezüglich schlecht zugänglichem Ort des Materials (Kante, Ecke, Mikroporen) oder Abschirmung durch benachbarte Oberflächenspezies läßt sich nicht quantifizieren, jedoch sind die sterischen Ausmaße der tetranuklearen Ln(III)-Vorstufe beträchtlich (Schema D 6). Beide Hybridmaterialien zeigen eine Bande bei ca. 3625 cm^{-1} , die im Ausgangsmaterial nicht vorhanden ist. Das reine Neopentanol weist im OH-Streckschwingungsbereich zwei Banden bei 3643 bzw. 3354 cm^{-1} auf. Die zusätzliche Bande kann demnach auf bei der Oberflächenreaktion abgespaltenen protonierten Liganden zurückgeführt werden, der zwar in Hexan löslich ist aber bei Raumtemperatur nicht vollständig entfernt und abgewaschen werden kann. Koordination des protonierten Liganden an das Seltenerdmetallzentrum ist sehr wahrscheinlich. Die Materialien **5a@MS-20 (as)** und **5b@MS-20 (as)** weisen nach der Oberflächenreaktion weiterhin eine schwache Bande bei 3695 cm^{-1} auf (siehe Abbildung D 8), welche wiederum eine nicht vollständige Reaktion der Silanolgruppen mit den Lanthanoid(III)-(tritox)₃-Vorstufen offenbart. Im Vergleich zu den Neopentanolat-Materialien **4a@MS-20 (as)** und **4a@MS-20 (as)** ist nur eine sehr schwache Bande bei ca. 3625 cm^{-1} zu finden. Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Liganden scheint die Koordination des protonierten Alkohols an das Metallzentrum eingeschränkt. Die noch ebenfalls vorhandene Bande bei 3695 cm^{-1} in Abbildung D 8 offenbart wiederum eine nicht vollständige Reaktion der Silanolgruppen mit den Lanthanoid-(tritox)₃-Vorstufen. Hinweise auf koordinierende Alkohole (protonierte Liganden) können nicht gefunden werden.

4.5.3 PXRD und TEM

Sämtliche Hybridmaterialien wurden nach der Kalzinierung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) charakterisiert (Abbildung D 9). Die

Röntgenpulverdiffraktogramme der modifizierten Materialien weisen alle nach der Kalzination den ersten Reflex bei kleinen Winkeln auf und bestätigen den Erhalt der geordneten Struktur der Materialien nach der Oberflächenreaktion. Die Immobilisierung der monomeren und dimeren organometallischen Vorstufen $\text{Ln}(\text{ditox})_3$ und $\text{Ln}(\text{tritox})_3$ hat im Vergleich zu den polynuklearen Prekursoren (Ln -Isopropanolate und Ln -Neopentanolate) einen höheren Strukturertahl zur Folge. Neben dem ersten Reflex werden sogar weitere Reflexe höherer Ordnung detektiert (**6a,b@MS-20**).

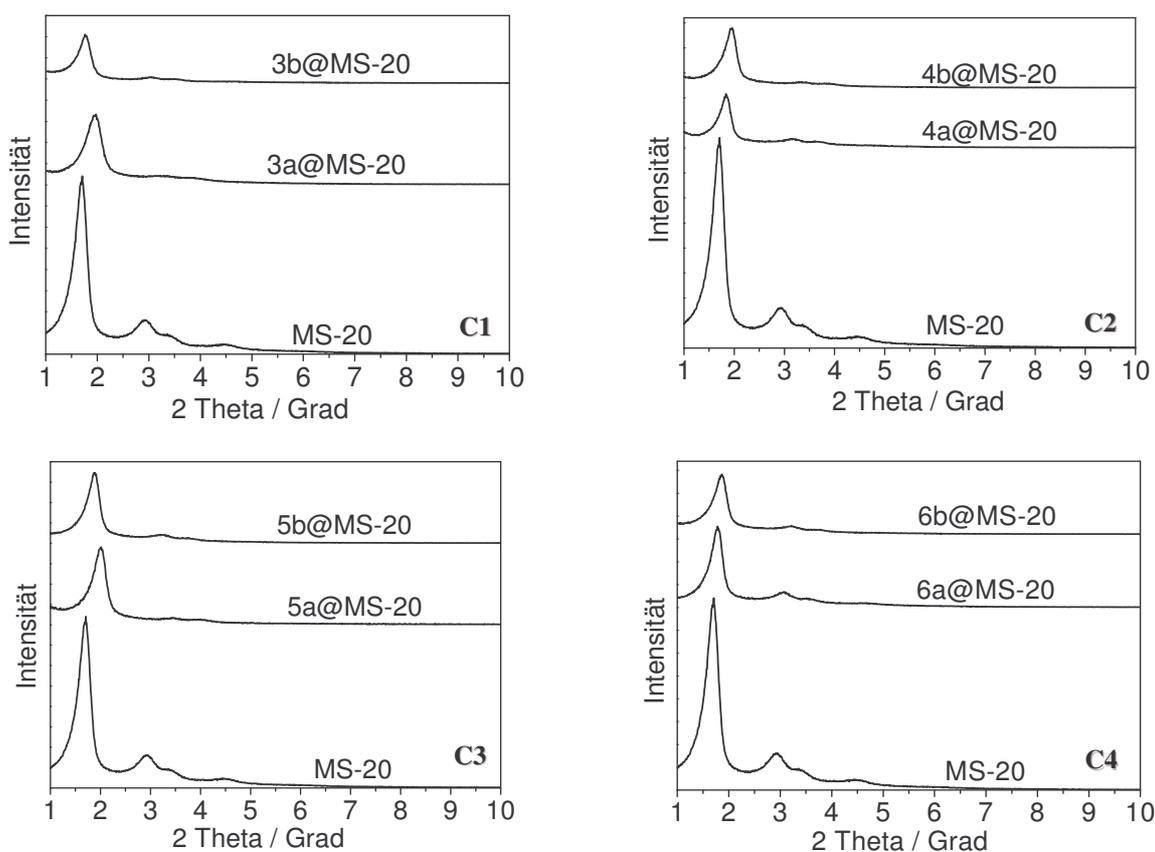


Abbildung D 9: Pulverdiffraktogramme von **MS-20** und der kalzinierten Hybridmaterialien.

Von den kalzinierten und aktivierten Hybridmaterialien wurden repräsentative TEM-Aufnahmen angefertigt. Sämtliche modifizierten Materialien wiesen in den TEM-Aufnahmen hochgeordnete Strukturen auf (Abbildung D 10 bis Abbildung D 13). Auf der Oberfläche und an den Porenöffnungen konnten keine Aggregatbildungen der Metallzentren (Cluster) beobachtet werden. Die Ergebnisse werden durch die Befunde der Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie (keine Reflexe für Metalloxide) untermauert.

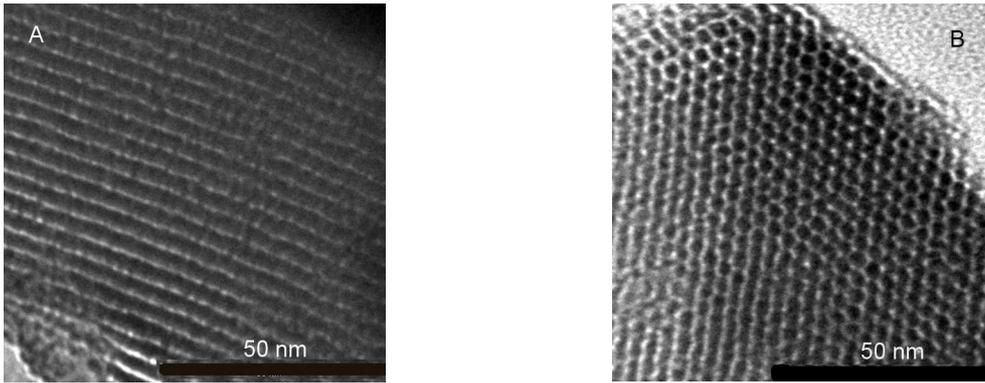


Abbildung D 10: TEM-Aufnahmen von **3a@MS-20 (akt)** (A) und **3b@MS20 (akt)**.(B).

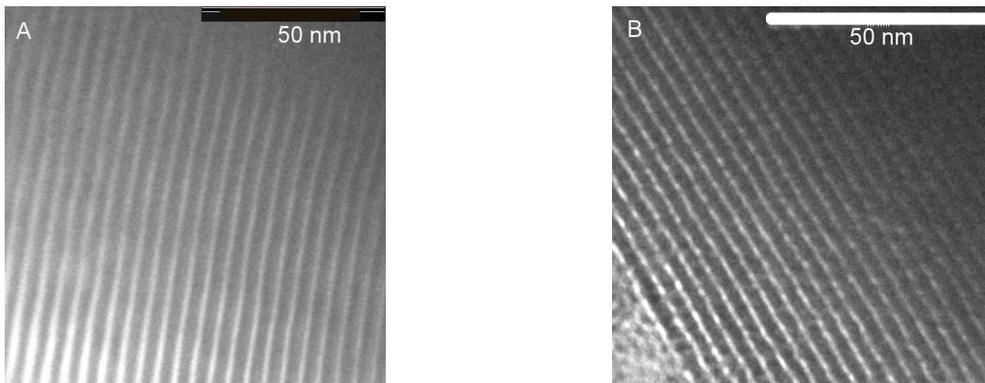


Abbildung D 11: TEM-Aufnahmen von **5a@MS-20 (akt)** (A) und **5b@MS-20 (akt)** (B).

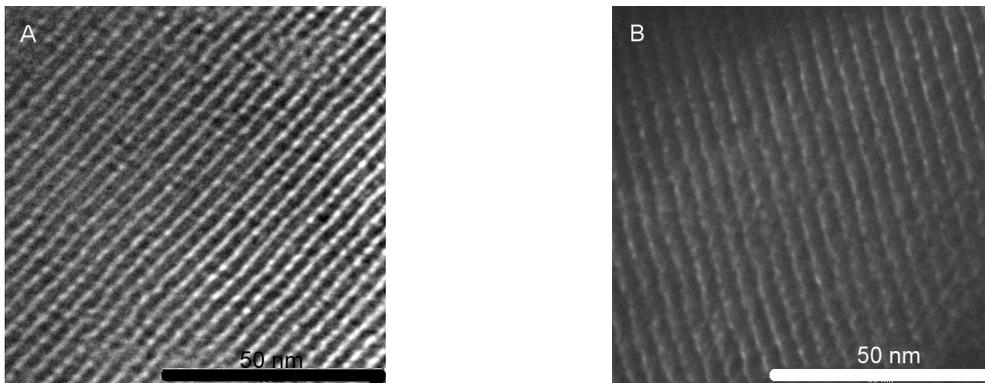


Abbildung D 12: TEM-Aufnahmen von **6a@MS-20 (akt)** (A) und **6b@MS-20 (akt)** (B).

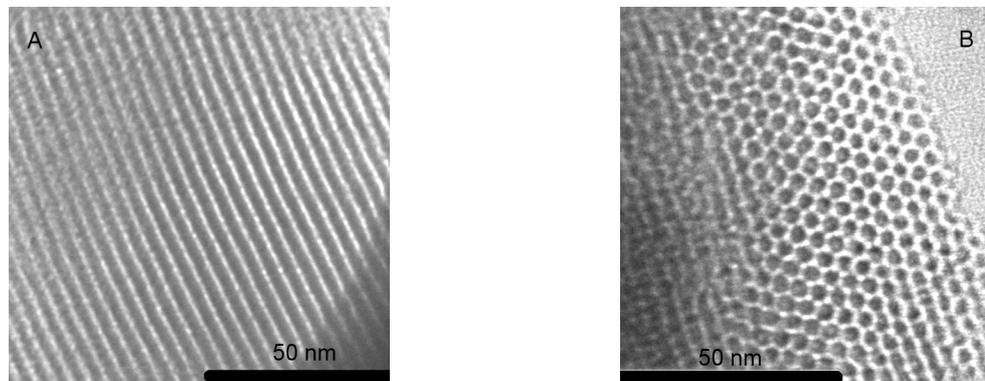


Abbildung D 13: TEM-Aufnahmen von **4a@MS-20 (akt)** (A) und **4b@MS-20 (akt)** (B).

4.5.4 Stickstoffphysisorption

Die modifizierten Materialien wurden routinemäßig jeweils nach der Oberflächenreaktion (as) und nach der Kalzination und Aktivierung (akt) mittels Stickstoffphysisorption charakterisiert (siehe auch Tabelle D 2). Die erhaltenen Isothermen der Hybridmaterialien (Abbildung D 15) weisen durch die Reaktion der metallorganischen Vorstufen mit der aktivierten Oberfläche keine Veränderungen der Gestalt der Isothermen auf. Sie sind als Typ IV-Isothermen mit H1-Hysteresen einzuordnen.

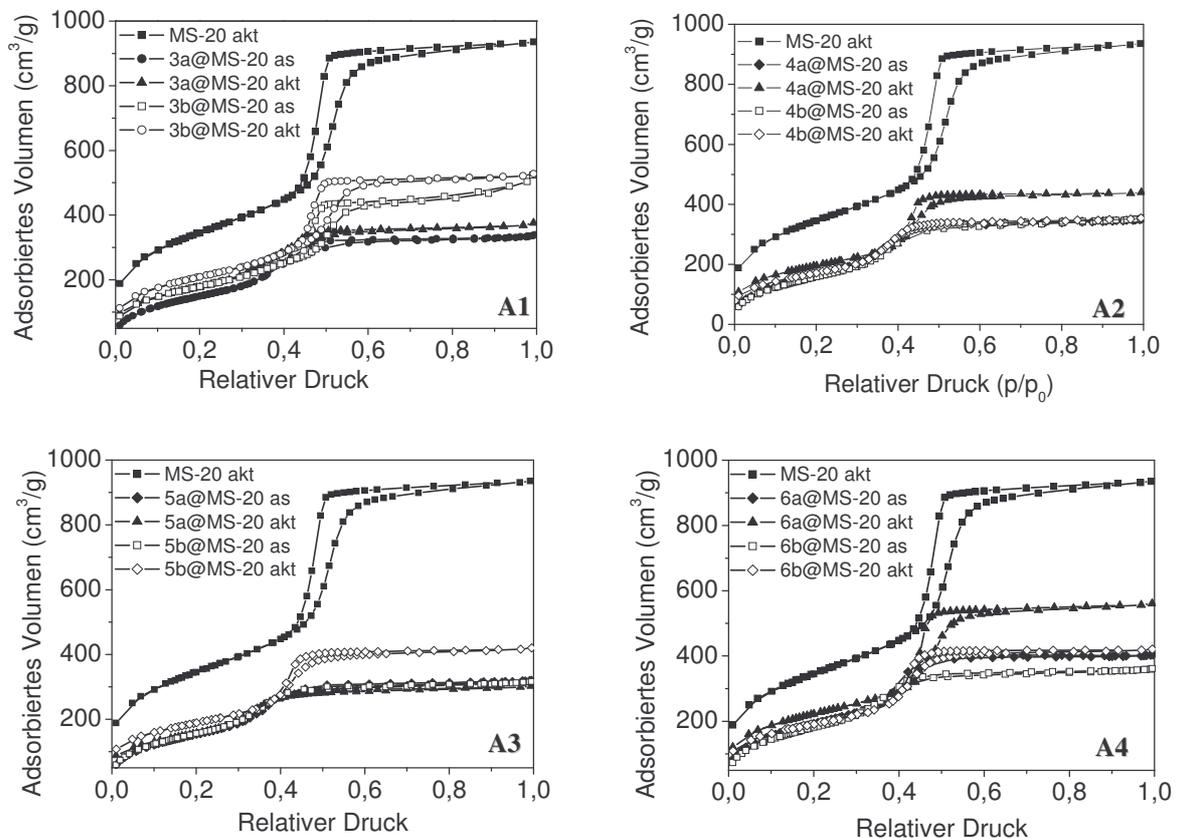


Abbildung D 14: N₂-Physisorptionsisothermen des Ausgangsmaterials und der Hybridmaterialien.

Die aus dem Desorptionsast unter Anwendung der BJH-Methode ermittelten Porendurchmesserverteilungen verdeutlichen den Verlauf der Oberflächenreaktion in der Pore (Abnahme des Porendurchmessers) sowie die Entfernung des organischen Ligandens durch die Kalzination und Aktivierung (Zunahme des Porendurchmessers)^[15]. Die Hybridmaterialien zeigen nach der Immobilisierung verbreiterte

Porendurchmesserverteilungen, während nach der Entfernung des Liganden wieder eine homogenere Verteilung der Porendurchmesser beobachtet wird (schmale Verteilung).

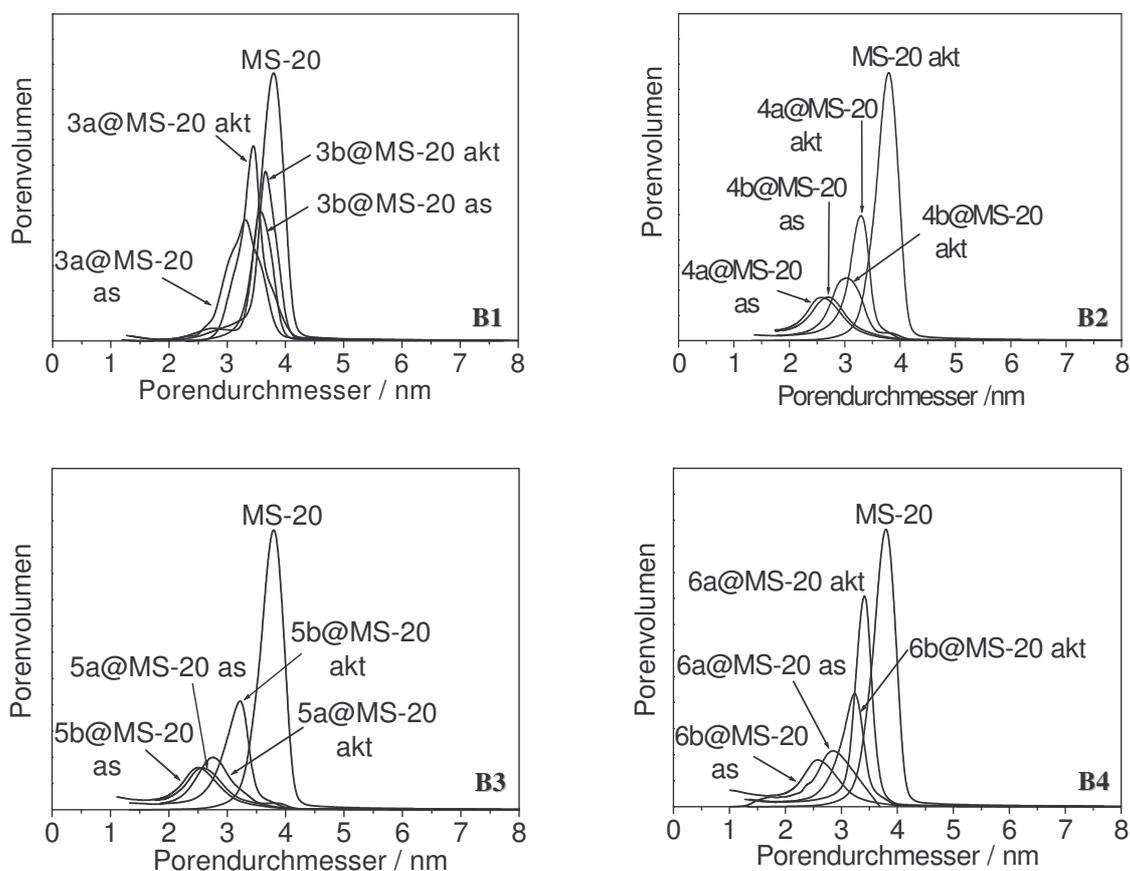


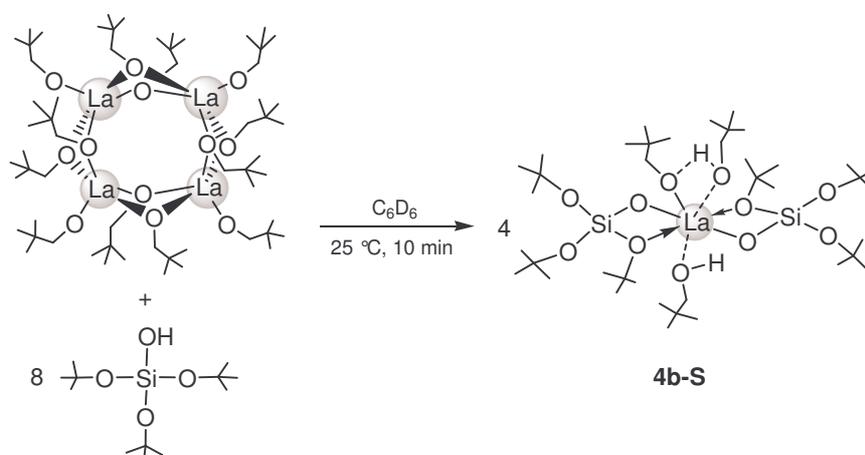
Abbildung D 15: Porendurchmesserverteilungen des Ausgangsmaterials und der Hybridmaterialien.

4.5.5 Modellreaktion

Um weitere Hinweise auf die Oberflächenspezies zu erhalten wird das Lanthan-modifizierte Material **4b@MS-20 (as)** mit Hilfe von Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen die erwarteten Signale für den Neopentanolat-Liganden: ^1H : breite Singulets bei $\delta = 0.9$ (CH_2) und 2.2 ppm (CH_3); ^{13}C : Singulets bei $\delta = 27$ (prim.), 32 (sek.) und 72 ppm (tert.).

Die Immobilisierungsreaktion wird zudem unter Verwendung von Tris(*tert.*-butoxy)silanol, einer in aliphatischen und aromatischen Solventien löslichen Modellverbindung für isolierte Silanolgruppen, anhand von Lösungs-NMR-Experimenten nachgebildet. Lanthan(III)-Neopentanolat besitzt in Lösung aufgrund seiner tetrameren Struktur ein komplexes

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Reaktion des Lanthan(III)-Neopentanolats mit einem Äquivalent an Tris(*tert.*-butoxy)silanol liefert nur schwer interpretierbare NMR-Spektren. Nach der Zugabe eines weiteren Silanol-Äquivalents zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch nur noch drei Singulets bei $\delta = 0.99$, 1.51 und 1.56 ppm. Als mögliches Reaktionsprodukt sei Spezies **4b-S** in Schema D 9 aufgeführt. In Übereinstimmung mit den Integralverhältnissen können die Protonen der verbrückenden O^tBu-Gruppe dem Singulett bei 1.56 ppm zugeordnet werden. Das Signal bei 1.51 ppm gilt den Methylprotonen der terminalen O^tBu-Liganden und das Singulett bei 0.99 wird den Methylgruppen des koordinierenden Neopentanolts zugewiesen, welche bezüglich des freien Alkohols um 0.2 ppm tieffeldverschoben erscheinen.

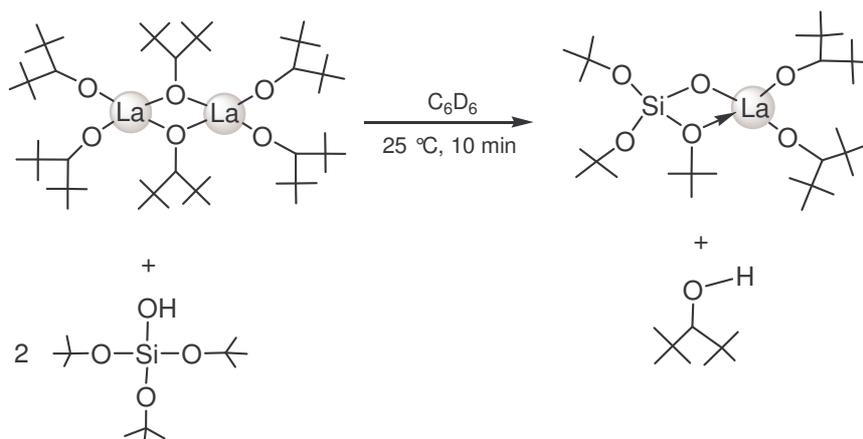


Schema D 9: Reaktion von Lanthan(III)-Neopentanolat mit Tris(*tert.*-butoxy)silanol.

Wird dieses Modell auf die Materialoberfläche übertragen, würde sich ein bipodaler Bindungsmodus mit zusätzlicher Koordination des Alkohols an das Metallzentrum finden. Die Annahme der Koordination des protonierten freien Liganden wird durch die im IR-Spektrum auftretende Bande bei 3625 cm^{-1} gestützt (Abbildung D 6). Unter Berücksichtigung der hohen Metallkonzentration und der nur zum Teil umgesetzten Silanolfunktionen ist es auch wahrscheinlich, dass sich die Oberflächenspezies aus größtenteils erhaltenen tetrameren Strukturen zusammensetzt. Wird ein Tetramer über einen Sauerstoff einer Silanolfunktion immobilisiert, ist es plausibel, dass die benachbarten Silanolgruppen durch die sterische Hinderung weniger zugänglich für weitere Oberflächenreaktionen sind. Dadurch erklärt sich die unvollständige Reaktion der Silanole trotz eines Überschusses des Prekursors.

Die unterschiedliche Zugänglichkeit der Silanolfunktionen auf dem Material („starre OH-Funktionen“ auf der Oberfläche in nicht unmittelbarer Nachbarschaft) und in Lösung („frei“ vorhanden durch hohe Bewegungsmöglichkeit der Moleküle) spricht für ein unterschiedliches Reaktionsverhalten des Lanthan(III)-Neopentanolats auf der realen sowie der Modell-Oberfläche.

Die Reaktion von Tris(*tert.*-butoxy)-silanol mit $\text{La}_2(\text{ditox})_6$ im Verhältnis 2:1 lieferte kein aussagekräftiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Bei einem 1:1-Verhältnis von Silanol zu metallorganischer Verbindung lässt sich dagegen das heteroleptische Alkoxid **5b-S** als mögliches Reaktionsprodukt ableiten (siehe Schema E 10). Im Protonenspektrum sind Signalsätze für das freie H-Ditox ($\delta = 0.94$ (s), 2.76 ppm (s)) und den gebundenen Liganden ($\delta = 1.25$ (s), 3.55 ppm (s)) detektierbar. Zwei weitere Singulets werden den Protonen der verbrückenden ($\delta = 1.58$ ppm) und terminalen O^tBu-Liganden ($\delta = 1.56$ ppm) zugeordnet.

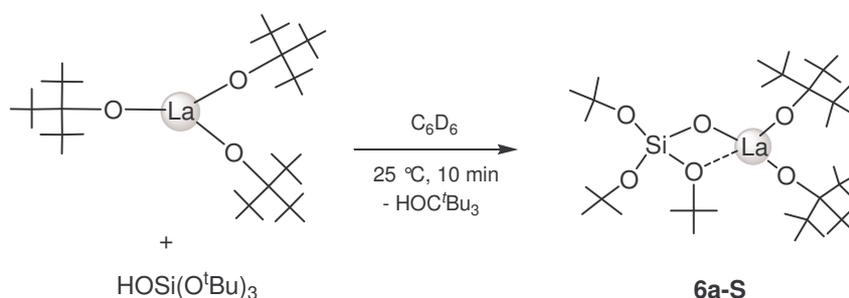


Schema E 10: Reaktion von $\text{La}_2(\text{ditox})_6$ mit Tris(*tert.*-butoxy)silanol.

Berücksichtigt man die Ergebnisse der NMR-Lösungsexperimente, so ist eine monopodale Bindung der Lanthanoid(III)-Spezies auf der Oberfläche denkbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergaben sich keine Hinweise auf koordinierende Alkohol-Liganden. Im IR-Spektrum des Hybridmaterials sind aber Hinweise für eine zusätzliche Koordination des protonierten Liganden zu finden. Jedoch ist die Bande bei 3625 cm^{-1} nicht so stark ausgeprägt, wie für die mit Lanthanoid(III)-Neopentanolat grafted Materialien. Für die Materialien **5a@MS-20 (as)** und **5b@MS-20 (as)** sind zwei Bindungsmotive auf der Oberfläche denkbar,

die sich nur in der vorhandenen oder nicht-vorhandenen Koordination des protonierten Liganden unterscheiden.

Die weitere Untersuchung von Tris(*tert.*-butoxy)-silanol mit $\text{La}(\text{tritox})_3$ im Verhältnis 2:1 lieferte kein aussagekräftiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Ein 1:1-Verhältnis von Silanol zu metallorganischer Verbindung hatte die mittels NMR-Spektroskopie charakterisierbare Spezies **6a-S** (siehe Schema D 11) zur Folge. Im Protonenspektrum sind Singulettts für das freie H-Tritox ($\delta = 1.22$ ppm) und die gebundenen Liganden ($\delta = 1.25$ ppm) detektierbar. Zwei weitere Singulettts werden den Protonen der verbrückenden ($\delta = 1.55$ ppm) und terminalen O^tBu-Gruppen des Siloxidliganden ($\delta = 1.52$ ppm) zugeordnet.



Schema D 11: Reaktion von $\text{La}(\text{tritox})_3$ mit Tris(*tert.*-butoxy)silanol.

Berücksichtigt man zusätzlich den hohen sterischen Anspruch des Tritox-Liganden, erscheint eine monopodale Oberflächenspezies ohne zusätzliche Koordination protonierter Liganden plausibel. Durch den sterischen Anspruch der monomeren Vorstufe wird im Vergleich zu den höher nuklearen Verbindungen eine geringere Metallkonzentration immobilisiert. Die Oberflächenreaktion hat eine homogen verteilte Metalloxidschicht nach der Kalzinierung zur Folge. Dies wird durch die enge Porendurchmesser- und hohe strukturelle Ordnung im Pulverdiffraktogramm bestätigt.

4.6 Vergleich der Oberflächenreaktionen von Lanthanoid(III)-CHDO-Alkoxiden auf MCM-41

4.6.1 Die Oberflächenreaktion

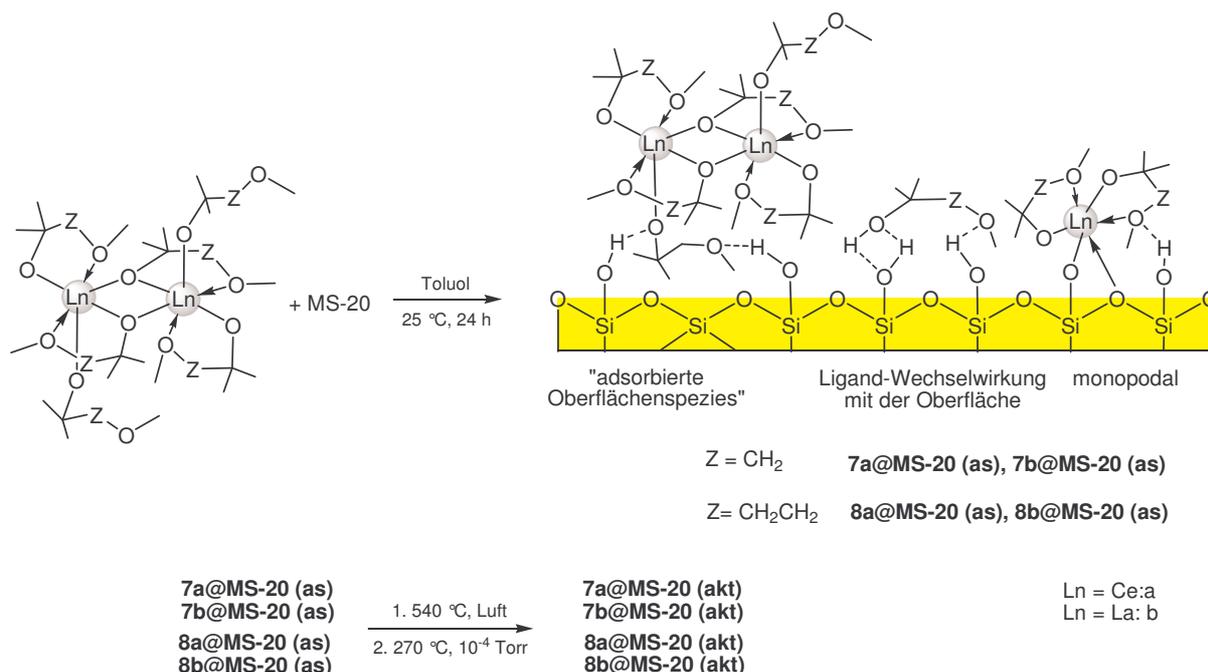
Die Oberflächenreaktionen der Ln(CHDO-Alkoxide)₃ wird analog den Ln(CH-Alkoxiden)₃ ausgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit der organometallischen Vorstufen müssen alle Experimente in Toluol durchgeführt werden. Zusätzlich werden die Cer-basierten-Alkoxide bei erhöhter Temperatur (80 °C) auf aktiviertem MCM-41-Material **MS-20** immobilisiert (Bezeichnung: **htx@MS-20**). Die Hybridmaterialien wurden ebenfalls mit IR-Spektroskopie, Stickstoffphysisorption, PXRD und mit Hilfe des Elektronenmikroskops charakterisiert. Die aus der Stickstoffphysisorption erhaltenen Daten sind in Tabelle D 3 aufgeführt.

Tabelle D 3: Daten aus der Stickstoffphysisorption und Elementbestimmung

Material ^{a)}	$a_s^{b)}$ ($a_s^{\text{micro)c)}$ / m ² g ⁻¹	$V_p^{d)}$ ($V_p^{\text{micro)e)}$ / cm ³ g ⁻¹	$d_p^{f)}$ / cm ³ g ⁻¹	Ln / % (nm ⁻²)
MS-20	1260 (100)	1.45 (0.03)	3.8	-
7a@MS-20 (as)	650 (0)	0.53 (0)	2.8	-
7a@MS-20 (akt)	740 (0)	0.72 (0.01)	3.4	7.2 (0.4)
7b@MS-20 (as)	630 (0)	0.53 (0)	2.8	-
7b@MS-20 (akt)	780 (0)	0.81 (0.01)	3.4	7.3 (0.45)
8a@MS-20 (as)	780 (0)	0.75 (0)	3.3	-
8a@MS-20 (akt)	950 (0)	0.96 (0)	3.5	6.6 (0.3)
8a@MS-20 (as)	620 (0)	0.53 (0)	3.0	-
8b@MS-20 (akt)	820 (0)	0.85 (0)	3.5	6.1 (0.3)
ht7a@MS-20 (as)	600 (0)	0.51 (0)	2.7	-
ht7a@MS-20 (akt)	700 (0)	0.57 (0)	3.3	16.6 (1.0)
ht8a@MS-20 (akt)	600 (0)	0.46 (0)	2.4	-
ht8a@MS-20 (as)	900 (0)	0.92 (0)	3.0	17.9 (0.9)

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

In Schema D 12 ist die Oberflächenreaktion der O-funktionalisierten Komplexe mit aktiviertem MCM-41-Material **MS-20** dargestellt ([Ln(OCMe₂CH₂OMe)₃]₂: **7a** (Ln = Ce), **7b** (Ln = La); [Ln(OCMe₂CH₂CH₂OMe)₃]₂: **8a** (Ln = Ce), **8b** (Ln = La)), wobei mögliche Oberflächenspezies angeführt sind. Die *as-synthesized*-Materialien zeigen einen Rückgang der BET-Oberflächen, der Porenvolumina und der Porendurchmesser. Material **7a@MS-20 (as)** und Material **7b@MS-20 (as)** besitzen BET-Oberflächen von 650 bzw. 600 m²g⁻¹. Das Porenvolumen ist von 1.45 cm³g⁻¹ (Ausgangsmaterial) auf 0.53 cm³g⁻¹ gesunken. Ebenso weisen beide Materialien denselben mittleren Porendurchmesser von 2.8 nm auf. Diese Daten beweisen eine erfolgreiche Immobilisierung der funktionalisierten Komplexe innerhalb der Pore.



Schema D 12: Immobilisierung von Lanthanoid(III)-(CHDo)₃ auf MCM-41, mögliche Oberflächenspezies und anschließende Kalzinierung und Aktivierung.

Die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser nehmen nach der Kalzinierung und Aktivierung zu. Die Materialien **7a@MS-20 (akt)** und **7b@MS-20 (akt)**

besitzen Metallgehalte von 7.2 bzw. 7.3 Gew.-%, die Metallkonzentrationen von 0.4 Ceratomen pro nm^2 bzw. 0.45 Lanthanatomen pro nm^2 entsprechen. Der hohe sterische Anspruch der Liganden und die damit einhergehende verringerte Reaktivität der Metallkomplexe **7a** und **7b** führt verglichen mit den Hybridmaterialien **6a@MS-20 (as)** und **6b@MS-20 (as)**, welche sich vom sterisch ähnlich ausladenden Tritox-Liganden ableiten, zu einer deutlich geringeren Oberflächenmetallkonzentration.

Die Oberflächenreaktion der Verbindungen **8a** und **8b** führt zu Materialien mit reduzierten BET-Oberflächen von 780 (**8a@MS-20 (as)**) bzw. 620 m^2g^{-1} (**8b@MS-20 (as)**). Das Porenvolumen sinkt auf 0.75 bzw. 0.53 cm^3g^{-1} und der Porendurchmesser verringert sich auf 3.3 bzw. 3.0 nm. Die Immobilisierung der dimeren Verbindungen erfolgt teilweise in den Poren, allerdings im Vergleich zu **7a**, **7b** und den CH-Alkoxiden zu einem geringeren Ausmaß. Somit lassen sich die geringeren Veränderungen der Porendurchmesser der Materialien nach der Hybridisierung erklären. Durch die Entfernung der organischen Liganden während der Kalzinierung weisen die Materialien nach der Aktivierung höhere BET-Oberflächen von 950 bzw. 820 m^2g^{-1} auf. Die Porenvolumina steigen auf 0.95 bzw. 0.85 cm^3g^{-1} und der Porendurchmesser beider Materialien beträgt 3.5 nm. Die Materialien **8a@MS-20 (akt)** und **8b@MS-20 (akt)** besitzen Metallgehalte von 6.6 bzw. 6.1 Gew.-%, entsprechend einer Metallkonzentration von 0.3 Metallatomen pro nm^2 . Auch hier führt der höhere sterische Anspruch der Liganden zu einer geringeren Metallkonzentration als sie für die analogen Verbindungen **7a** und **7b** erreicht wird.

4.6.2 FT-IR-spektroskopische Untersuchung der Oberflächenspezies

Die IR-Spektren der Materialien **7a@MS-20 (akt)** und **7b@MS-20 (akt)** zeigen im Gegensatz zu den weiter oben aufgeführten CH-Alkoxid-Hybridmaterialien kaum freie Silanolgruppen. Die geringe Metallkonzentration spricht jedoch gegen eine vollständige Umsetzung aller Oberflächen-SiOH-Funktionen. IR-spektroskopische Untersuchungen von auf aktiviertem MCM-41 adsorbiertem 3-Methoxy-2-methyl-2-propanol (= protonierter Ligand) ergeben, dass sich der CHDo-Alkohol im Gegensatz zu den CH-Alkoholen auch durch mehrmaliges Waschen mit Hexan nicht von der Oberfläche entfernen lässt. Diese zusätzliche starke Wechselwirkung des O-funktionalisierten Liganden mit der reaktiven

Oberfläche scheint für das Verschwinden der Bande für isolierte SiOH-Funktionalitäten verantwortlich zu sein. Das Hybridmaterial, das durch die Oberflächenreaktion von **7a** ($[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$) bei höherer Temperatur ($T = 80\text{ °C}$) hergestellt wurde, zeigt keine Bande für freie Silanolgruppen. Ebenfalls ist die breite Bande bei ca. 3300 cm^{-1} , die von der Adsorption des freien Liganden hervorgerufen wird, nicht mehr detektierbar. Sowohl die erleichterte Desorption des CHDo-Alkohols, wie auch die erhöhte Reaktivität des Ln-CHDo-Alkoxids (Dissoziation der vorhandenen Do-Funktionalitäten) begünstigen eine gesteigerte Metallierung der Silanolgruppen. Die IR-Spektren von **8a@MS-20 (as)** und **8b@MS-20 (as)** ähneln denen der Materialien **7a@MS-20 (as)** und **7b@MS-20 (as)**. Auch hier muß von einer zusätzlichen Adsorption des protonierten Liganden auf der Oberfläche ausgegangen werden. Bei höherer Reaktionstemperatur konnte wiederum ein vollständiger Verbrauch der freien Silanolfunktionen erreicht werden. Ebenso verschwindet die breite Bande bei ca. 3300 cm^{-1} durch die erhöhte Reaktionstemperatur.

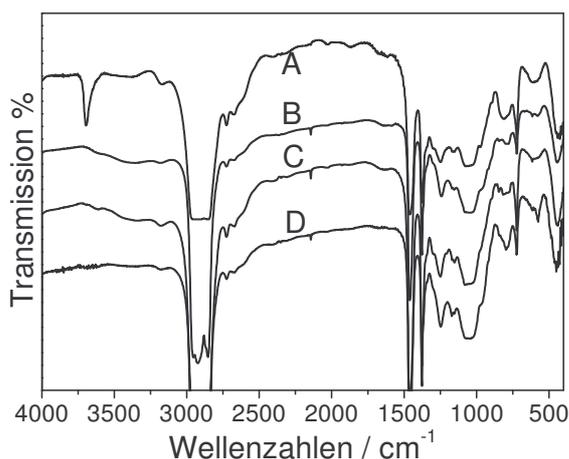


Abbildung D 16: FT-IR-Spektren von MS-20 (akt) (A), **7a@MS-20 (as)** (B), **7b@MS-20 (as)** (C) und **ht7a@MS-20 (as)** (D).

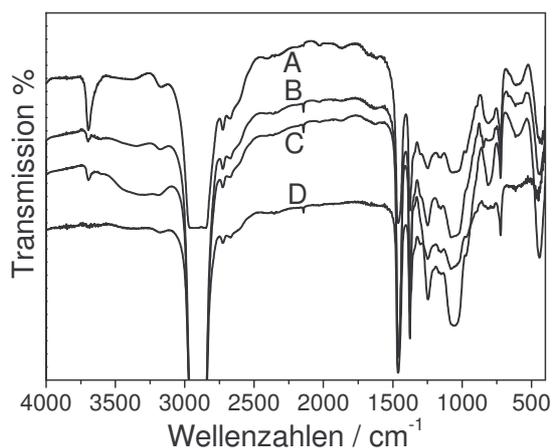


Abbildung D 17: FT-IR-Spektren von MS-20 (akt) (A), **8a@MS-20 (as)** (B), **8b@MS-20 (as)** (C) und **ht8a@MS-20 (as)** (D).

4.6.3 PXRD und TEM

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen die hohe strukturelle Ordnung der Poren nach der Modifizierung (Abbildung D 18). Die Reflexionsmuster der hybridisierten Proben weisen weiterhin eine hexagonale Struktur der Poren und die Reflexe bei höheren Winkeln auf.

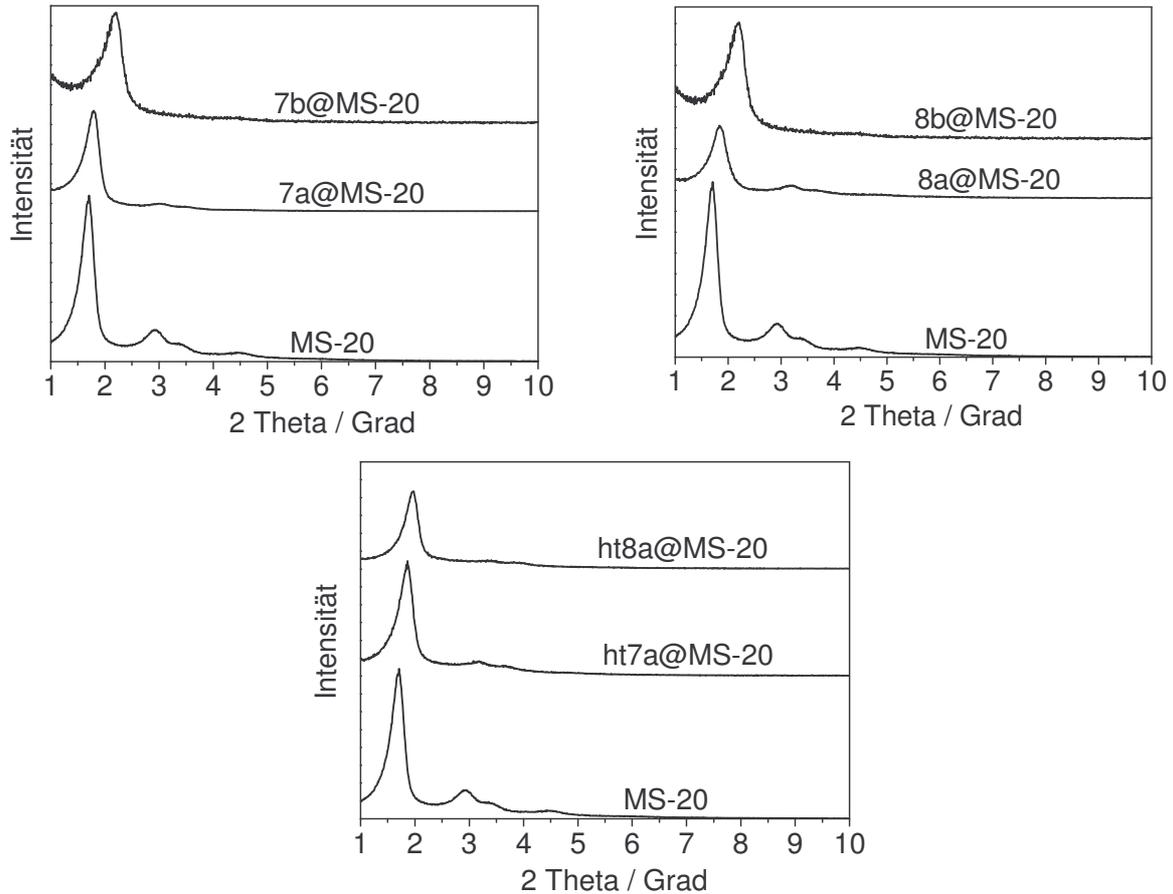


Abbildung D 18: Pulverdiffraktogramme von **MS-20** und der kalzinierten Hybridmaterialien.

Gemäß der TEM-Aufnahmen von **7a@MS-20 (akt)**, **7b@MS-20 (akt)**, **8a@MS-20 (akt)** und **8b@MS-20 (akt)** behalten die Materialien während und nach der Immobilisierungsreaktion ihre Struktur bei (Abbildung D 19, Abbildung D 20). Weder auf der äußeren Oberfläche noch an den Porenöffnungen können Agglomerationen der verankerten Oberflächenmetallzentren beobachtet werden. Angefertigte Weitwinkelröntgenpulverdiffraktogramme wiesen keine charakteristischen Metalloxidreflexe auf.

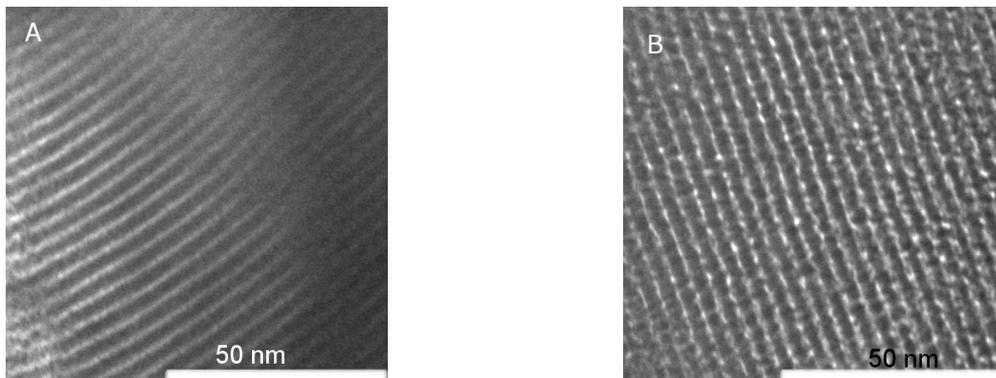


Abbildung D 19: TEM-Aufnahmen von **7a@MS-20 (akt)** (A) und **7b@MS-20 (akt)** (B).

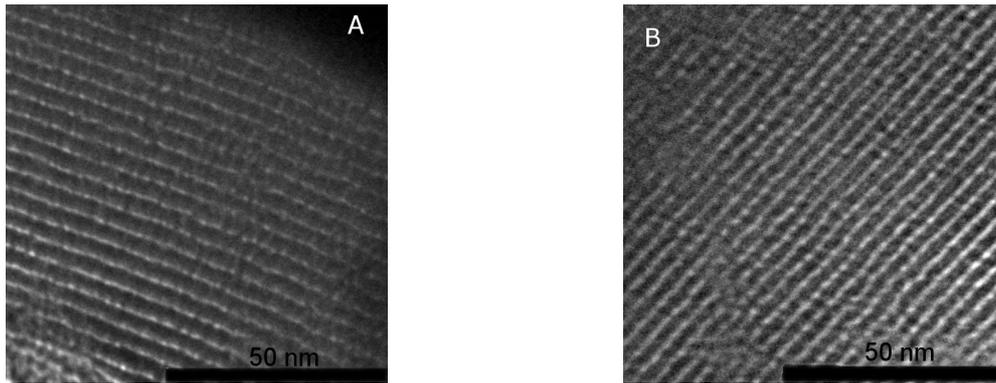


Abbildung D 20: TEM-Aufnahmen von **8a@MS-20 (akt)** (A) und **8b@MS-20 (akt)** (B).

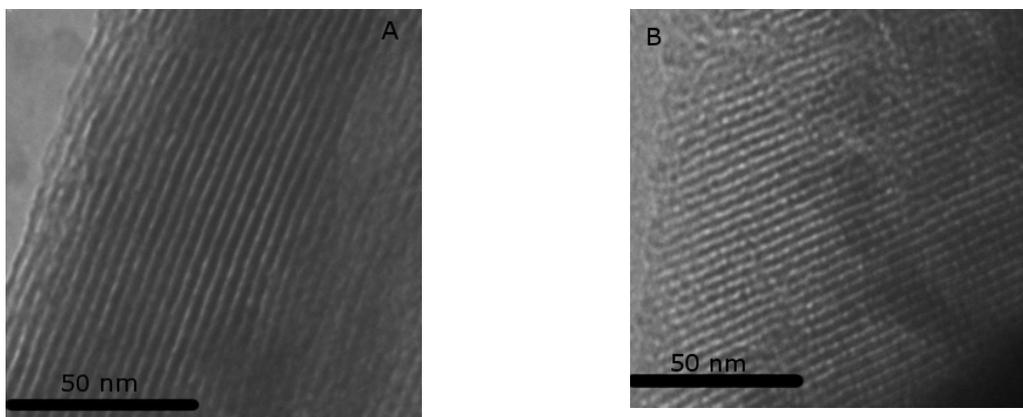


Abbildung D 21: TEM-Aufnahmen von **ht7a@MS-20 (akt)** (A) und **ht8a@MS-20 (akt)** (B).

4.6.4 Stickstoffphysisorption

Die in Abbildung D 22 gezeigten Stickstoffphysisorptionsisothermen des Ausgangsmaterials und der Hybridmaterialien vor und nach der Kalzination und Aktivierung sind Typ IV-Isothermen. Die Oberflächenreaktion ruft keine Veränderungen der Porengeometrie hervor.

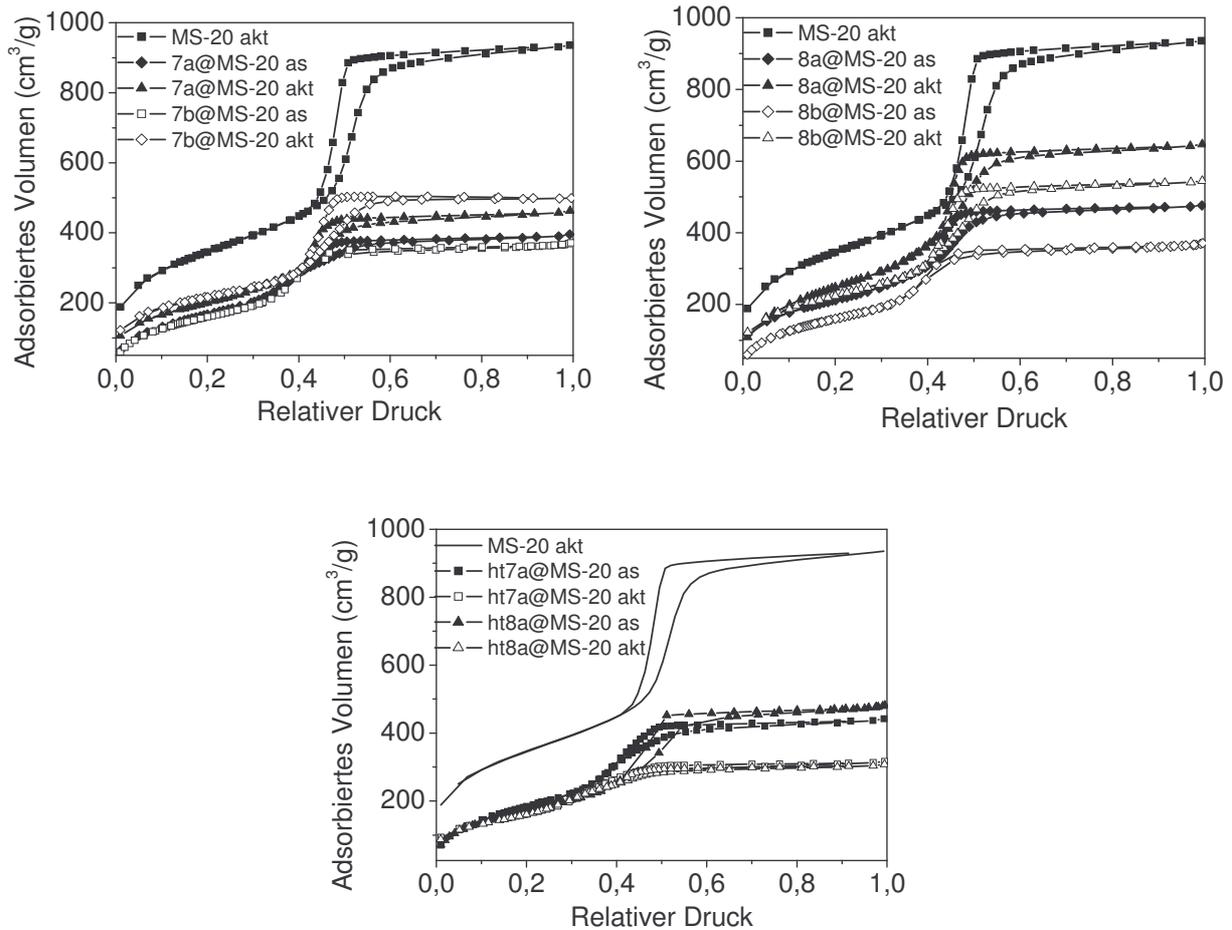


Abbildung D 22: N_2 -Physorptionisothermen des Ausgangsmaterials und der Hybridmaterialien.

Die Porendurchmesserverteilungen von **7a@MS-20 (as)** und **7b@MS-20 (as)** sind im Vergleich zum Ausgangsmaterial verbreitert. Die Entfernung des organischen Liganden führt zu einer engen Porendurchmesserverteilung entsprechend einer homogenen Verteilung der Oberflächenspezies. Die Materialien **8a@MS-20 (as)** und **8b@MS-20 (as)** weisen im Vergleich zu den Materialien **7a@MS-20 (as)** und **7b@MS-20 (as)** schmalere Verteilungen der Porendurchmesser auf. Die Entfernung des Liganden resultiert in größeren Porendurchmessern, wobei die Verteilung von **8b@MS-20 (akt)** eine Schulter bei 3.2 nm aufweist (→ ein beträchtlicher Teil der Poren besitzt einen mittleren Porendurchmesser von 3.2 nm). Die Materialien, die bei höherer Temperatur gegräftet wurden, zeigen eine deutlich verbreiterte Porendurchmesserverteilung, die auch nach der Entfernung des Liganden stark verbreitert bleibt.

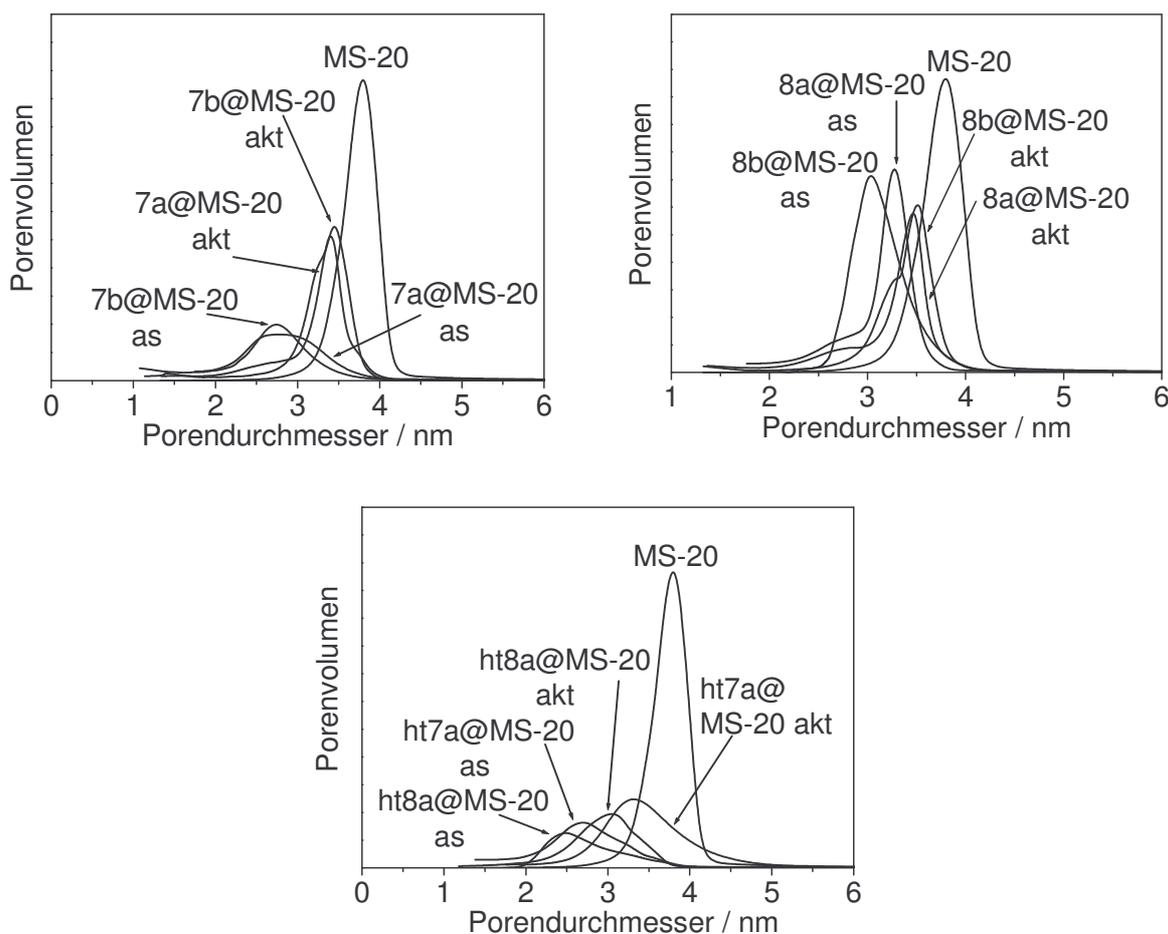


Abbildung D 23: Porendurchmesserverteilung des Ausgangsmaterials und der Hybridmaterialien.

4.7 Abschließende Betrachtungen

Anhand dieser Untersuchungen lassen sich mehrere Einflussfaktoren der unterschiedlichen molekularen Vorstufensysteme feststellen. Sämtliche Oberflächenderivatisierungen lieferten strukturell hochwertige Hybridmaterialien. Die Immobilisierung der metallorganischen Prekursoren hat eine verringerte BET-Oberfläche der resultierenden Hybridmaterialien zur Folge. Durch die Reaktion innerhalb der Poren werden sowohl das Porenvolumen als auch der Porendurchmesser verringert. Werden die metallorganischen CH-Alkoxid-Hybridmaterialien an Luft kalziniert, so ist der Kohlenstoffgehalt bei 100 °C bereits um zwei Drittel verringert. Bei 300 °C ist die vollständige Entfernung des Liganden erfolgt. Die Ligandenabspaltung resultiert wiederum in einer höheren BET-Oberfläche, höherem Porenvolumen und größeren Porendurchmessern. Durch die Kalzinierung an Luft bildet sich eine dünne oxidische Oberflächenschicht aus. TEM-Aufnahmen liefern keine Hinweise auf Metalloxidpartikel

(Clusterbildung), deren Bildung auch aufgrund von Weitwinkel-XRD-Untersuchungen ausgeschlossen werden kann. Die Auftragung der jeweiligen metallorganischen Schicht und deren Überführung in eine oxidische Oberfläche liefert eine hohe Dispersion der Metallzentren. Das Ausmaß der Veränderungen in den Porositätseigenschaften nach der Immobilisierung ist für alle Hybridmaterialien ähnlich. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial besitzen sie eine um ca. 50% reduzierte Oberfläche (530–730 vs. 1260 m²g⁻¹) und reduziertes Porenvolumen (0.46–0.71 vs. 1.45 cm³g⁻¹) sowie einen im Schnitt um ca. 0.8 bis 1.2 nm verringerten Porendurchmesser (2.5–3.6 vs. 3.8 nm). Die Porositätseigenschaften der Hybridmaterialien erreichen nach Kalzinierung ca. 75% des Ausgangsmaterials (a_{BET} : 580–870 m²g⁻¹, V_p : 0.47–0.88 cm³g⁻¹, d_p : 2.7–3.7 nm). In der *Grafting*-Reaktion konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen Cer- und Lanthan-Vorstufen beobachtet werden, welche eventuell auf den Oxidationsstufenwechsel während der Kalzinierung (Ce^{III}/Ce^{IV}) zurückzuführen sind.

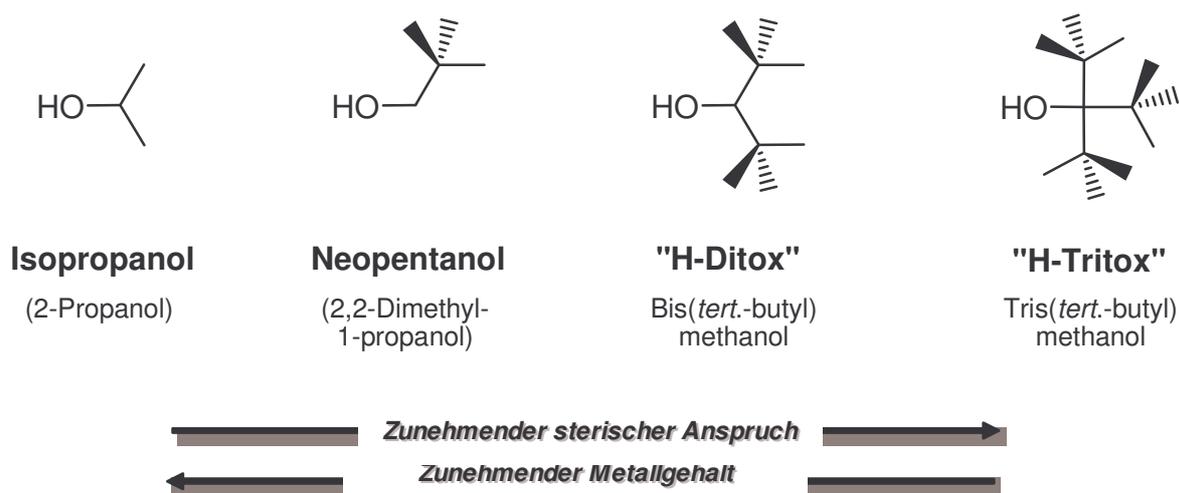
Tabelle D 4: Abhängigkeit des Metallgehalts der kalzinierten Hybridmaterialien von der Nuklearität der Ln-Alkoxidvorstufe

Vorstufe	Nuklearität	Hybridmaterial	Metallgehalt ^{a)} / %
[Ce(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃] _x (3a)	oligomer	3a@MS-20 (akt)	24.1
[La(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃] _x (3b)	oligomer	3b@MS-20 (akt)	26.6
[Ce(OCH ₂ CMe ₃) ₃] ₄ (4a)	tetramer	4a@MS-20 (akt)	22.8
[La(OCH ₂ CMe ₃) ₃] ₄ (4b)	tetramer	4b@MS-20 (akt)	21.9
[Ce(ditox) ₃] ₂ (5a)	dimer	5a@MS-20 (akt)	16.8
[La(ditox) ₃] ₂ (5b)	dimer	5b@MS-20 (akt)	19.2
Ce(tritox) ₃ (6a)	monomer	6a@MS-20 (akt)	15.7
La(tritox) ₃ (6b)	monomer	6b@MS-20 (akt)	16.2
[Ce(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂ (7a)	dimer	7a@MS-20 (akt)	7.2
[La(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂ (7b)	dimer	7b@MS-20 (akt)	7.3
[Ce(OCMe ₂ CH ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂ (8a)	dimer	8a@MS-20 (akt)	6.6
[La(OCMe ₂ CH ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂ (8b)	dimer	8b@MS-20 (akt)	6.1

^{a)}Metallgehalt der Hybridmaterialien nach der Kalzination und Aktivierung via ICP.

Die in Tabelle D 4 aufgeführten Metallkonzentrationen der kalzinierten Hybridmaterialien lassen klar deren Abhängigkeit von der Nuklearität der Vorstufe erkennen (siehe auch

Schema D 13). Die höchsten Metallkonzentrationen von ca. 25 Gew.-% wurden durch die Immobilisierung der oligomeren CH-Alkoxid-Vorstufen erreicht. Vergleichbar hohe Metallgehalte werden im Falle monomerer Prekursoren normalerweise erst nach der dritten oder vierten Wiederholung der *Grafting*-Reaktion oder Anwendung erhöhter Temperatur während der Reaktion erreicht^[8-10]. Auf der Basis obiger Ergebnisse gilt festzuhalten, dass durch die geeignete Wahl von Prekursoren Metallgehalte innerhalb großer Grenzen nahezu beliebig eingestellt werden können.



Schema D 13: Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch und resultierendem Metallgehalt.

Die Verwendung der dimeren CHDo-Alkoxide **7a** ($[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$), **7b** ($[\text{La}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$) **8a** ($[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$) und **8b** ($[\text{La}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$) führt zu geringeren Metallgehalten der Hybridmaterialien als der entsprechende Einsatz der dimeren CH-Alkoxide **5a** ($[\text{Ce}(\text{ditox})_3]_2$) und **5b** ($[\text{La}(\text{ditox})_3]_2$). Die verwendeten CHDo-Alkoxide ergeben sogar Metallgehalte die unter denen der Materialien liegen, welche sich vom monomeren CH-Alkohol H-Tritox ableiten (**6a**: $\text{Ce}(\text{tritox})_3$, **6b**: $\text{La}(\text{tritox})_3$)

Die Abhängigkeit des Metallgehalts von der Nuklearität der Alkoxid-Vorstufe kann als Hinweis auf den Erhalt der jeweiligen Struktur der Vorstufe nach der Immobilisierungsreaktion gewertet werden. Der hohe sterische Anspruch der Oberflächenspezies führt zur unvollständigen Reaktion der Silanolfunktionen. Nach der

Kalzinierung befindet sich eine Oxid-Hydroxid-Schicht bestehend aus monometallischen $\equiv\text{Si-O-Ln}(\text{OH})_x(\text{O})_y$ -Fragmenten auf der Oberfläche.

Die Oberflächenspezies, die durch die Immobilisierung der tetrameren (**4a**, **4b**), dimeren (**5a**, **5b**) und monomeren (**6a**, **6b**) Verbindungen entstanden, wurden weitergehend untersucht. FT-IR-spektroskopische Untersuchungen von **4a@MS-20 (as)** und **4b@MS-20 (as)** deuten auf die zusätzliche Koordination von protoniertem Ligand an das Metallzentrum hin. Diese Alkohol→Metall-Koordination tritt mit zunehmenden sterischen Anspruch des Alkoxid-Liganden in den Hintergrund, wie es für die Ditox- und Tritox-Hybridmaterialien (**5a,b@MS-20 (as)**, **6a,b@MS-20 (as)**) gefunden wird. NMR-spektroskopische Untersuchungen von molekularen Modellkomplexen scheinen die Koordination von Neopentanol an die Metalloberflächenspezies zu bestätigen.

**Konsekutives *Graften*:
Synthese von Ce-Ba-Pt-
Hybridmaterialien**

5 Konsekutives *Graften*: Synthese von Ce-Ba-Pt-Hybridmaterialien

5.1 Heteropolymetallische Schichten auf Silica

Der fortwährende Wunsch nach effizienteren und selektiveren Katalysatoren sowie das große Interesse an grundlegenden mechanistischen Erkenntnissen führen zur Anwendung neuer Synthese- und Derivatisierungsstrategien mesoporöser Materialien^[1]. Porengrößen und Porenmorphologien lassen sich mittlerweile in einem weiten Bereich manipulieren^[2-7]. Zusätzlich können Heteroatome sowohl während der Synthese durch Cokondensation von TEOS mit Metallalkoxiden oder nachträglich durch Salzimprägnierung (sog. *post synthetic*-Strategien) eingeführt werden^[8-13]. Während der Behandlung dieser Materialien bei höheren Temperaturen tendieren die aufgebracht bzw. in das Materialnetzwerk eingebauten Metallzentren jedoch zu Agglomerationen und Migrationen. Oftmals können letztere „Metallwanderungen“ innerhalb des Silica-Gerüsts durch eine *post-synthetische* Immobilisierungsreaktion unterbunden werden^[13].

Nur wenige Studien haben sich bisher mit der Synthese und der katalytischen Anwendung von mehrmetallisch funktionalisierten mesoporösen Materialien befasst^[14-30]. Durch die Kombination unterschiedlicher Metalle und ihrer jeweils spezifischen Eigenschaften können synergistische Effekte erzielt werden, welche vorteilhafte Produktselektivitäten, alternative Reaktionswege und neuartige Reaktivitäten implizieren^[1, 14, 21]. Mehrmetallisch modifizierte mesoporöse Materialien können durch die Zugabe von gelösten Metallsalzen während der Materialsynthese hergestellt werden. Die Metalle werden gleichmäßig über das mesoporöse Material verteilt und in das Silica-Gerüst eingebaut. Ausgewählte Beispiele dieser Stoffklasse sind in Tabelle E 1 zusammengestellt.

Um Metallzentren an der Silica-Oberfläche zu immobilisieren (→ verbesserte Zugänglichkeit) kommen routinemäßig Imprägnierungsmethoden zur Anwendung. In zwei konsekutiven Imprägnierschritten (Prekursoren: $[\text{MCl}_2(\text{PPh})_3]_2$, M = Ni, Sn, Pd, Pt) stellten Araña et al. mit Aerosil-200 ($a_s = 200 \text{ m}^2/\text{g}$) bimetallische Heterogensilica-Katalysatoren für die CO-Oxidation her (siehe Schema E 1)^[23]. Die hohen Temperaturen während der Aktivierung

des Katalysators mit Wasserstoff führten zur Bildung von Metallmischphasen (Ni/Sn, Pd/Sn, Pt/Sn), welche sich unterschiedlich auf die Aktivität in der katalytischen Reaktion auswirkten.

Tabelle E 1: Beispiele mehrmetallisch funktionalisierter mesoporöser Materialien durch Zugabe der Metallvorstufen während der Synthese

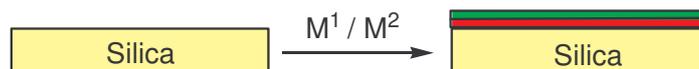
Silica-Typ	Metalle	Anwendung	Literatur
MCM-41	Al/Cu, Al/Fe, Al/Nb, Al/V, Al/Mo		[1]
MCM-41	Ti/V, Ti/Nb	Oxidation von Kohlenwasserstoffen	[31]
MCM-41	Ru/Cr, Ru/Ni, Ru/Cu, La/Co, La/Mn, Nb/Co	Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen	[21], [32]
MCM-41, MCM-48	Cu/Zn	außergewöhnliche Redoxeigenschaften	[15]
HMS ^{a)}	Cu/Ce	Simultane Reduktion von SO ₂ und NO mit CO	[29]

^{a)} Hexagonales Mesoporöses Silica



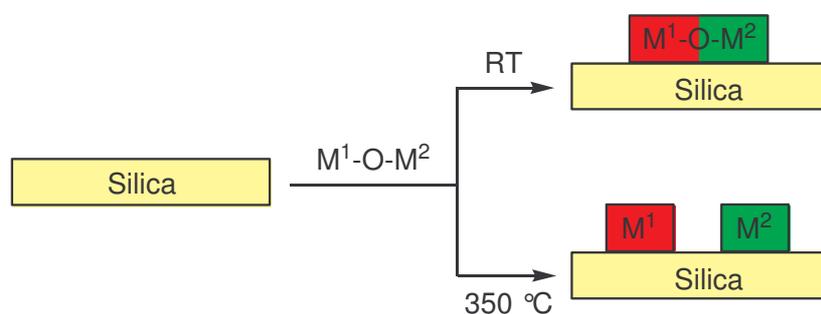
Schema E 1: Konsekutives Imprägnieren.

Andererseits synthetisierten Yang et al. durch paralleles Imprägnieren einen bimetallicen Heterogenkatalysator für die Dimethylcarbonat-Synthese in einem Schritt (siehe Schema E 2) ^[33]. Hierfür kam eine Imprägnierlösung der entsprechenden Metallchloride (PdCl₂, CuCl₂) zum Einsatz.



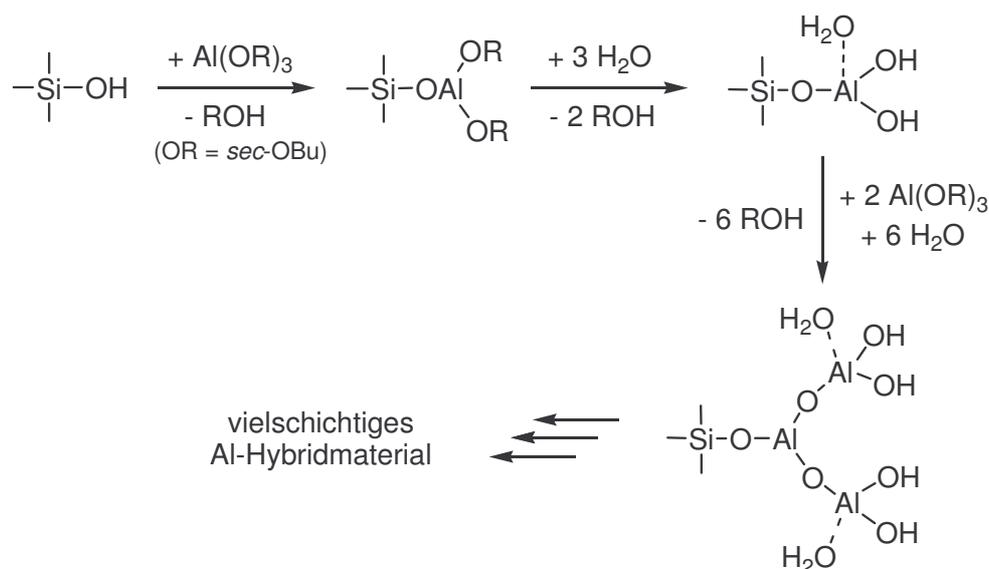
Schema E 2: Paralleles Imprägnieren.

Eine weitere Möglichkeit bimetallisch modifizierte Materialien zu erhalten, ist das Aufbringen bimetallischer Einkomponenten-Prekursoren (siehe Schema E 3). Limberg et al. synthetisierten ein heterobimetallisches Bi-Mo-Alkoxid ($[(C_3H_5)Mo(\mu-OCH_2CH_2OCH_3)_2(\mu-\kappa O, 2\kappa O'-OCH_2CH_2OCH_3)_2(\mu-\kappa O-OCH_2CH_2OCH_3)BiCl]$) und brachten es unter Inertgas-Bedingungen mit einem aktivierten Silicagel ($a_s = 200-300 \text{ m}^2/\text{g}$) zur Reaktion^[34]. Die Oberflächenreaktion bei Raumtemperatur ergab Metallcluster mit Partikelgrößen von etwa 200 nm. Die Kalzinierung des Hybridmaterials in einer Sauerstoffatmosphäre führte zu Molybdänfreien Bismuthoxidclustern (Partikelgrößen: 30–1000 nm) und Molybdänoxidpartikeln auf der Oberfläche.



Schema E 3: Funktionalisieren der Oberfläche durch heterometallische Precusoren.

Die Arbeitsgruppe Landau et al. stellte durch wiederholte Reaktion von Aluminium(III)(*sec*-butoxid) mit einem MCM-41-Material ($a_s = 860 \text{ m}^2/\text{g}$) ein vielschichtiges Aluminiumhybridmaterial her^[24] (für mehrschichtiges, nicht poröses Aluminium-Silica siehe P. Iengo et al.^[30]). Der in Toluol gelöste Aluminium-Prekursor wurde mit den Oberflächensilanolgruppen zur Reaktion gebracht, wobei Triethylamin als Hilfsreagenz zum Einsatz kam. Die Überführung der Oberflächenspezies in eine Aluminiumhydroxid-Schicht wurde durch Hydrolyse (Waschen mit einer Wasser-Ethanol-Lösung) erlangt. Anschließend wurde das Hybridmaterial kalziniert und erneut der *Grafting*-Reaktion unterworfen. Das fünfplagige Hybridmaterial besaß eine Metallbeladung von 48 Gew.-% und eine Oberfläche von $270 \text{ m}^2/\text{g}$. Es zeigte nach der Behandlung bei hoher Temperatur keine Agglomerate oder Cluster auf der Oberfläche. Dieses Verhalten kann durch die Ausbildung kovalent an die Oberfläche gebundener Aluminiumspezies erklärt werden.



Schema E 4: Strategie zum Aufbau eines vielschichtigen Al-Hybridmaterials (OR = *sec*-OBu).

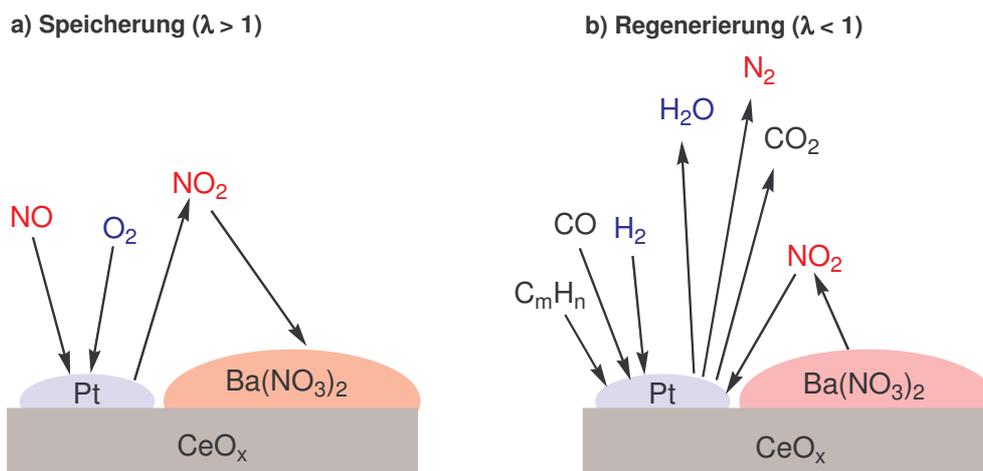
Der vom Automobilhersteller Toyota 1996 präsentierte NO_x-Abgaskatalysator ist ein praktisches Beispiel eines im Alltag verwendeten Katalysators mit unterschiedlichen Metallkomponenten^[35]. Zur Verringerung des schädlichen Abgasstroms konnten unter Verwendung von oxidischen Aluminium- oder Siliziumträgermaterialien und der katalytisch aktiven Metallkomponenten Platin, Barium und Cer erstmals große Mengen der NO_x-Gase in umweltverträgliche Abbauprodukte umgewandelt werden^[36]. Die nähere Funktionsweise des nach wie vor über Imprägnierverfahren hergestellten NO_x-Speicher- und Reduktionskatalysators soll im folgenden erläutert werden.

5.2 NO_x-Speicher- und Reduktionskatalysator

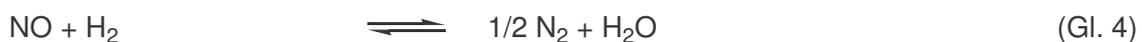
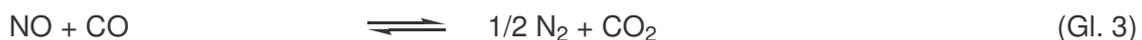
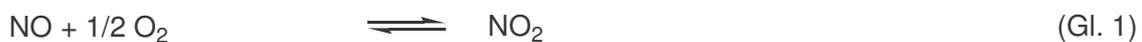
Der NO_x-Speicherkatalysator wird zur Entstickung sauerstoffreicher Motorabgase eingesetzt^[35, 37-39]. Während des Magerbetriebs des Dieselmotors oder des mager betriebenen Ottomotors (Magerbetrieb: $\lambda > 1$, Schema E 5a)¹ wird das bis zu 95% im Abgas enthaltene Stickstoffmonoxid an einem Edelmetallkontakt (z. B. Platin) zu Stickstoffdioxid oxidiert (Gl. 1). Es folgt die reversible Aufnahme an einer basischen Speicherkomponente (z. B. BaO)

¹ In der Technik beschreibt man die Zusammensetzung des Luft-Kraftstoff-Gemischs mit der Luftverhältniszahl λ (Lambda). Sie entspricht dem Verhältnis der tatsächlich vorhandenen (angesaugten) Luft zu der zur vollständigen Verbrennung notwendigen (stöchiometrischen) Luftmasse. $\lambda = \text{angesaugte Luftmasse} / \text{theoretisch erforderliche Luftmasse}$.

in Form der entsprechenden Nitrate (Gl. 2). Da die Speicherkapazität des Materials begrenzt ist, müssen die aufgenommenen Stickoxide nach der Adsorptionsphase in regelmäßigen Abständen wieder desorbiert werden. Dies geschieht durch Einstellung des fetten Betriebszustands ($\lambda < 1$, Schema E 5). Mit Hilfe der emittierten Reduktionsmittel Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und diverser Kohlenwasserstoffe werden Stickoxide nicht nur desorbiert, sondern gleichzeitig am Platinkontakt zu Stickstoff reduziert (Gl. 3-5). Dieser kurzen, auch als Regenerationsphase bezeichneten Betriebsphase, schließt sich eine erneute Speicherung der NO_x -Gase in Gegenwart von Sauerstoff im mageren Betriebszustand an. Ein aktiv gesteuerter mager/fett-Wechselbetrieb ist notwendig, um in regelmäßigen Abständen zwischen Adsorptions- und Regenerationsphase zu wechseln und optimale Umsatzzahlen zu erzielen. Bei geeigneter Wahl der jeweiligen Betriebszustände sind NO_x -Konvertierungsraten von über 90% möglich.



Schema E 5 : Funktionsweise eines NO_x -Speicher- (a) und Reduktionskatalysators (b) ^[40].

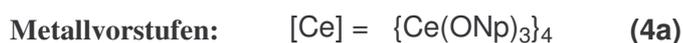
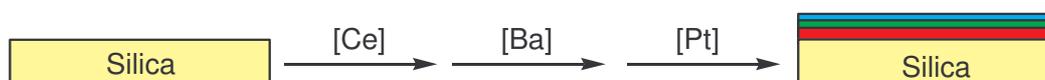


Schema E 6 : Reaktionsgleichungen zur Funktionsweise eines NO_x -Speicher- und Reduktionskatalysators.

Die Langzeitstabilität des Katalysators ist durch die Temperaturalterung des Systems ab 750 °C und die damit verbundenen Sinterungsprozesse gefährdet. Daneben tritt vor allem eine Deaktivierung der katalytisch aktiven Metallzentren durch den Schwefelgehalt im Kraftstoff ein. Durch die Oxidation der im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen entsteht zunächst Schwefeldioxid, welches vom Motor emittiert wird. An den basischen Metalloxiden auf dem Katalysator werden in der Adsorptionsphase die jeweiligen Sulfate gebildet. Die erhöhte Stabilität im Vergleich zu den entsprechenden Nitraten führt zu einem kontinuierlichen Rückgang der NO_x-Speicherfähigkeit^[41-43].

5.3 Konzept und generelle Vorgehensweise

Das generelle Aufbau- und Funktionsprinzip des trimetallischen Abgaskatalysators wurde als Modell für ein neuartiges mesoporöses Hybridmaterial herangezogen. Durch konsekutives *Graften* geeigneter Metallvorstufen sollten in einem dreistufigen Verfahren Monolagen der aktiven Speicher- und Katalysatorkomponenten in den entsprechenden Konzentrationsverhältnissen aufgebaut und über kovalente Bindungen fixiert werden. Ungefähre Metallbeladungen der resultierenden trimetallischen mesoporösen Hybridmaterialien von 10–15% Cer, 2–5% Barium und etwa 1% Platin wurden angestrebt. Die Verwendung unterschiedlicher mesoporöser Materialien sollte deren Einfluss auf die *Grafting*-Reaktion und die resultierenden Eigenschaften der Materialien wie thermische Stabilität aufzeigen.



Schema D 7: Schematisches Vorgehen zur Herstellung des trimetallischen Hybridmaterials.

a) Sauerstoff-Speicherkomponente:

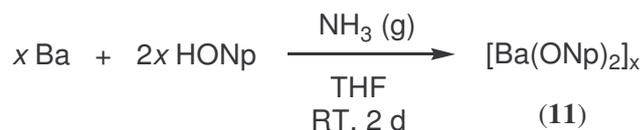
Als Sauerstoff-Speicherkomponente und somit erste Monolage im Aufbau des trimetallischen Hybrid-Materials wurde das redoxaktive Seltenerdmetall Cer und dessen Oxid gewählt^[44]. Cerdioxid findet Verwendung in der Entschwefelung von Dieselaabgasen, der Entfernung von organischen Verbindungen aus Abwässern (sog. *catalytic wet oxidation*), als Additiv für Verbrennungskatalysatoren und -prozesse sowie in der Brennstoffzellentechnologie^[45-48]. In Anlehnung an die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen bietet sich das in großen Mengen einfach zugängliche Cer-Neopentanolat $[\text{Ce}(\text{ONp})_3]_4$ (**4a**) als geeignete Metallvorstufe an. Das im Verlauf der Immobilisierungsreaktion durch Ligandenaustausch gebildete Neopentanol ist in aliphatischen Lösungsmitteln gut löslich und kann zudem mittels Sublimation im Ölpumpenvakuum abgetrennt werden.

b) Nitrat-Speicherkomponente:

In Analogie zum bekannten Abgaskatalysatorsystem wurde für die Nitrat-Speicherkomponente das Erdalkalimetall Barium gewählt. Als Ausgangsverbindung diente erneut das entsprechende Neopentanolat $[\text{Ba}(\text{ONp})_2]_x$ (**11**), welches im Vergleich zur Cerkomponente in einer geringeren Metallkonzentration als zweite Monolage aufgebracht werden sollte.

EXKURS: *Synthese und Charakterisierung von Barium(II)neopentanolat $[\text{Ba}(\text{ONp})_2]_x$ (**11**).*

Ausgehend von metallischen Barium konnte (oligomeres) Barium(II)-Neopentanolat $[\text{Ba}(\text{ONp})_2]_x$ synthetisiert werden. Hierzu wurde Bariummetall in einer Neopentanol/THF-Lösung mit Ammoniak aktiviert und zur Reaktion gebracht. Nach 2-tägiger Reaktion bei Raumtemperatur wird überschüssiges Barium mittels Filtration abgetrennt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, so daß ein leicht violett gefärbter Feststoff verbleibt. Dieser wird durch mehrmaliges Waschen mit Hexan in THF-freies (**11**) überführt. Der weiße Feststoff ist unlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln, konnte jedoch mittels NMR-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse zweifelsfrei charakterisiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein monomeres Donor-Addukt in THF-d₈ mit einem einfachen Signalsatz. Für den Neopentanolat-Liganden ist ein Singulet bei 0.96 ppm für die Methylgruppen und ein Singulet für die Methylengruppe bei 3.4 ppm zu beobachten. Die Signale für das koordinierte THF liegen bei üblichen Verschiebungen von 3.70 und 1.85 ppm.

**Schema E 8:** Synthese von $[\text{Ba(ONp)}_2]_x$ (11).*c) Katalysatorkomponente:*

Als redoxaktive Edelmetallkomponente wurde schließlich als dritte Monolage das Edelmetall Platin gewählt. Es sollte mit Hilfe der *Grafting*-Technik in einer hohen Dispersion (\rightarrow effiziente Umsetzung), jedoch geringen Konzentration (\rightarrow Kostenfaktor) immobilisiert werden. In diesem Zusammenhang wiesen schon Takahashi et al. auf den großen Einfluss der Platin-Partikelgröße bei der NO_x -Umsetzung hin^[49]. Als Platinvorstufe sollte das kommerziell erhältliche Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin(IV) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{PtMe}_3$ (12) Verwendung finden, welches in der Reaktion mit Oberflächenhydroxyfunktionalitäten flüchtiges Methan als Nebenprodukt bilden sollte.

d) Trägermaterialien und allgemeine Vorgehensweise:

Als Trägermaterialien für die konsekutive Immobilisierung obiger Cer-, Barium- und Platin-Verbindungen wurden zwei mesoporöse Silica-Materialien mit jeweils hexagonaler Porengeometrie verwendet. Die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten SBA-15- (MS-21) und MCM-41-Materialien (MS-22) sind in Tabelle E 2 zusammengefasst. Die SiOH-Gruppenpopulation wurde durch Oberflächensilylierung mittels $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (TMDS) und anschließender elementaranalytischer Kohlenstoff-Bestimmung ermittelt^[50].

Tabelle E 2: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der verwendeten Silica-Trägermaterialien MS-21 (SBA-15) und MS-22 (MCM-41)

Material ^{a)}	$a_s^{\text{b)}}$ (a_s^{micro}) ^{c)} / m^2g^{-1}	$V_p^{\text{d)}}$ (v_p^{micro}) ^{e)} / cm^3g^{-1}	$d_p^{\text{f)}}$ / nm	ρ (OH) / $\text{mmolg}^{-1} (\text{nm}^{-2})$
MS-21 akt (SBA-15)	710 (60)	0.97 (0.02)	6.3	2.62 (2.22)
MS-22 akt (MCM-41)	1150 (55)	1.23 (0.01)	3.4	3.80 (1.99)

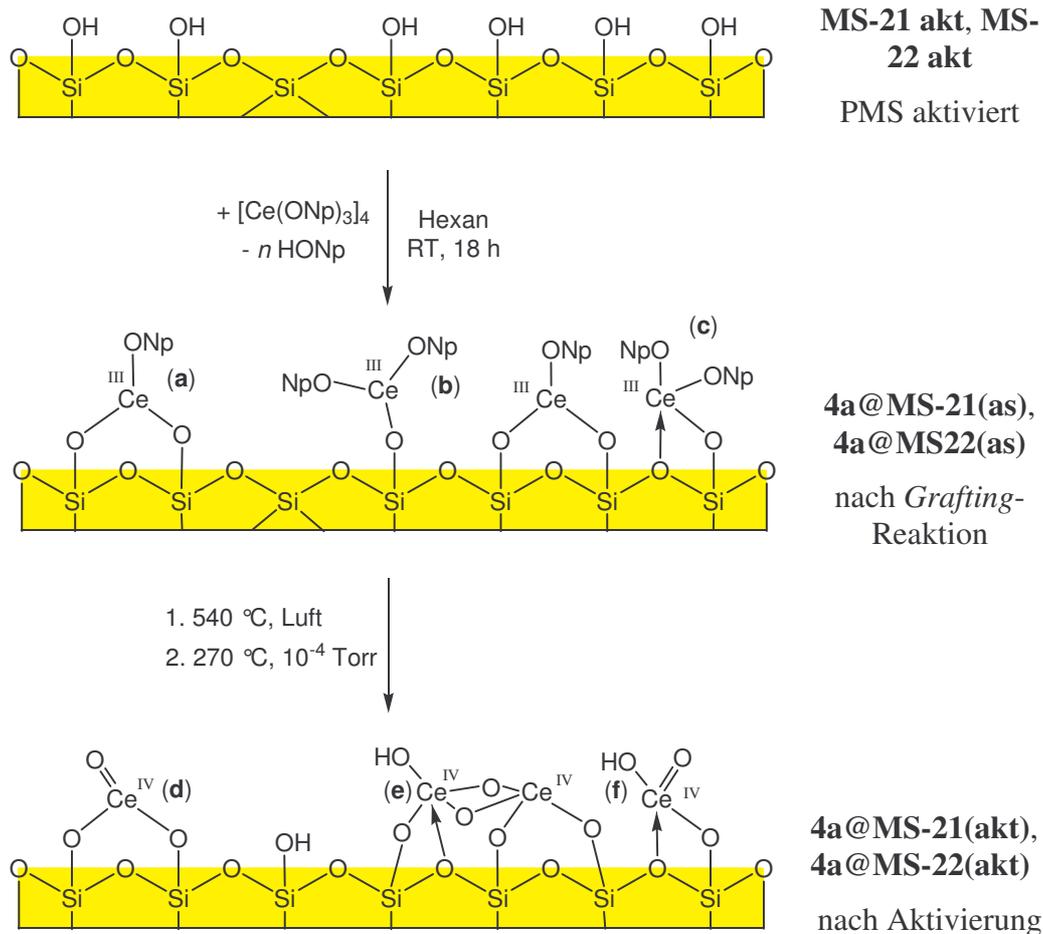
^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die aktivierten Materialien (**MS-21**, **MS-22**) werden in Abhängigkeit der Löslichkeit der Metallvorstufe in *n*-Hexan (**4a**, **12**) bzw. THF (**11**) suspendiert und unter Rühren mit der entsprechenden Menge des jeweiligen Reagenzes versetzt. Nach 18-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird der Feststoff separiert, mehrmals mit dem entsprechenden Lösungsmittel gewaschen und über mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird mittels IR-Spektroskopie, Stickstoffphysisorption, Pulverröntgendiffraktometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

5.4 Immobilisierung von Cer(III)-Neopentanolat auf Periodisch Mesoporösem Silica (PMS)

Um eine Cer-modifizierte Oberfläche zu erhalten, werden die mesoporösen Materialien in *n*-Hexan suspendiert und mit einem Überschuss einer Lösung von Cer(III)-Neopentanolat (**4a**) in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Die durch die Austauschreaktion gebildeten Äquivalente an Neopentanol HONp können zusammen mit den überschüssigen Anteilen der Cervorstufe durch mehrmaliges Waschen der Hybridmaterialien mit *n*-Hexan entfernt werden. Der Verlauf der Oberflächenreaktion wird mittels IR-Spektroskopie und Stickstoffphysisorption verfolgt. Nach ihrer Charakterisierung werden die Hybridmaterialien zur vollständigen Umwandlung der Cer-Spezies in eine oxidische Oberfläche für 4 h bei 540 °C an Luft behandelt. Es gilt anzumerken, dass bereits beim Transfer der Cer-gegrafteten Materialien aus der Schutzgasatmosphäre der Glovebox eine deutliche Gelbfärbung durch die Oxidation ($\text{Ce}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{VI}}$) an Luft zu beobachten ist. Die Materialien werden anschließend bei 270 °C und einem Vakuum von 10^{-4} Torr aktiviert.

Eine schematische Darstellung der durchgeführten Oberflächenreaktionen und Materialbehandlungen ist in Schema E 9 aufgeführt. Mögliche Oberflächenspezies sollen im folgenden diskutiert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in diesem Zusammenhang von der Reaktion eines monomeren Cer(III)-Alkoxids $[\text{Ce}(\text{ONp})_3]$ (**4a**) ausgegangen.



Schema E 9: Schematische Darstellung der Synthese und Aktivierung der ersten Metallschicht Ce@PMS. Mögliche Oberflächenspezies sind mit (a)-(f) gekennzeichnet.

In erster Näherung sollten durch die *Grafting*-Reaktion des tetrameren Cer(III)-Neopentanolats (**4a**) drei Struktur motive realisierbar sein. In Folge einer durch die pK_s -Wert-Unterschiede (pK_s [HONp] > pK_s [HOSi(OR)₃]) bedingten Ligandenaustauschreaktion an den Seltenerdmetallzentren, [ONp] → [OSi] sind bi- (**a**) und mono-podal gebundene Cer(III)-Spezies (**b**) wahrscheinlich. Während erstere vor allem bei hohen Anteilen benachbarter SiOH-Funktionalitäten der Silica-Materialien favorisiert sein sollte, ist die Stabilisierung monopodal koordinierter [Ce(ONp)₂]-Fragmente (**b**) durch zusätzliche Sauerstoff-Donorfunktionalitäten in Form oberflächlicher Siloxanbrücken denkbar (Strukturmotiv (**c**)). So konnten chelatisierende η^2 -koordinierte [OSi(OR)₃]⁻ Liganden in Modellreaktionen ausgewählter Seltenerdmetallverbindungen mit den entsprechenden Silanolen HOSi(OR)₃ bereits strukturell charakterisiert werden ^[51-53].

Die Kalzinierung an Luft führt zur Oxidation der Cer(III)-Oberflächenspezies. Gleichzeitig kann von einem vollständigen Abbau der Neopentanolat-Liganden ausgegangen werden, wobei Oxo- (**d**) und Oxohydroxospezies (**f**) resultieren sollten. Befinden sich zwei Cer(IV)-Zentren in ausreichender Nähe sind Verbrückungen, wie in Spezies (**e**) schematisch dargestellt, denkbar.

Die FT-IR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit die *Grafting*-Reaktion und deren Vollständigkeit mit Hilfe der SiOH-Bande isolierter Silanolgruppen zu verfolgen^[54]. Diese Bande bei 3695 cm^{-1} ist bei den aktivierten mesoporösen Materialien **MS-21(akt)** und **MS-22(akt)** gleichmaßen stark ausgeprägt. Nach der Immobilisierungsreaktion ist die SiOH-Bande des SBA-15-Hybridmaterials (**4a@MS-21(as)**) vollständig verschwunden, so dass von einer kompletten Umsetzung der Oberflächen-Silanolgruppen mit dem Metallprecursor ausgegangen werden kann. Andererseits zeigt das IR-Spektrum des MCM-41-Hybridmaterials (**4a@MS-22(as)**) trotz der Zugabe eines Überschuss des Cer(III)-Alkoxids nach der Reaktion weiterhin eine schwache Bande bei 3695 cm^{-1} . Dies steht in Übereinstimmung mit den in Kapitel 4 gefundenen Ergebnissen. Gleiches gilt für die ebenfalls schwache Bande bei 3625 cm^{-1} , die in beiden Materialien auftritt. Ein Teil der Silanolgruppen auf der Oberfläche des MCM-41-Materials ist folglich unter den gewählten Bedingungen für die *Grafting*-Reaktion nicht zugänglich. Denkbar erscheint in diesem Zusammenhang die sterische Abschirmung einzelner SiOH-Funktionalitäten im Inneren der im Vergleich zum SBA-15-Material engeren Poren des MCM-41-Materials (Porenblockierung).

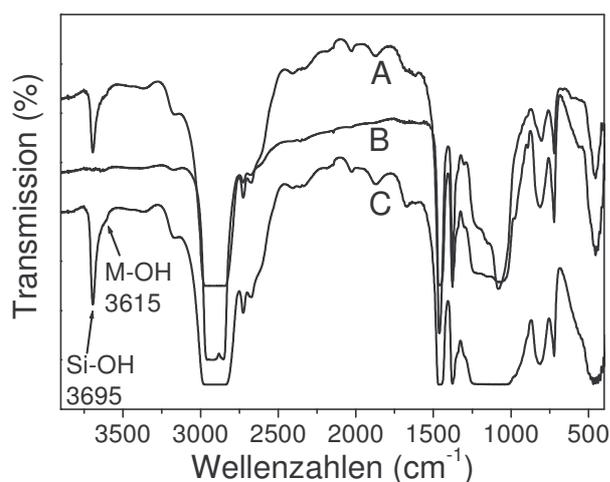


Abbildung E 1: FT-IR Spektren von **MS-21(akt)** (A), **4a@MS-21(as)** (B) und **4a@MS-21(akt)** (C).

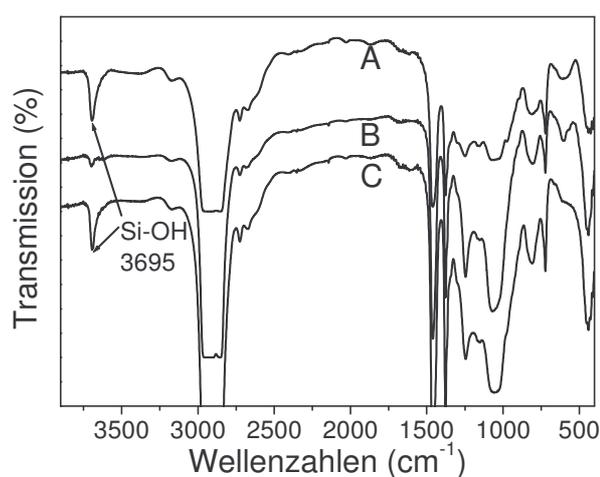


Abbildung E 2: FT-IR Spektren von **MS-22(akt)** (A), **4a@MS-22(as)** (B) und **4a@MS-22(akt)** (C).

Nach der Oxidation und Aktivierung der Cer-Oberflächenspezies sind in den IR-Spektren beider Hybridmaterialien erneut SiOH-Banden bei jeweils 3695 cm^{-1} detektierbar. Dies bestätigt eine Umstrukturierung verbunden mit der Generierung von Silanolgruppen auf der Oberfläche^[55]. Die geringfügige Verbreiterung der OH-Banden hin zu kleineren Wellenzahlen kann als Bildung von zusätzlichen, oberflächenfixierten Metallhydroxiden in Form diverser CeOH-Spezies interpretiert werden (siehe Schema E 9). Die Oberflächenimmobilisierung des Cer(III)Prekursors wird durch die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen (siehe Abbildung E 3, Abbildung E 4 und Tabelle E 3) bestätigt. Die Materialien zeigen vor und nach der Immobilisierungsreaktion Isothermen des Typs IV (Abbildung E 3 und Abbildung E 4)^[56].

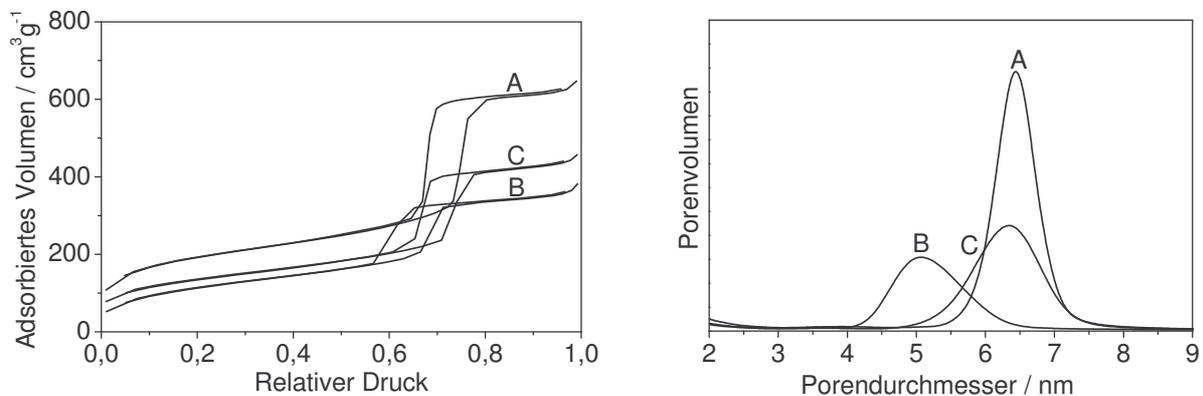


Abbildung E 3: Stickstoffphysisorptionsisothermen (links) und Porendurchmesserverteilungen (rechts) von MS-21(akt) (A), 4a@MS-21(as) (B) und 4a@MS-21(akt) (C).

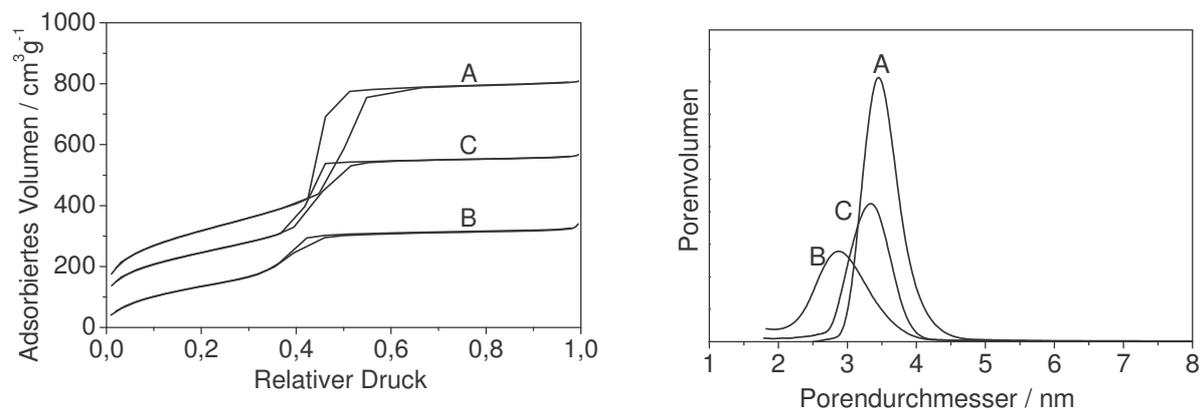


Abbildung E 4: Stickstoffphysisorptionsisothermen (links) und Porendurchmesserverteilungen (rechts) von MS-22(akt) (A), 4a@MS-22(as) (B) und 4a@MS-22(akt) (C).

Die Reaktion mit dem Metall-Alkoxid verringert Porendurchmesser und Porenvolumina beider Materialien. Dies bedeutet, dass die Immobilisierungsreaktion sowohl an der äußeren als auch an der inneren Oberfläche der Materialien erfolgreich stattgefunden hat. Ein Rückgang der BET-Oberfläche von 710 auf 430 m²g⁻¹ (**4a@MS-21(as)**) bzw. von 1150 auf 970 m²g⁻¹ (**4a@MS-22(as)**) ist die Folge. Durch die Kalzinierung werden die organischen Liganden der Metallzentren entfernt, so dass sterisch weniger anspruchsvolle oxidische und hydroxidische Oberflächenspezies gebildet werden. Daher weisen beide Materialien nach der Aktivierung wieder geringfügig vergrößerte Porenvolumina von 0.67 (**4a@MS-21(akt)**, **MS-21**: 0.97 cm³g⁻¹) bzw. 0.85 cm³g⁻¹ (**4a@MS-22(akt)**, **MS-22**: 1.23 cm³g⁻¹) und Porendurchmesser im Bereich der ursprünglichen Ausgangsmaterialien von 6.3 (**4a@MS-21(akt)**) bzw. 3.4 nm (**4a@MS-22(akt)**) auf. Eine Zusammenstellung sämtlicher Physisorptionsdaten des ersten *Grafting*-Schritts und der anschließenden Aktivierung beider Materialien kann Tabelle E 3 entnommen werden.

Tabelle E 3: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der verwendeten Silica-Materialien **MS-21(akt)** (SBA-15) und **MS-22(akt)** (MCM-41) vor und nach der Immobilisierungsreaktion der ersten Lage

Material ^{a)}	a_s ^{b)} (a_s ^{micro}) ^{c)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{d)} (V_p ^{micro}) ^{e)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{f)} / nm
MS-21(akt)	710 (60)	0.97 (0.02)	6.3
4a@MS-21(as)	430 (0)	0.56 (0)	4.9
4a@MS-21(akt)	490 (90)	0.67 (0.04)	6.3
MS-22(akt)	1150 (55)	1.23 (0.01)	3.4
4a@MS-22(as)	510 (0)	0.42 (0)	2.8
4a@MS-22(akt)	900 (60)	0.85 (0.01)	3.4

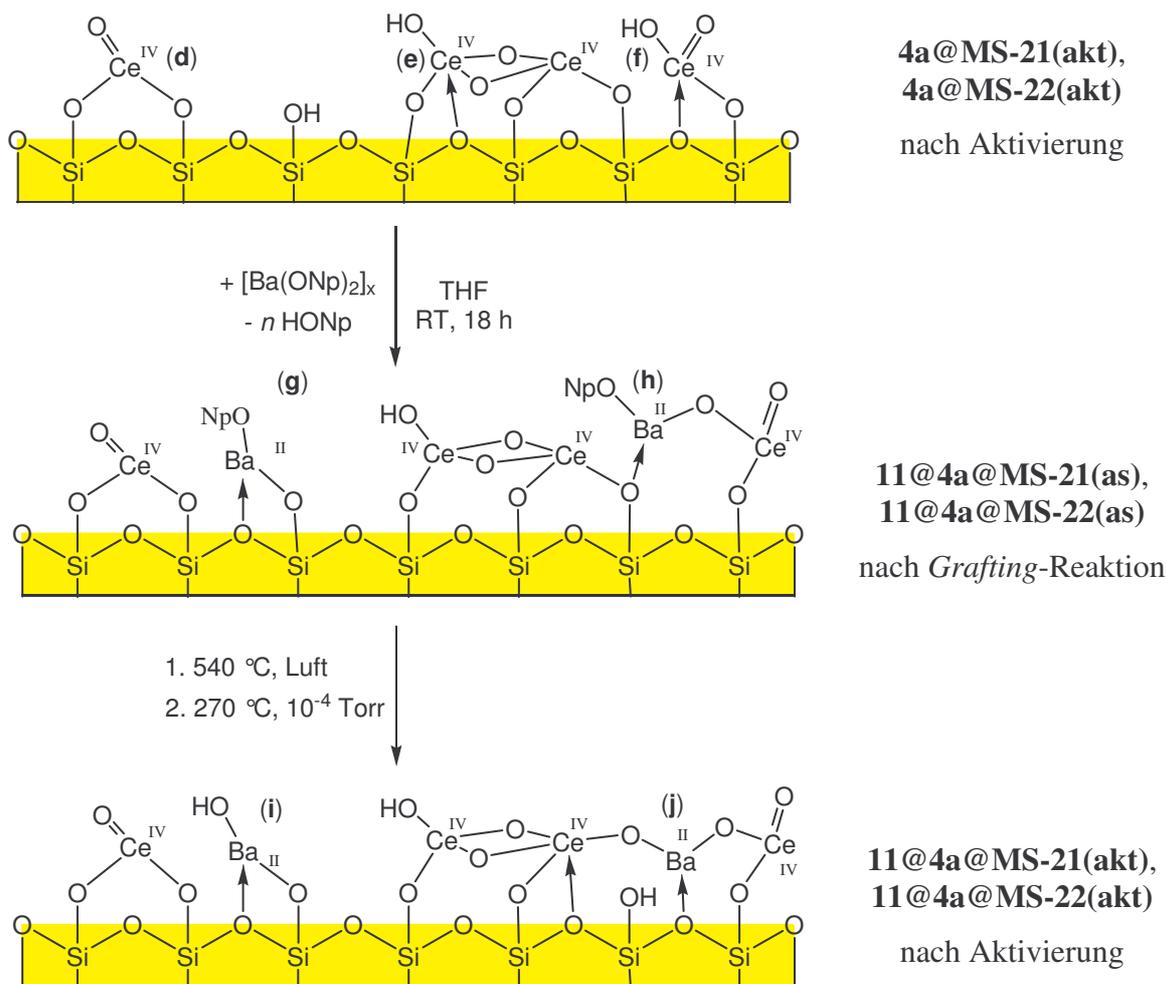
^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Für die Cer-modifizierte Hybridmaterialien wurden mittels Elementaranalyse Metallgehalte von 12.6 (**4a@MS-21(akt)**) bzw. 15.2 Gew.-% (**4a@MS-22(akt)**) bestimmt. Auf der Basis der aus der Stickstoffphysisorption resultierenden Oberflächen errechnen sich somit

Metallbelegungen von 1.10 und 0.73 Cer-Atomen pro nm² des jeweiligen Materials. Anhand der Oberflächensilylierungsexperimente der ursprünglichen Silica-Materialien wurde für das SBA-15-Material **MS-22** eine Silanolgruppenpopulation von 2.22 SiOH-Gruppen pro nm² ermittelt. Unter Berücksichtigung der aus der IR-spektroskopischen Untersuchung hervorgehenden vollständigen Reaktion aller Oberflächensilanole reagieren somit formal jeweils zwei SiOH-Funktionalitäten pro Cer-Zentrum. Dies bedeutet für **4a@MS-21(akt)**, dass sich das Cers bipodal auf der Oberfläche gebunden befindet. In analoger Weise berechnet sich für Material **4a@MS-21(akt)** ein [SiOH]/[Ce]-Verhältnis von 2.70. In Anbetracht der mittels IR-Spektroskopie beobachteten nicht vollständigen Umsetzung aller Oberflächensilanolgruppen erscheint der bipodale Bindungsmodus der Metallzentren deutlich bevorzugt. Material **4a@MS-22(akt)** besitzt zwar weniger Silanolgruppen pro nm², doch kann aufgrund der unterschiedlichen Porengröße (Oberflächenkrümmung) die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Silanolgruppen in ausreichender Nähe für eine bipodale Bindung vorhanden sind, höher angesetzt werden. Denkbar wären zudem auch größere Anteile an tripodalen Spezies, die ein hohes Silanol- zu Cer-Verhältnis erklären könnten. Für diesen Bindungsmodus müsste sich ein Teil der Silanolgruppen in nächster Nachbarschaft befinden, wie es bei „Silanolnestern“ der Fall ist. Wahrscheinlicher für das Material **4a@MS-22(akt)** ist jedoch, dass hauptsächlich eine bipodale Spezies vorliegt und die „überzähligen“ Silanole, wie im FT-IR-Spektrum erkennbar ist, nicht reagiert haben.

5.5 Immobilisierung von Barium(II)-Neopentanolat auf Cer-modifiziertem mesoporösem Silica

Die Cer-modifizierten Hybridmaterialien **4a@MS-21(akt)** und **4a@MS-22(akt)** wurden in einem zweiten Bearbeitungsschritt einer weiteren Oberflächenreaktion unterzogen. Hierzu wurde das Barium(II)-Alkoxid [Ba(ONp)₂]_x (**11**) mit den MOH-Funktionalitäten (M = Si, Ce) der modifizierten Oberflächen zur Reaktion gebracht^[57]. Mögliche Oberflächenspezies sind in Schema E 10 veranschaulicht.



Schema E 10: Schematische Darstellung des Aufbaus der zweiten Metallschicht Ba@Ce@PMS. Mögliche Oberflächenspezies sind mit (g), (h), (i) und (j) gekennzeichnet.

Entsprechend der in Schema E 10 gezeigten Strukturmodelle (g) und (h) kann prinzipiell von einer Reaktion mit allen verfügbarer OH-Funktionalitäten ausgegangen werden. Reagiert [Ba(ONp)₂]_x mit einer im Verlauf des Aktivierungsprozesses gebildeten Oberflächensilanolgruppe, so „füllt“ es eventuell vorhandene „leere Plätze“ der ersten Monolage auf (g). Zusätzliche Reaktionen mit den OH-Gruppen benachbarter Cer-Fragmente sind denkbar. Wird „monomeres“ Ba(ONp)₂ über eine CeOH-Einheit immobilisiert, so entsteht Oberflächenspezies (h). Wiederum kommt es zu Donorwechselwirkungen zur Stabilisierung der unterkoordinierten großen Metallzentren in Analogie zu den in Schema E 9 angeführten Cer-Oberflächenspezies (c). Die Immobilisierungsreaktion verläuft erneut unter Abspaltung von Neopentanol. Durch die Kalzinierung und anschließende Aktivierung der

modifizierten Materialien wird eine oxidische Oberfläche mit immobilisierten Cer- und Barium-Zentren (z. B. (i), (j)) generiert.

Die IR-Spektren zeigen die nahezu vollständige Reaktion der Oberflächen-OH-Spezies beider Materialien (**11@4a@MS-21(as)**: Abbildung E 5, **11@4a@MS-22(as)**: Abbildung E 6). Die nach den Immobilisierungsreaktionen nur noch schwach ausgeprägte Bande im Bereich typischer SiOH- und MOH-Fragmente kann einem sehr kleinen Teil nicht zugänglicher Oberflächenhydroxyfunktionalitäten zugeordnet werden; diese reagieren unter den generellen Bedingungen (RT) mit einem Überschuss an Barium(II)-Prekursor nicht.

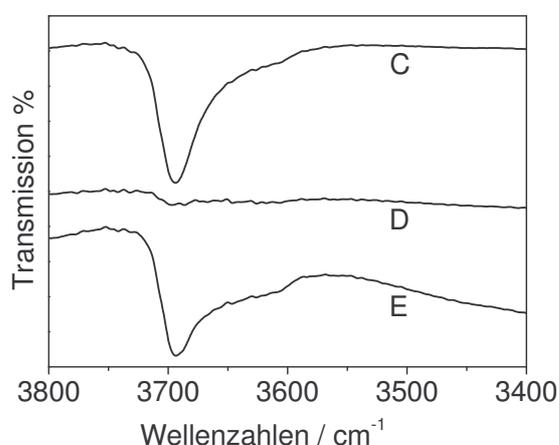


Abbildung E 5: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Materialien **4a@MS-21(as)** (C), **11@4a@MS-21(as)** (D) und **11@4a@MS-21(akt)** (E).

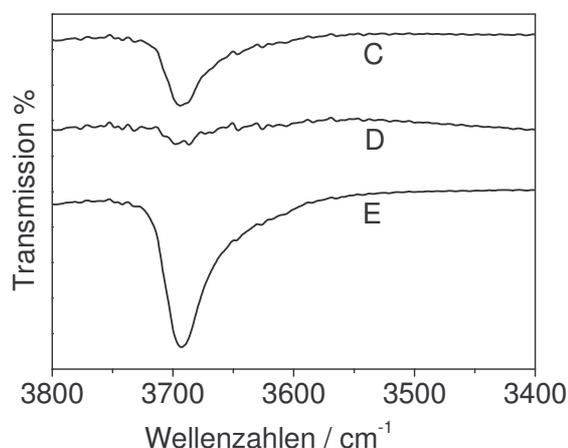


Abbildung E 6: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Materialien **4a@MS-22(as)** (C), **11@4a@MS-22(as)** (D) und **11@4a@MS-22(akt)** (E).

Nach der Umwandlung in bimetallisch-oxidische Oberflächen (**11@4a@MS-21(akt)**, **11@4a@MS-22(akt)**) zeigen die IR-Spektren der aktivierten Hybridmaterialien erneut Schwingungsbanden, die Oberflächen-MOH-Fragmenten (M = Si, Ce, Ba) zugeordnet werden können. Bei beiden Materialien ist eine Verbreiterung der ursprünglich scharfen SiOH-Bande erkennbar, wobei diese Tendenz für das SBA-15-Material ausgeprägter auftritt als für das MCM-41-Material.

Die Stickstoffisothermen der erneut funktionalisierten Hybridmaterialien sind in Abbildung E 7 und Abbildung E 8 gezeigt. Die zweite Oberflächenmodifizierung beeinträchtigt die Porengeometrie nicht. Die mittels Stickstoffphysisorption bestimmten Porenvolumina und Porendurchmesser verändern sich tendenziell entsprechend der

Ergebnisse der ersten Immobilisierungs- und Aktivierungsprozedur. Sie bestätigen die erfolgreiche Aufbringung einer zweiten Metallschicht auf die monometallisch-modifizierte Hybridmaterialien. In Tabelle E 4 sind die Stickstoffphysisorptionsdaten beider Materialien zusammengestellt.

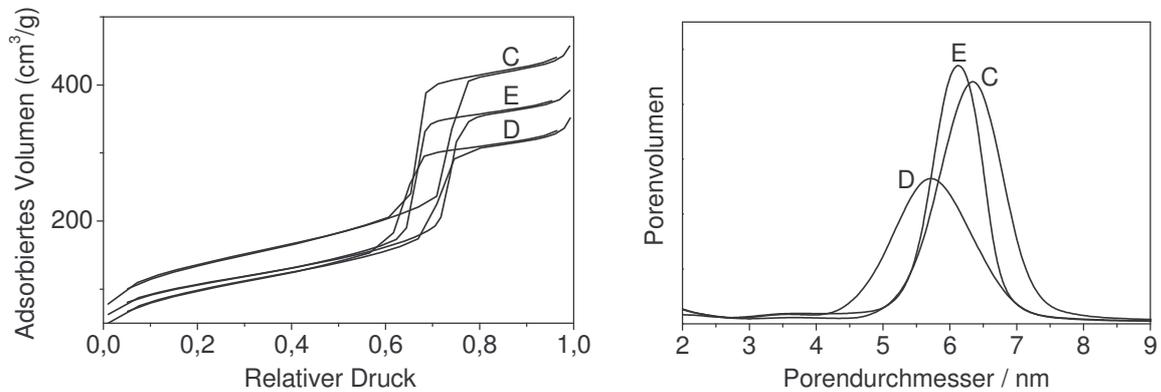


Abbildung E 7: Stickstoffphysisorptions-isothermen und Porendurchmesserverteilungen der Materialien **4a@MS-21(as)** (C), **11@4a@MS-21(as)** (D) und **11@4a@MS-21(akt)** (E).

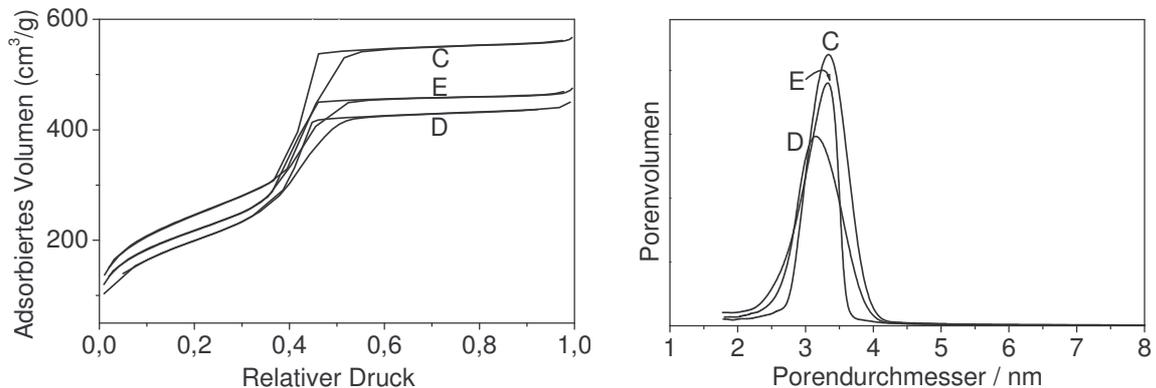


Abbildung E 8: Stickstoffphysisorptions-isothermen und Porendurchmesserverteilungen der Materialien **4a@MS-22(as)** (C), **11@4a@MS-22(as)** (D) und **11@4a@MS-22(akt)** (E).

Die aus der Stickstoffphysisorption gewonnenen Daten unterliegen verglichen mit der ersten *Grafting*-Reaktion geringeren Veränderungen. Dies ist sicherlich auch auf die geringere Menge des immobilisierten Precursors zurückzuführen. Nach der zweiten Immobilisierungsreaktion zeigen beide Hybridmaterialien weiterhin enge Porendurchmesserverteilungen (Abbildung E 7, Abbildung E 8), die sich nach der Aufbringung der zweiten Schicht zu kleineren, nach der Entfernung des Liganden wieder zu größeren Durchmessern verschieben.

Tabelle E 4: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der verwendeten Cer-modifizierten Silica-Materialien **4a@MS-21(akt)** (SBA-15) und **4a@MS-22(akt)** (MCM-41) vor und nach der zweiten Immobilisierungsreaktion und anschließender Kalzination

Material ^{a)}	a_s ^{b)} (a_s^{micro}) ^{c)} / m^2g^{-1}	V_p ^{d)} (v_p^{micro}) ^{e)} / cm^3g^{-1}	d_p ^{f)} / nm
4a@MS-21(akt)	490 (90)	0.67 (0.04)	6.3
11@4a@MS-21(as)	360 (20)	0.53 (0)	5.6
11@4a@MS-21(akt)	380 (80)	0.56 (0.03)	6.1
4a@MS-22(akt)	900 (60)	0.85 (0.01)	3.4
11@4a@MS-22(as)	740 (0)	0.69 (0)	3.3
11@4a@MS-22(akt)	790 (40)	0.71 (0.01)	3.2

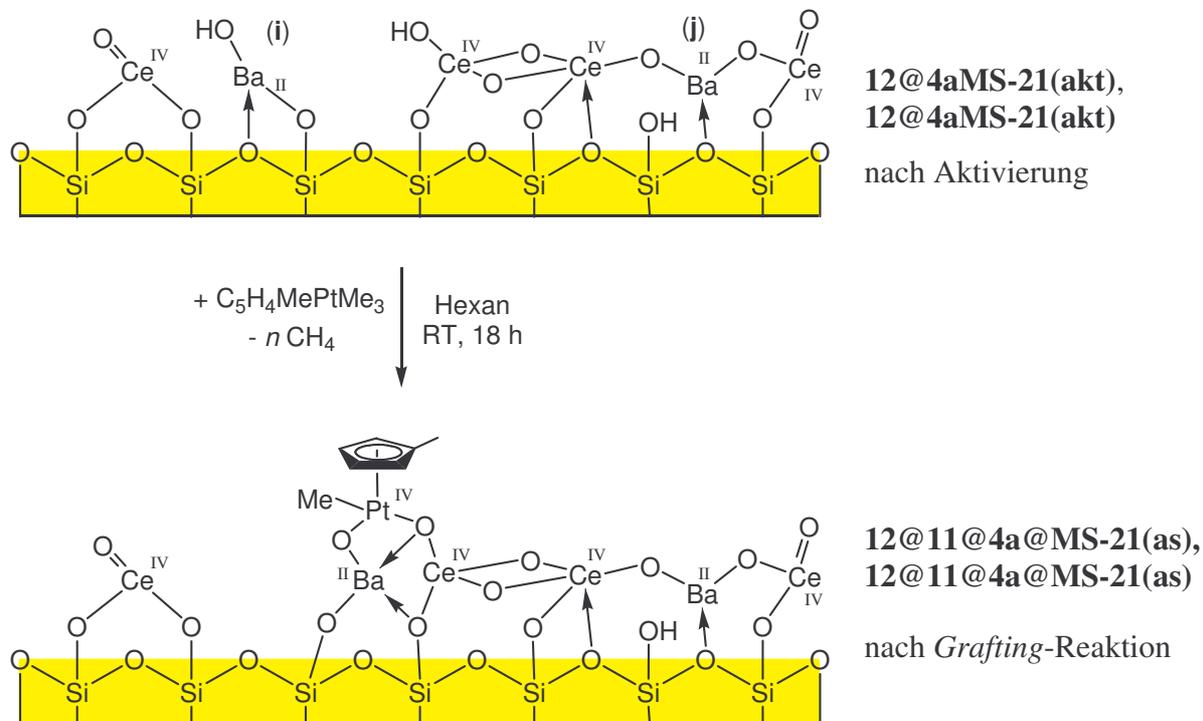
^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Die elementaranalytische Bestimmung der Metallgehalte beider Materialien liefert Bariumanteile von 2.9 (**11@4a@MS-21(akt)**) bzw. 4.6 Gew.-% (**11@4a@MS-22(akt)**). Unter Berücksichtigung der BET-Oberflächen resultieren somit durchschnittliche Beladungen von jeweils einem Bariummetallzentrum pro 3 (**11@4a@MS-21(akt)**) bzw. 4 nm^2 (**11@4a@MS-22(akt)**) der Silica-Materialien. In Summe befinden sich auf 10 nm^2 der jeweiligen Materialien theoretisch nun 11 Cer- und 3 Bariumatome (**11@4a@MS-21(akt)**) bzw. 7.3 Cer- und 2.5 Bariumatome (**11@4a@MS-22(akt)**).

5.6 Immobilisierung von Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin(IV) auf Barium/Cer-modifiziertem mesoporösem Silica

Die bimetallisch modifizierten Hybridmaterialien wurden in einem letzten Schritt mit Hilfe der kommerziell erhältlichen Platin(IV)-Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{PtMe}_3$ (**12**) derivatisiert. Unter Eliminierung von Methan ist durch die Umsetzung der Platin(IV)-Verbindung mit den MOH-Funktionalitäten der Oberfläche (M = Si, Ce, Ba) die Bildung unterschiedlicher Platin-Oberflächenspezies denkbar. Modellhaft soll dies durch das in Schema E 11 angeführte

Strukturmotiv (**k**) symbolisiert werden. Auf eine Aktivierung der Materialien wurde hinsichtlich der weiteren Verwendung (\rightarrow Hydrierung mit anschließendem Katalysetest) verzichtet.



Schema E 11: Schematische Darstellung der Synthese und Aktivierung der dritten Metallschicht Pt@Ba@Ce@pMS. Eine der möglichen Oberflächenspezies ist mit (**j**) gekennzeichnet.

Um den angestrebten Platingehalt von etwa 1 Gew.-% zu realisieren (siehe Einleitung zu Kapitel 5), wurde der Metallprecursor nur in den erforderlichen Mengenverhältnissen mit den Silica-Materialien zur Reaktion gebracht. In den IR-Spektren sind daher für beide Materialien auch nach der Immobilisierungsreaktion die entsprechenden OH-Banden detektierbar (Abbildung E 9, Abbildung E 10).

Aufgrund der geringen Menge der immobilisierten Platin(IV)-Verbindung verändern sich die Daten aus der Stickstoffphysisorption nur geringfügig (Abbildung E 11 und Abbildung E 12). Beide Materialien weisen trotz der Oberflächenmodifizierungen weiterhin enge Porendurchmesserverteilungen auf.

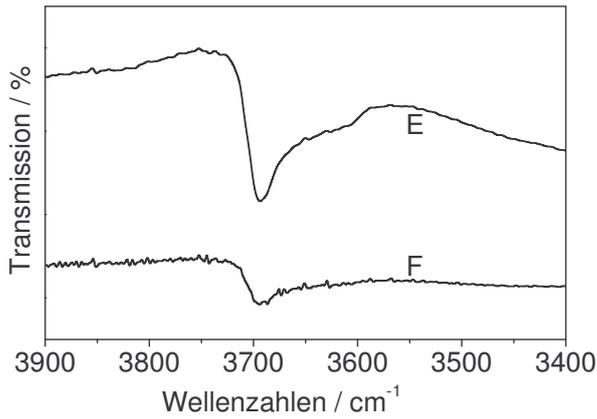


Abbildung E 9: Ausschnitt aus den FT-IR-Spektren der Materialien **11@4a@MS-21(akt)** (E) und **12@11@4a@MS-21(as)** (F).

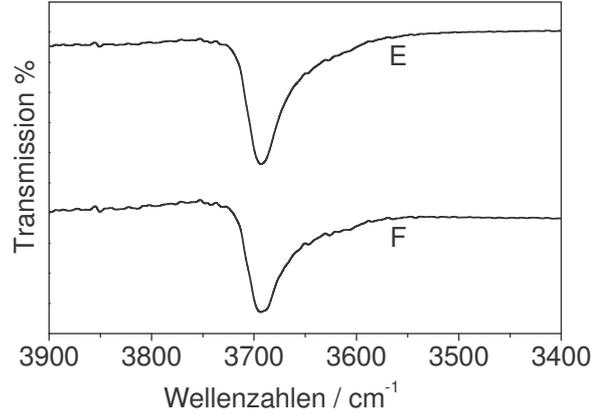


Abbildung E 10: Ausschnitt aus den FT-IR-Spektren der Materialien **11@4a@MS-22(akt)** (E) und **12@11@4a@MS-22(as)** (F).

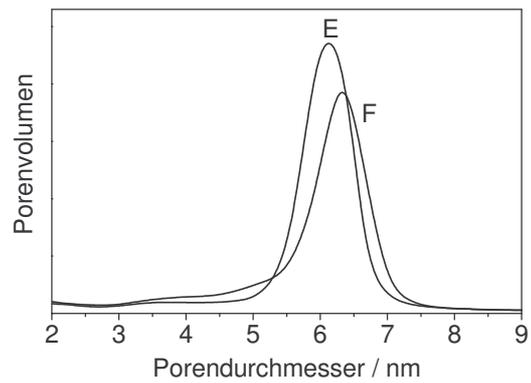
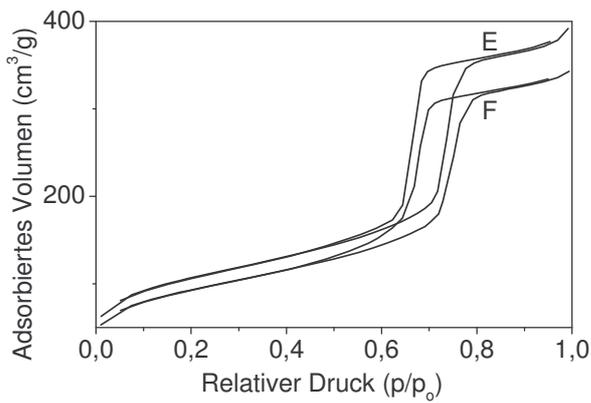


Abbildung E 11: Stickstoffphysisorptionsisothermen (links) und Porendurchmesserverteilungen (rechts) der Materialien **11@4a@MS-21(akt)** (E), **12@11@4a@MS-21(as)** (F).

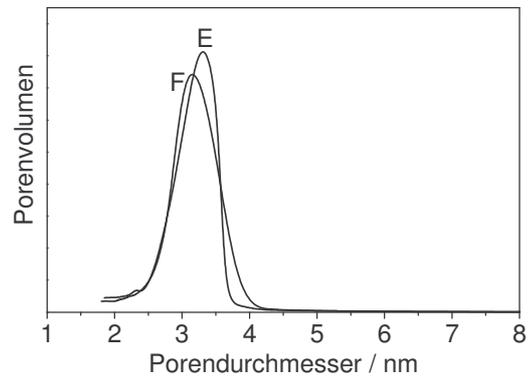
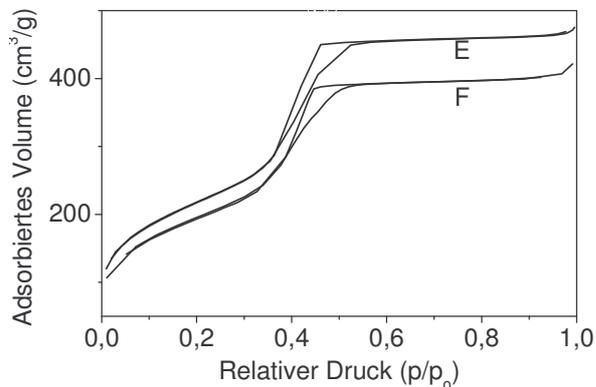


Abbildung E 12: Stickstoffphysisorptionsisothermen (links) und Porendurchmesserverteilungen (rechts) der Materialien **11@4a@MS-22(akt)** (E), **12@11@4a@MS-22(as)** (F).

Tabelle E 5: Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung der verwendeten Hybrid-Silica-Materialien **11@4a@MS-21**(SBA-15) und **11@4a@MS-22**(MCM-41) vor und nach der Immobilisierungsreaktion der dritten Lage

Material ^{a)}	a_s ^{b)} (a_s ^{micro}) ^{c)} / m^2g^{-1}	V_p ^{d)} (v_p ^{micro}) ^{e)} / cm^3g^{-1}	d_p ^{f)} / nm
11@4a@MS-21(akt)	380 (80)	0.56 (0.03)	6.1
12@11@4a@MS-21(as)	330 (50)	0.51 (0.02)	6.3
12@11aMS-22(akt)	790 (40)	0.71 (0.01)	3.2
12@11@4a@MS-22(as)	710 (25)	0.65 (0)	3.3

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot), ^{d)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot), ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesser-Verteilung.

Nach den drei aufeinanderfolgenden *Grafting*-Reaktionen weisen die trimetallisch modifizierten Silica-Materialien nahezu wieder ihre Ausgangsporendurchmesser auf (die vergrößerten Poredurchmesser ($d_p + 0.1\text{--}0.2$ nm) nach der Immobilisierung müssen als gleichbleibend innerhalb der Fehlergrenzen des BJH-Modells interpretiert werden). Dies ist zum einen als weiterer Hinweis für Monolagen bzw. für die Bildung einer kompakten Monolage zu interpretieren ^[24]. Zum anderen kann es im Verlauf der Modifizierungen zu sogenannten „*healing*“-Prozessen kommen, so dass die Oberfläche homogener vorliegt als zu Beginn der Modifizierungen ^[58]. Die XRD-Diffraktogramme der Ausgangsmaterialien und sämtlicher aktivierter Zwischenstufen sind im folgenden dargestellt (Abbildung E 13, Abbildung E 14). Die Röntgen-Pulver-Diffraktogramme zeigen, dass die Trägermaterialien ihre geordnete Struktur während und nach den *Grafting*-Reaktionen beibehalten haben. Die zunehmende Metallbeladung hat bei allen Hybridmaterialien eine Abnahme der Reflexintensitäten zur Folge. Den Röntgenpulverdiffraktogramm-Pattern der SBA-15-Hybridmaterialien kann auf Grundlage der drei Bragg'schen Indizes eine hexagonale, für SBA-15-Materialien charakteristische Porengeometrie zugeordnet werden. Ein großer Reflex für $hkl = 100$ und zwei kleinere Reflexe für $hkl = 110$ und 200 wurden sowohl im Ausgangsmaterial als auch in allen Hybridmaterialien gefunden.

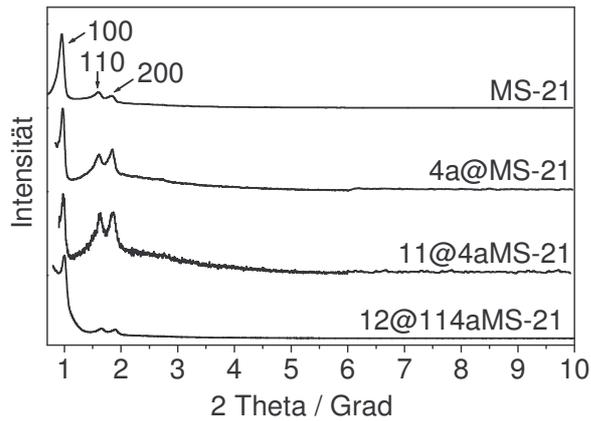


Abbildung E 13: Röntgen-Pulver-Diffraktogramme der SBA-15 Hybridmaterialien.

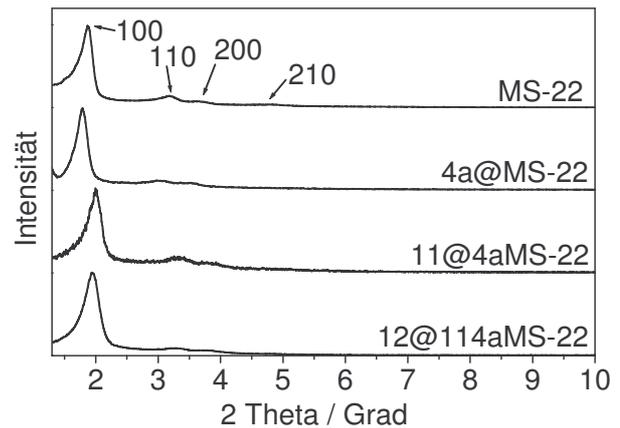


Abbildung E 14: Röntgen-Pulver-Diffraktogramme der MCM-41-Hybridmaterialien.

Auf Grundlage von vier Bragg'schen Indizes kann mit Hilfe des Röntgen-Pulver-Diffraktogramm-Pattern dem MCM-41-Hybridmaterialien die charakteristische hexagonale Anordnung der Poren zugeordnet werden. Ein großer Reflex für $hkl = 100$ und weitere kleinere Reflexe für $hkl = 110, 200, 210$ wurden sowohl im Ausgangsmaterial als auch in allen Hybridmaterialien gefunden.

Das trimetallisch modifizierte SBA-15-Hybridmaterial wurde mit Hilfe der Transmissions-Elektronen-Spektroskopie weiter untersucht. In den Aufnahmen ist die geordnete hexagonale Anordnung der Poren zu erkennen (Abbildung E 15). Auf der Oberfläche finden sich keine detektierbaren Anhäufungen von Metall-Cluster, die sich durch die hohen Metallkonzentrationen und thermischen Behandlungsschritte gebildet haben könnten. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den PXRD-Diffraktogrammen, welche bei hohen Winkeln keine für die jeweiligen Metalloxide (z. B. CeO_x , BaO_y) charakteristischen Reflexe aufweisen.

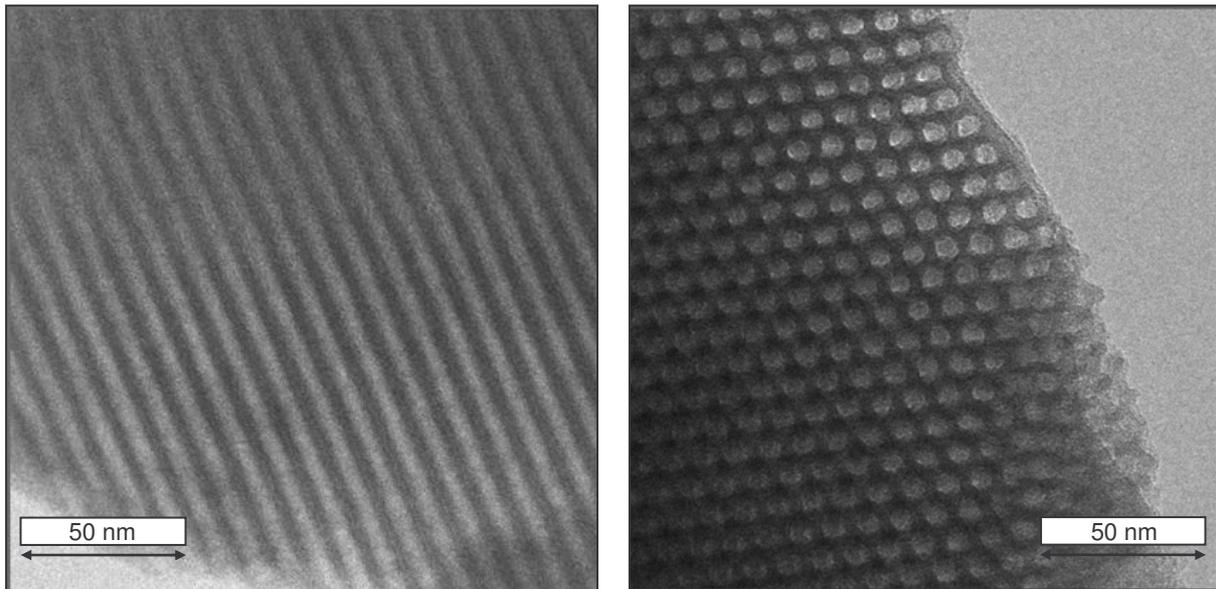


Abbildung E 15: TEM Aufnahmen von **12@11@4a@MS-21(as)**.

5.7 In situ Aktivierung des MS-21-Hybridmaterials

Das trimetallisch modifizierte SBA-15-Hybridmaterial wurde in Kooperation mit der Daimler Chrysler AG einem NO_x -Speicherkatalysator-Funktionstest unterzogen. Aktivierung und Katalysetest wurden vom Industriepartner durchgeführt. Hierzu wurde das Hybridmaterial zunächst in einer Wasserstoffatmosphäre bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt, so dass von einer vollständigen Reduktion der vier- und zweiwertigen Metallzentren auf der Oberfläche des Trägermaterials ausgegangen werden kann.

Der entsprechend der Grafting-Route synthetisierte Heterogen-Katalysator zeigte im untersuchten Temperaturbereich von 100 bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Rate: $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) die erwartete katalytische Aktivität im Abbau des NO_x -Gasstroms. Maximale Umsätze wurden bei Betriebstemperaturen von 250 bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit konventionellen NO_x -Katalysatoren. Es gilt anzumerken, dass allerdings nur ca. 50% der Umwandlungsraten herkömmlich verwendeter Katalysatoren realisiert werden konnte.

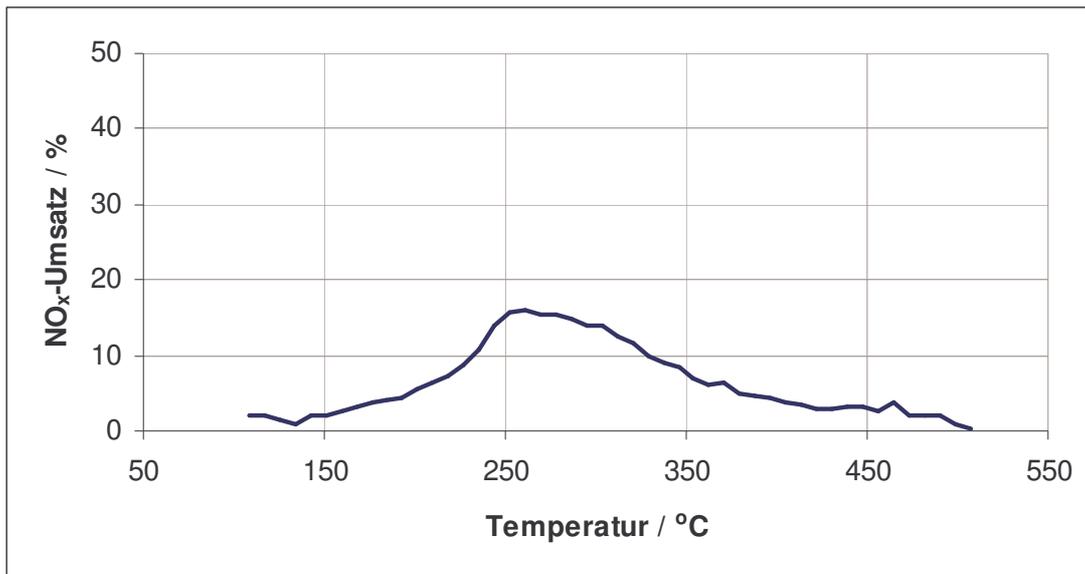


Abbildung E 16: Umsatz-Temperatur-Verlauf des NO_x-Speicherkatalysator **12@11@4a@MS-21(as)**.

Die TEM-Aufnahmen des reduzierten Materials beweisen, dass sich durch die Behandlung mit Wasserstoff bei hoher Temperatur Metall-Cluster bilden. Dies führt zu einer Verminderung der katalytisch aktiven Oberfläche. Die Durchführung der Reduktion bei mildereren Temperaturen sollte daher Einfluss auf die Aktivität des Katalysatorsystems haben. Untersuchungen der Materialoberfläche vor und nach dem Einsatz in der katalytischen Reaktion und der resultierenden Partikel mittels EDX (*Energy-Dispersive X-Ray*) ergaben, dass vor der Reduktion eine gleichmäßige Verteilung von Cer und Barium und geringe Konzentrationen von Platin auf dem Trägermaterial vorlagen. Nach der Aktivierung des Hybridmaterials und der katalytischen Umsetzung bestehen die Oberfläche und die generierten Partikel hauptsächlich aus Barium- und Ceroxid. Bei herkömmlichen NO_x-Speicher/Reduktions-Katalysatoren werden die aktiven Komponenten auf „Bulk“-Metalloxide aufgebracht, welche im Verlauf der katalytischen Umsetzung als Sauerstoffpuffer fungieren können. So erscheint es möglich, dass eine Monolage an oxidischen Cer-Spezies dieser Funktion nicht vollständig gerecht wird. Die verringerten Umsatzzahlen könnten in diesem Zusammenhang durch das Aufbringen mehrerer Schichten des Ceroxid-Bausteins ausgeglichen werden. Hervorgerufen durch die Synthesebedingungen, zeigt das SBA-15-Trägermaterial zusätzlich zu seiner ausgezeichneten thermischen und hydrothermalen Stabilität eine ausgesprägte Mikroporosität. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein

Teil der aktiven Komponenten im Inneren der Mikroporen eingebaut wurde, wodurch wiederum die Aktivität des Katalysators herabgesetzt wird.

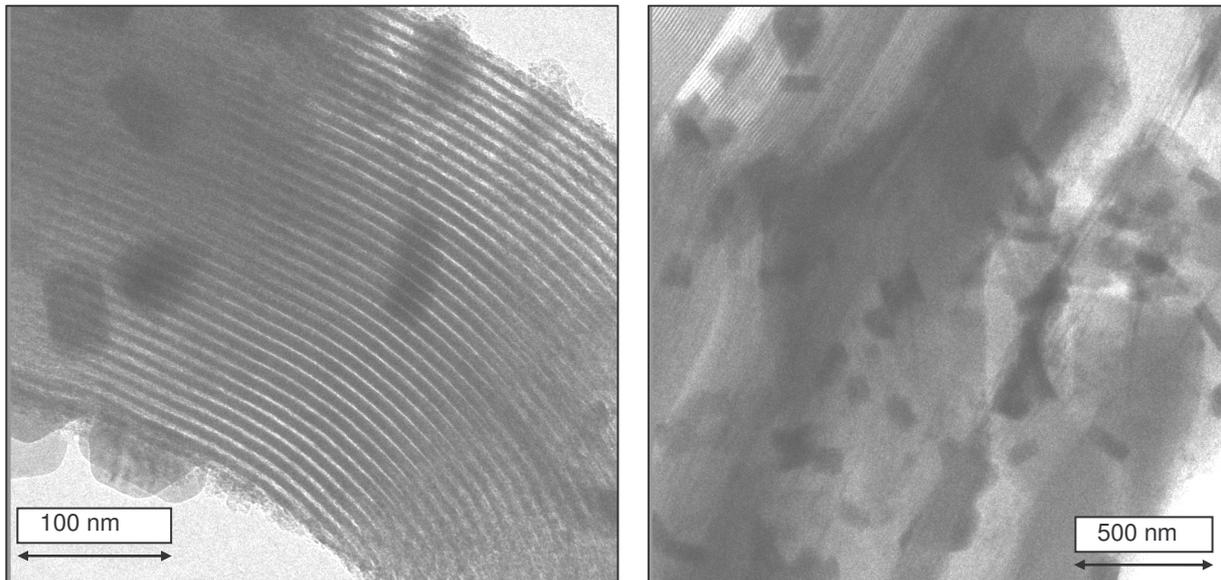


Abbildung E 17: TEM Aufnahmen des reduzierten **MS-21**-Hybridmaterials.

5.8 Abschließende Betrachtung

Das konsekutive *Graften* dreier Metallvorstufen auf mesoporösen Silica-Materialien des Typs SBA-15 und MCM-41 resultierte in den neuartigen trimetallisch modifizierten Hybridmaterialien **12@11@4a@MS-21(as)** und **12@11@4a@MS-22(as)**. Beide Trägermaterialien weisen eine hexagonale Porenanordnung auf, unterscheiden sich jedoch in ihren Porendurchmessern, Porenvolumina, BET-Oberflächen und Mikroporositäten. Die im Verlauf der Modifizierungsschritte beobachteten Trends sind für beide Materialien ähnlich. BET-Oberfläche, Porendurchmesser und Porenvolumen verringern sich bei der Auftragung der „metallorganischen“ Schicht, während die Mikroporosität der Materialien fast immer vollständig verschwindet. Werden die Oberflächen der Materialien in metalloxidische Oberflächen überführt, nehmen BET-Oberfläche, Porendurchmesser und Porenvolumen wieder zu. Die Mikroporosität tritt ebenfalls wieder auf. Die geordnete Struktur der Materialien bleibt durch die konsekutiven Oberflächenmodifizierungen erhalten. Die hohe Metallbeladung führt nur zu geringeren Reflexintensitäten im Röntgenpulverdiffraktogramm, nicht jedoch zum Verlust der Struktur. Die TEM-Aufnahmen des modifizierten **MS-21**-Hybridmaterials zeigen die intakte strukturelle Ordnung der Poren. Trotz der hohen

Metallbeladung sind auf der Oberfläche keine Metallcluster zu erkennen. Wird das Material bei hoher Temperatur reduziert (H_2 , 700 °C), so bilden sich Metallpartikel auf der Oberfläche. Das trimetallisch modifizierte Material **12@11@4a@MS-21(as)** wurde erfolgreich in der DeNO_x-Reaktion getestet.

Experimenteller Teil

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Da sowohl die Ausgangsmaterialien als auch die synthetisierten Verbindungen der Seltenerdmetalle extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, ist erfolgreiches Arbeiten nur durch den konsequenten Einsatz von Inertgas- bzw. Glovebox-Techniken möglich. Ebenso essentiell ist die chemische Reinheit der Edukte und der verwendeten Lösungsmittel, die absolut wasser- und sauerstofffrei zu halten sind.

6.1.1 Inertgastechnik

Die Synthesen der Alkohole und Reaktionen bei höheren Temperatur wurden unter Schutzgas (Standard-Schlenktechnik) durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon (Schweißargon 4.6), welches ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt wurde. Die Vakuuminlinie konnte über ein Zweiwegehahnsystem entweder mit Argon geflutet oder mittels der angeschlossenen Öldrehschieberpumpe ($p < 10^{-1}$ mbar) evakuiert werden. Zur Trocknung der Verbindungen wurde eine Hochvakuumanlage ($p \sim 10^{-5}$ mbar) verwendet.

6.1.2 Glovebox-Technik

Aufgrund der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Seltenerdmetall-Verbindungen wurden fast alle Reaktionen sowie die Vorbereitungen aller Analysenmethoden in einer Glovebox (Fa. MBraun) durchgeführt. Die Umsetzungen erfolgten in Glasgeräten, die dafür einige Stunden bei 180 °C im Trockenschrank ausgeheizt und im heißen Zustand in die Glovebox eingeschleust wurden. Für die Lagerung bzw. für die Kristallisation von Verbindungen stand ein in die Glovebox integrierter Kühlschrank (-35 °C) zur Verfügung.

6.1.3 Lösungsmittel

Als trockene Lösungsmittel wurden für die Reaktionen Tetrahydrofuran, *n*-Hexan und Toluol verwendet. Diese wurden in einer Lösungsmittelreinigungsanlage (SPS-Anlage, Fa. MBraun) über Grubbskolonnen getrocknet und unter Schutzgasbedingungen abgefüllt.

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel (Benzol-*d*₆, THF-*d*₈) wurden nach Bedarf mit den entsprechenden Methoden getrocknet und in der Glovebox in fettfreien Glasgefäßen aufbewahrt.

6.2 Charakterisierung der Verbindungen

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurde ein Bruker-BIOSPIN-AV 600 [¹H (600.13 MHz), ¹³C (150.91 MHz)] verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben. Als interner Standard wurde bei ¹H- und ¹³C-Spektren das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Für die Kernresonanzspektroskopie wurden deuterierte Lösungsmittel von der Fa. Aldrich bezogen. Für die Multiplizitäten der einzelnen Signale wurden folgende Abkürzungen eingeführt: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; sp, Septett; m, Multiplett; br, breite Signalform.

6.2.2 FT-IR-Spektroskopie

Sämtliche Spektren sind mit einem Nicolet-Impact 410 FTIR-Spektrometer aufgenommen worden. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in der Glovebox als Nujolverreibungen zwischen Cäsiumiodid-Platten präpariert. Das dafür verwendete Nujol, welches ein hochreines Paraffinöl ist, wurde vorher mehrere Tage über Molekularsieb 4 Å gerührt, abwechselnd entgast und mit Argon gesättigt und in die Glovebox transferiert. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) angegeben. Für die Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden wurden folgende Abkürzungen eingeführt: w, schwach; m, mittel; s, stark; vs, sehr stark; sh, Schulter.

6.2.3 Elementaranalyse

Die Bestimmungen der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Aluminium-, Neodym-, Cer-, Barium- und Platingehalte der Substanzen wurden zum Teil im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Barth sowie im Chemie Department der Universität Bergen von Frau Fjellanger und Herrn Tumyr durchgeführt. Dafür wurden die luftempfindlichen Substanzen in einer Glovebox in Zinn- bzw. Aluminiumschiffchen eingewogen, luftdicht verschlossen und in einer Glasschleuse dem Mikroanalytischen Labor zugestellt.

6.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Aufnahmen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma JEOL (JEOL 2010), welches über eine LaB₆-Kathode verfügt, bei einer Spannung von 120 kV durchgeführt. Die Bilder konnten mit einer gekühlten CCD-Kamera (TVIPS) aufgenommen werden und die Vergrößerungskalibrierung wurde mit Katalase-Kristallen eingestellt. Als Probenträger fungierte ein Kupfergitter (3.05 mm), welches mit einem Kohlenstofffilm bedampft wurde. Die Probenbereitung erfolgte durch Suspension der Hybridmaterialien in Ethanol (Ultraschallbad). Mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette (10 µL) wurde ein Tropfen dieser Suspension auf das Kupfergitter gebracht, an Luft getrocknet und anschließend im Mikroskop untersucht.

6.2.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden aus gesättigten Lösungen durch Abkühlen auf -35 °C im Kühlschrank der Glovebox erhalten. Die Präparation der Kristalle erfolgte in einer Glovebox mit Hilfe von perfluoriertem Polyether in Quarzkapillaren, die anschließend mit Epoxidharz-Zweikomponentenklebstoff gasdicht versiegelt wurden. In Bergen wurden die Kristalle mit Paratone-N in einer Nylon-Schleufe befestigt ((Hampton research). Durchgeführt wurden die Strukturanalysen im Strukturanalytischen Laboratorium der Technischen Universität München von Herrn Dr. E. Herdtweck und im Chemie Department der Universität Bergen von Herrn Prof. Dr. K. Törnross. Die Aufnahme des Datensatzes in München erfolgte mittels eines STOE Image-Plate-Diffraction-System

(IPDS) mit Drehanode (Nonius FR591; Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)^[1]. In Norwegen erfolgte die Aufnahme an einem BRUKER AXS SMART 2K CCD Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und SMART Software. Bearbeitung der Daten und numerische Absorptionskorrekturen wurden mit SHELXTL vorgenommen^[2-4]. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden und Differenz-Fourier-Techniken angewendet. Die Wasserstoff-Atomlagen wurden – soweit nicht gefunden – in idealer Geometrie berechnet und mit in die Rechnung der Strukturaktoren einbezogen. Anomale Dispersion und Atomfaktoren für Neutralatome wurden berücksichtigt^[5, 6]. Die vollständigen Angaben zu Messparametern und kristallographischen Daten finden sich in Kapitel 6.3.6. Dabei sind die R -Werte wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_0^2)^2}}$$

6.2.6 Stickstoff-Physisorptionsmessungen

Alle Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden mit Geräten des Typs ASAP 2010 und ASAP 2020 der Firma Micromeritics, welche nach der statisch-volumetrischen Dosiermethode arbeiten, durchgeführt^[7]. Für Adsorptions- und Desorptionsmessungen wurde bei 77 K der relative Druck von 10^{-2} bis 0.995 [$a_m(\text{N}_2, 77 \text{ K}) = 0.162 \text{ nm}^2$] schrittweise erhöht bzw. erniedrigt.

Die trockenen Proben wurden vor der Messung 5 Stunden bei Raumtemperatur unter Vakuum (ca. 10^{-4} mbar) entgast. Aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden die Proben in einer Glovebox eingewogen. Die Einwaage betrug zwischen 60 und 150 mg.

Die spezifische Oberfläche a_s wurde nach der BET-Methode ermittelt (Gleichung (1)). Die Verteilung der Porengröße wurde, basierend auf der BJH-Methode unter Verwendung der Kelvin-Gleichung (2), erhalten. Für die Berechnung des Porendurchmessers gilt Gleichung (3).

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)p}{n_m^a C p^0} \quad (1)$$

$$r_k = 2\sigma^{lg} \nu^l / RT \ln(p^0 / p) \quad (2)$$

$$d_p = 2(r_k + t_{ads}) \quad (3)$$

mit:

n	=	Menge des adsorbierten Stickstoffs bei dem relativen Druck p/p^0
n_a^m	=	Kapazität der Monoschicht, $C =$ Konstante.
r_K	=	Kelvinradius für zylindrische Poren
σ^{lg}	=	Oberflächenspannung des Kondensats
ν^l	=	Molares Volumen des Kondensats
R	=	Allgemeine Gaskonstante
d_p	=	Porendurchmesser
t_{ads}	=	Korrekturterm für Mehrschichtbelegung ^[8]

Alle in dieser Arbeit aufgeführten Werte für das Porenvolumen als auch den Porendurchmesser wurden aus dem Desorptionsast der Messung bestimmt (1.5–30.0 nm).

6.2.7 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einem Philips X`pert Pro Gerät erstellt (step/scan-Modus: Schrittweite: 0.00856, Aufnahmedauer: 54.6 sec/Schritt, Bereich: 20 von 0.5–10 °, monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit $\lambda = 0.15418 \text{ \AA}$). Die Spektren wurden in ASCII-Datensätze umgewandelt und mit MS Excel 03 bearbeitet.

6.2.8 Reagenzien

Name der Verbindung	Firma	Bestell-Nr.	Verwendung
Kaliumbistrimethylsilylamid 95 %	Aldrich	324671	Sublimiert
1,1,3,3-Tetramethylsilylamid	Aldrich	139246	wie erhalten
<i>tert.</i> butyl-Lithium 1.7 M in Pentane	Aldrich	186198	wie erhalten
Butyl-Lithium	Fluka	20160	wie erhalten
Pivaldehyd 97%	Aldrich	80869	destilliert
Diethylcarbonat 99%	Aldrich	D91551	destilliert
Methylmagnesiumiodid 3.0 M in Et ₂ O	Aldrich	254363	wie erhalten
Methoxyessigsäuremethylester	Merck	818404	destilliert
3-Methylpropionsäuremethylester	Aldrich	407429	destilliert
N,N-Dimethylhexadecylamin 95%	Fluka	40460	wie erhalten
1,12-Dibromdodecan	Aldrich	174866	wie erhalten
N,N-Dimethyloctadecylamin 89%	Acros	408432	wie erhalten
1,12Docosyldimethylamin 98%	Aldrich	D16401	wie erhalten
Tetramethylammoniumhydroxid 25 Gew% in Wasser	Aldrich	331635	wie erhalten
N-3-(Brompropyl)trimethylammoniumbromid	Aldrich	347604	wie erhalten
Cetyltrimethylammoniumbromid	Aldrich	855820	wie erhalten
PEO ₂₀ PPE ₇₀ PEO ₂₀	Aldrich	435465	wie erhalten
fumed silica	Gabe der Degussa AG		wie erhalten
TEOS (Tetraethylorthosilikat)	Aldrich	86578	wie erhalten
Butanol 98%	Fluka	19430	wie erhalten
Isopropanol 99.8%	Aldrich	34863	destilliert
Cerchlorid 99.9	STREM	935862	wie erhalten
Lanthanchlorid	STREM	935708	aktiviert
Barium Metall	STREM	560075	wie erhalten
AlMe ₃	Aldrich	257222	wie erhalten
[Nd(O ^{<i>i</i>} Pr)] _x	STREM	936012	wie erhalten
(C ₅ H ₄ Me)PtMe ₃	STREM	781350	wie erhalten

6.3 Arbeitsvorschriften

6.3.1 Synthesevorschriften für Liganden-Vorstufen

Bis(tert.-butyl)methanol HOCH^tBu₂ (L1)

Die Reaktion wurde nach einer leicht modifizierten Synthesevorschrift durchgeführt. In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 30 mL *t*BuLi-Lösung (1.7 M in *n*-Pentan, 51.0 mmol) auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 5.42 mL Pivaldehyd (50.0 mmol, gelöst in 10 mL *n*-Hexan) innerhalb von 30 min zugetropft und die Mischung wird für 1.5 h bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend langsam auf Eis gegossen. Nachdem alles Eis aufgetaut ist, wird die organische Phase abgetrennt und dreimal mit je 50 mL Eiswasser gewaschen. Die wässrige Phasen werden vereinigt und mit Diethylether (2 x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Sublimation des Feststoffs bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ liefert analysenreines H-Ditox als farblose Kristalle (4.43 g, 30.7 mmol, 61%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ [ppm] = 3.00 (s, 1 H, OH), 1.52 (s, 1 H, CH), 1.02 (s, 18 H, CH₃).

Elementaranalyse für CH(C(CH₃)₃)₂OH (C₉H₂₀O, M = 144.26 g/mol) ber. C: 74.93%, H: 13.97%; gef. C: 74.67%, H: 13.80%.

Tris(tert.-butyl)methanol HOC^tBu₃ (L2)

Die Synthese von **L2** erfolgte nach leicht modifizierter Literaturvorschrift^[9, 10]. In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 50 mL *t*BuLi-Lösung (1.7 M in *n*-Pentan, 85.0 mmol) auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt. Dazu wird unter kräftigem Rühren 3.60 mL frisch destilliertes Diethylcarbonat (28.0 mmol, gelöst in 40 mL *n*-Hexan) innerhalb von 30 min zugetropft und die Mischung wird für 1.5 h bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend langsam auf Eis gegossen. Nachdem alles Eis aufgetaut ist, wird die organische Phase abgetrennt und dreimal mit je 50 mL Eiswasser gewaschen. Die wässrige Phasen werden vereinigt und mit Diethylether (2 x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO_4

getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Sublimation des Feststoffs bei $80\text{ °C}/10^{-2}\text{ mbar}$ liefert H-Tritox als analysenreine farblose Kristalle (4.29 g, 21.4 mmol, 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 1.28 (s, 27 H, CH_3).

Elementaranalyse für $\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3\text{OH}$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$, $M = 200.4\text{ g/mol}$) ber. C: 77.93%, H: 14.09%; gef. C: 78.19%, H: 13.91%.

1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanol $\text{HO}(\text{CMe}_2\text{CH}_2)\text{OMe}$ (**L3**)

Zu 2.50 mol Methylmagnesiumiodid in 400 mL Diethylether werden bei 0 °C 99 mL (1.00 mol) Methoxyessigsäuremethylester in 200 mL Diethylether innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 15 h Rühren wird der Ansatz auf 250 g Eis gegossen. Danach wird soviel gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung zugegeben, bis sich gerade alles löst. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt und die wässrige Phase wird wiederholt mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit 150 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Eiswasser gewaschen. Danach wird die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Fraktionierende Destillation bei $62\text{-}63\text{ °C}/100\text{-}107\text{ Torr}$ ergibt 8.37 g (79.9 mmol, 8.0%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 3.2 (s, 3 H, OCH_3), 2.90 (s, 2 H, CH_2), 1.12 (s, 6 H, CH_3).

Elementaranalyse für $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$, $M = 104.1\text{ g/mol}$) ber. C: 57.66%, H: 11.61%; gef. C: 57.80%, H: 11.53%.

4-Methoxy-2-Methyl-2-butanol $\text{HO}(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OMe}$ (**L4**)

Zu 2.50 mol Methylmagnesiumiodid in 400 mL Diethylether werden bei 0 °C 119 mL (1.00 mol) 3-Methyl-propionsäuremethylester in 200 mL Diethylether innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 15 h Rühren wird der Ansatz auf 250 g Eis gegossen. Danach wird soviel gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung zugegeben, bis sich gerade alles löst. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt und die wässrige Phase wird wiederholt mit Diethylether extrahiert. Die organische Phasen werden vereinigt und mit 150 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Eiswasser gewaschen. Danach wird

die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Fraktionierende Destillation bei 68-75 °C/100-107 Torr ergibt 23.34 g (19.80%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 3.52 (s, 2 H, OCH_2), 3.22 (s, 3 H, OCH_3), 3.19 (s, 1 H, OH), 1.65 (s, 2 H, CH_2), 1.17 (s, 6 H, CH_3).

Elementaranalyse für $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, $M = 118.17$ g/mol) ber. C: 60.98%, H: 11.94%; gef. C: 61.08%, H: 11.67%.

6.3.2 Synthesevorschriften für metallorganische Komplexe

Cer(III)-chlorid CeCl_3

Es werden 15 g des hygroskopischen $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (0.0403 mol) eingewogen. Dazu werden in einem offenen Becherglas 200 mL dest. Wasser (0.011 mol) und 19.38 g NH_4Cl (0.362 mol) gegeben und bei 90 °C für 4 Tage gerührt. Nachdem das Wasser verdampft ist, bleibt ein leicht grünlicher, karamellartiger, nicht ganz trockener Feststoff zurück. Der Feststoff wird im Röhrenofen 4 Stunden erhitzt, wobei das wasserhaltige Ammoniumchlorid vom wasserfreien CeCl_3 getrennt wird.

Elementaranalyse für CeCl_3 (CeCl_3 , $M = 246.47$ g/mol) ber. C: 0.0%, H: 0.0%, N: 0.0%, Cl: 43.15%; gef. C: 0.0%, H: 0.1%, N: 0.1%, Cl: 42.98%

Tris[bis(trimethylsilyl)amido]cer(III) [$\text{Ce}(\text{btsa})_3$] (1a)

In der Glovebox werden 1.232 g CeCl_3 (5.00 mmol) in 10 mL Toluol suspendiert und 5 min gerührt. Dann werden langsam 50 mL THF zugegeben und erneut gerührt. Dazu werden 2.942 g (14.75 mmol) in THF gelöstes Kbtsa zugetropft. Die Lösung wird in einer Öfelebirne aus der Glovebox genommen und 3 Tage unter Refluxbedingungen gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird die Öfelebirne wieder in die Glovebox transferiert und der Rückstand dreimal mit n-Hexan extrahiert. Beim Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat bleibt ein gelbes Pulver zurück. Das Produkt wird durch Sublimation im Hochvakuum bei 120 °C gereinigt.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1303$ w, 1251 s, 1179 m, 1005 s, 1053 w, 931 s, 884 m, 844 s, 751 w, 686 w, 618 w.

Elementaranalyse für Ce(bt₃sa)₃ (C₁₈H₅₄CeN₃Si₆, M = 622.29 g/mol) ber. C: 34.87%, H: 8.76%, N: 6.76%; gef. C: 33.34%, H: 9.19%, N: 6.11%.

*Bis[bis(trimethylsilyl)amido]lanthan(III) [La(bt₃sa)₃] (**1b**)* ^[11]

In einer Glovebox werden bei Raumtemperatur 1.587 g (5.00 mmol) LaCl₃(THF)_{1.25} in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und mit 20 mL THF versetzt. In einem Aluminium-Schälchen werden 2.942 g (14.75 mmol) Kb₃tsa abgewogen und portionsweise unter Rühren zu der Lösung gegeben. Nach weiteren 20 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Feststoff im Vakuum (10⁻² mbar) getrocknet. Dieser Rückstand wird mehrfach (3-4 mal) mit *n*-Hexan extrahiert und abzentrifugiert. Als schwach grau gefärbter Feststoff bleibt Kaliumchlorid zurück. Die *n*-Hexan-Fractionen werden gesammelt und das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt. Das weiße Reaktionsprodukt **1b** wird pulverisiert und im Vakuum getrocknet (10⁻² mbar) und anschließend durch Sublimation im Hochvakuum bei 115 °C gereinigt. Es werden 2.85 g (4.60 mmol, 91.9%) von **1b** erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ [ppm] = 3.75 (b s, 8 H, OCH₂(thf)), 1.25 (b s, 8 H, CH₂(thf)), 0.09 (s, 36 H, SiCH₃).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1307 w, 1246 m, 1007 s, 933 w, 860 m, 829 s, 762 w, 668 w, 593 w.

Elementaranalyse für La(bt₃sa)₃ (C₁₈H₅₄LaN₃Si₆, M = 620.07 g/mol) ber. C: 34.87%, H: 8.78%, N: 6.78%; gef. C: 34.51%, H: 8.83%, N: 6.62%.

*Bis(tetrahydrofurano)-tris[bis(dimethylsilyl)amido]cer(III) [Ce(bdsa)₃](thf)₂ (**2a**)* ^[12]

In einer Glovebox werden 0.369 g (1.50 mmol) CeCl₃(THF)_{1.75} in THF suspendiert und unter Rühren mit 0.605 g (4.35 mmol) pulverförmigem Lib₃dsa zur Reaktion gebracht. Nach 18 h wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand zur Abtrennung unlöslichen Lithiumchlorids dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Mittels Kristallisation gesättigter *n*-Hexanlösungen (-35 °C) kann elementaranalytisch reines **2a** gewonnen werden. Umkristallisation kleiner Mengen liefert geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

Elementaranalyse für Ce(bdsa)₃ (C₂₀H₅₈CeN₃O₂Si₆, M = 681.35 g/mol) ber. C: 35.26%, H: 8.58%, N: 6.17%; gef. C: 34.05%, H: 8.37%, N: 5.99%.

Tris(isopropanolato)cer(III) [Ce(OCHMe₂)₃]_x (3a)

Zu 1.245 g (2.00 mmol) Ce(btsa)₃ (**1a**) in 7 mL n-Hexan werden in einer Glovebox 0.362 g (6.00 mmol) Isopropanol getropft und 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Niederschlag dreimal mit n-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt fällt als weißer Feststoff an.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1304 m, 1157 m, 1132 m, 966 m, 890 w, 824 w, 770 w, 521 w, 450 w.

Elementaranalyse für [Ce(OCH(CH₃)₂)₃]_x (C₉H₂₁CeO₃, M = 317.38 g/mol) ber. C: 34.06%, H: 6.67%; gef. C: 33.89%, H: 6.60%.

Tris(isopropanolato)lanthan(III) [La(OCHMe₂)₃]_x (3b)

In 5 mL n-Hexan werden in einer Glovebox 0.620 g (1.00 mmol) La(btsa)₃ (**1b**) gelöst und gerührt. Dazu werden 0.180 g (3.00 mmol) Isopropanol in 5 mL n-Hexan getropft und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Niederschlag in n-Hexan gelöst. In der Kälte fällt ein weißer kristalliner Feststoff aus (0.280 g, 0.89 mmol, 89.0%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2088 w, 1932 w, 1790 w, 1166 s, 1132 s, 988 m, 966 s, 888 w, 820 s, 768 w, 517 m, 446 m.

Elementaranalyse für [La{OCH(CH₃)₂}₃]_x (C₉H₂₁LaO₃, M = 316.17 g/mol) ber. C: 34.19%, H: 6.69%; gef. C: 34.63%, H: 6.79%.

Tris(2,2-Dimethyl-propanolato)cer(III) [Ce(OCH₂CMe₃)₃]₄ (4a)

In der Glovebox werden zu 5.00 g (8.04 mmol) Ce(btsa)₃ (**5**) in 50 mL n-Hexan 2.125 g (24.10 mmol) 2,2-Dimethyl-1-propanol als n-Hexan Lösung getropft und 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in n-Hexan gelöst. In der Kälte fällt ein weißer kristalliner Feststoff (2.99 g, 7.47 mmol, 93%) aus.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1304 w, 1254 w, 1178 w, 1107 s, 1062 m, 1017 m, 931 m, 896 w, 844 m, 595 m, 555 w.

Elementaranalyse für $[\text{Ce}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3]_4$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{132}\text{Ce}_4\text{O}_{12}$, $M = 1606.18$ g/mol) ber. C: 44.87%, H: 8.28%; gef. C: 44.65%, H: 8.90%.

Tris(2,2-Dimethyl-propanolato)lanthan(III) $[\text{La}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$ (**4b**)

In einer Glovebox werden 1.00 g (1.61 mmol) $\text{La}(\text{btsa})_3$ (**1b**) in 7 mL n-Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.426 g (4.84 mmol) 2,2-Dimethyl-propanol in 8 mL n-Hexan getropft und 24 h gerührt. In der Kälte fällt ein weisser kristalliner Feststoff aus (0.588 g, 1.467 mmol, 91%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1303$ w, 1254 m, 1107 s, 1059 m, 1015 m, 956 m, 929 m, 895 w, 840 m, 798 w, 783 w, 595 m, 566 m.

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_3]_4$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{132}\text{LaO}_{12}$, $M = 1601.34$ g/mol) ber. C: 45.00%, H: 8.31%; gef. C: 44.63%, H: 8.23%.

Tris{bis(tert.-butyl)methanolato}cer(III) $[\text{Ce}(\text{OCH}(\text{tBu})_2)_3]_2$ (**5a**)^[13]

In einer Glovebox werden 0.622 g (1.00 mmol) $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) in 85 mL n-Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.433 g (3.00 mmol) Bis(tert.-butyl)methanol (**L1**) in 4 mL n-Hexan getropft und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Feststoff in n-Hexan gelöst. In der Kälte fällt ein lindgrüner kristalliner Feststoff aus (0.528 g, 0.92 mmol, 92%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1240$ w, 1213 w, 1161 m, 1085 s, 1066 s, 1049 s, 1032 m, 1008 s, 988 m, 951 m, 917 m, 855 w, 765 m, 641 m, 609 m, 552 w, 518 w.

Elementaranalyse für $[\text{Ce}\{\text{OCH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3\}_2]$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{114}\text{Ce}_2\text{O}_6$, $M = 1139.736$ g/mol) ber. C: 56.91%, H: 10.08%; gef. C: 56.63%, H: 9.84%.

Tris{bis(tert.-butyl)methanolato}lanthan(III) $[\text{La}(\text{OCH}(\text{tBu})_2)_3]_2$ (**5b**)

In einer Glovebox werden 0.620 g (1.00 mmol) $\text{La}(\text{btsa})_3$ (**1b**) in 8 mL n-Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.433 g (3.00 mmol) Bis(tert.-butyl)methanol (**L1**) in 4 mL n-Hexan getropft und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum

entfernt und der Feststoff in n-Hexan gelöst. In der Kälte fällt aus der Lösung ein weißer kristalliner Feststoff aus (0.72 g, 0.41 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 3.47 (s, 4 H, CH), 2.85 (s, 2 H, CH), 1.28 (s, 72 H, CH_3), 1.06 (s, 36 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 38.38 (CH), 30.18 (CMe_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1234 w, 1210 w, 1161 m, 1077 s, 1065 s, 1046 s, 1024 m, 1011 m, 984 m, 948 m, 910 w, 851 w, 761 m, 730 w, 650 m, 639 m, 603 w, 548 w, 517 w.

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OCH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_3\}_2]$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{108}\text{La}_2\text{O}_6$, $M = 1137.28$ g/mol) ber. C: 57.03%, H: 10.10%; gef. C: 57.29%, H: 10.15%.

Tris{tris(tert.-butyl)methanolato}cer(III) [Ce(OC(^tBu)₃)₃] (6a) ^[14]

In einer Glovebox werden 0.547 g (0.88 mmol) $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) in 8 mL n-Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.529 g (2.64 mmol) Tris(tert.-butyl)methanol (**L2**) in 4 mL n-Hexan getropft und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Feststoff in n-Hexan gelöst. In der Kälte fällt ein sonnengelber kristalliner Feststoff aus (0.354 g, 0.49 mmol, 56%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1240 w, 1213 w, 1161 m, 1085 s, 1066 s, 1049 s, 1032 m, 1008 s, 988 m, 951 m, 917 m, 855 w, 765 m, 641 m, 609 m, 552 w, 518 w.

Elementaranalyse für $[\text{Ce}\{\text{OC}(\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_3\}_3]$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{81}\text{CeO}_3$, $M = 738.19$ g/mol) ber. C: 63.46%, H: 11.06%; gef. C: 63.34%, H: 10.79%.

Tris{tris(tert.-butyl)methanolato}lanthan(III) [La(OC(^tBu)₃)₃] (6b)

In einer Glovebox werden 0.620 g (1.00 mmol) $\text{La}(\text{btsa})_3$ (**1b**) in 8 mL n-Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.601 g (3.00 mmol) Tris(tert.-butyl)methanol (**L2**) in 4 mL n-Hexan getropft und 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Feststoff in n-Hexan gelöst. In der Kälte fällt aus der Lösung ein weißer kristalliner Feststoff aus (0.510 g, 0.69 mmol, 69%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 1.39 (s, 27 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 95.0 (C^tBu), 45.6 (CH_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1302 w, 1205 w, 1185 w, 1059 s, 1030 w, 933 s, 944 w, 922 w, 880 m, 827 w, 668 m.

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OC}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3\}_3]$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{81}\text{LaO}_3$, $M = 736.98$ g/mol) ber. C: 63.56%, H: 11.08%; gef. C: 63.92%, H: 11.19%.

Tris(3-methoxy-2-methyl-2-propanolato)cer(III) [Ce(OCMe₂CH₂OMe)₃]₂ (7a)

In einer Glovebox werden 0.622 g (1.00 mmol) $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) in 10 mL Toluol gelöst und gerührt. Dazu werden 0.312 g (3.00 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-propanol (**L3**) in 5 mL Toluol getropft und 72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wird drei Mal mit n-Hexan gewaschen, und in Toluol gelöst. In der Kälte fällt ein weisser Feststoff aus (0.185 g, 0.411 mmol, 41%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1275 m, 1233 w, 1175 m, 1108 s, 960 m, 842 w, 820 w.

Elementaranalyse für $[\text{Ce}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_3]_2$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Ce}_2\text{O}_{12}$, $M = 899.08$ g/mol) ber. C: 40.08%, H: 7.40%; gef. C: 40.02%, H: 7.07%.

Tris(3-methoxy-2-methyl-2-propanolato)lanthan(III) [La(OCMe₂CH₂OMe)₃]₂ (7b)

In einer Glovebox werden 0.620 g (1.00 mmol) $\text{La}(\text{btsa})_3$ (**1b**) in 10 mL Toluol gelöst und gerührt. Dazu werden 0.312 g (3.00 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-propanol (**L3**) in 5 mL Toluol getropft und 72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wird drei Mal mit n-Hexan gewaschen, und in Toluol gelöst. In der Kälte fällt aus der Lösung ein weißer Feststoff aus (0.171 g, 0.383 mmol, 38%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 2.10 (s, 3 H, CH_3), 0.89 (t, 2 H, CH_2), 0.13 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): [ppm] δ = 81.4 (CMe_2), 30.2 (CH_2), 26.4 (CH_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1303 w, 1241 m, 1175 m, 1155 m, 1081 m, 966 s, 937s, 828 m, 774 w.

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_3]_2$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{La}_2\text{O}_{12}$, $M = 896.67$ g/mol) ber. C: 40.19%, H: 7.42%; gef. C: 39.89%, H: 7.38%.

Tris(4-methoxy-2-methyl-2-butanolato)cer(III) [$\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$]₂ (**8a**)

In 10 mL Toluol werden 0.622 g (1.00 mmol) $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) in einer Glovebox gelöst und gerührt. Dazu werden 0.354 g (3.00 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-butanol (**L4**) in 5 mL Toluol getropft und 72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wird mehrmals mit n-Hexan gewaschen um nicht umgesetzten Alkohol abzutrennen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein leicht bräunlicher Feststoff (0.074 g, 0.15 mmol, 15%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1295$ w, 1237 m, 1167 m, 1085 s, 971 m, 933 w, 917 m, 883 m, 735 m, 653 m, 599 w, 560 w.

Elementaranalyse für $[\text{Ce}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_3]_2$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{Ce}_2\text{O}_{12}$, $M = 983.25$ g/mol) ber. C: 43.98%, H: 8.00%; gef. C: 43.32%, H: 7.87%.

Tris(4-methoxy-2-methyl-2-butanolato)lanthan(III) [$\text{La}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$]₂ (**8b**)

In 10 mL Toluol werden 0.620 g (1.00 mmol) $\text{La}(\text{btsa})_3$ (**1b**) in einer Glovebox gelöst und gerührt. Dazu werden 0.354 g (3.00 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-butanol (**L4**) in 5 mL Toluol getropft und 72 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das erhaltene graue Öl wird mehrmals mit n-Hexan gewaschen um nicht umgesetzten Alkohol abzutrennen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein leicht gräulicher Feststoff (0.167 g, 0.17 mmol, 17%).

¹H-NMR (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 3.56 (t, 2 H, CH_2), 3.19 (s, 3 H, CH_3), 1.67 (t, 2 H, CH_2), 1.26 (s, 6 H, CH_3), 0.52 (s, 3 H, CH_3).

¹³C-NMR (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm] = 72.0 (OCMe_2), 62.3 (CH_2COMe), 58.3 ($\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.2 (OCH_3), 30.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_3]_2$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{La}_2\text{O}_{12}$, $M = 980.82$ g/mol) ber. C: 44.08%, H: 8.02%; gef. C: 44.58%, H: 8.36%.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1295 w, 1245 w, 1206 m, 1155 m, 1115 m, 1100s, 972 s, 945 m, 887 w, 770 w, 719 s, 645 w, 602 w, 544 w.

Bis(3-methoxy-2-methyl-2-propanolato)-bis[(trimethylsilyl)amido]cer(III)
 $[Ce(OCMe_2CH_2OMe)_2(btsa)]_2$ (**9a**)

In einer Glovebox werden 0.622 g (1.00 mmol) Ce(btsa)₃ (**1a**) in 10 mL Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.312 g (3.00 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-propanol (**L3**) in 5 mL Hexan getropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das verbleibende beige Öl wird drei Mal mit n-Hexan extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittel wird ein beiger kristalliner Feststoff erhalten (0.211 g, 0.42 mmol, 42%). Wird die Reaktion in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, wird das gleiche Produkt erhalten.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1248 m, 1175 m, 1151 w, 1100 w, 1018 w, 968 w, 929 s, 883 w, 840 s.

Elementaranalyse für $[Ce\{OC(CH_3)_2CH_2OCH_3\}_2(btsa)]_2$ (C₃₂H₈₀Ce₂N₂O₈Si₄, M = 1013.58 g/mol) ber. C: 37.92%, H: 7.96%, N:2.76%; gef. C: 36.92%, H: 7.48%, 2.77%.

Bis(3-methoxy-2-methyl-2-propanolato)-bis[(trimethylsilyl)amido]lanthan(III)
 $[La(OCMe_2CH_2OMe)_2(btsa)]_2$ (**9b**)

In einer Glovebox werden 0.622 g (1.00 mmol) Ce(btsa)₃ (**1a**) in 10 mL Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.312 g (3.00 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-propanol (**L3**) in 5 mL Hexan getropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das verbleibende beige Öl wird drei Mal mit n-Hexan extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittel wird ein weisser kristalliner Feststoff erhalten (0.171 g, 0.383 mmol, 38%). Wird die Reaktion in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, wird das gleiche Produkt erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ [ppm] = 2.10 (s, 6 H, CH₃), 0.88 (t, 4H, CH₂), 0.13 (s, 12 H, CH₃), 0.09 (s, 18 H, SiCH₃).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1303 m, 1244 m, 1171 m, 1151 m, 1116 w, 1085 s, 1018 w, 968 m, 937 m, 886 w, 828 m, 773 w, 727 s.

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_2(\text{btsa})]_2$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{La}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_4$, $M = 1011.16$ g/mol) ber. C: 38.01%, H: 7.97%, N: 2.77%; gef. C: 37.64%, H: 7.48%, N: 2.72.

Tris(4-methoxy-2-methyl-2-butanolato)-bis[(trimethylsilyl)amido]cer(III)
 $[\text{Ce}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2(\text{btsa})]_2$ (**10a**)

In einer Glovebox Hexan werden 0.778 g (1.25 mmol) $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) in 10 mL Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.443 g (4.50 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-butanol (**L4**) in 5 mL Hexan getropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Niederschlag wird in n-Hexan aufgenommen. In der Kälte fallen weiße Kristalle aus (0.106 g, 0.19 mmol, 19%), die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Wird die Reaktion in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, wird das gleiche Produkt erhalten.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1287$ m, 1240 m, 1202 m, 1145 m, 1108 m, 1088 m, 1042 m, 1017 m, 992 s, 968 m, 929 w, 894 m, 871 m, 828 s, 750 w, 735 w, 664 w, 599 w, 559 w, 502 w.

Elementaranalyse für $[\text{Ce}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_2(\text{btsa})]_2$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{88}\text{Ce}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_4$, $M = 1069.68$ g/mol) ber. C: 40.42%, H: 8.29%, N: 2.62%; gef. C: 40.21%, H: 8.19%, N: 2.34%.

Bis(4-methoxy-2-methyl-2-butanolato)-bis[(trimethylsilyl)amido]lanthan(III)
 $[\text{La}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2(\text{btsa})]_2$ (**10b**)

In einer Glovebox werden 0.778 g (1.25 mmol) $\text{Ce}(\text{btsa})_3$ (**1a**) in 10 mL Hexan gelöst und gerührt. Dazu werden 0.443 g (4.50 mmol) 1-Methoxy-2-Methyl-2-butanol (**L4**) in 5 mL Hexan getropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Niederschlag wird in n-Hexan aufgenommen. In der Kälte fallen weiße Kristalle aus (0.150 g, 0.28 mmol, 28%). Wird die Reaktion in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, wird das gleiche Produkt erhalten.

Elementaranalyse für $[\text{La}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}_2(\text{btsa})]_2$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{88}\text{La}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_4$, $M = 1067.26$ g/mol) ber. C: 40.51%, H: 8.31%, N: 2.62%; gef. C: 40.58%, H: 8.36%, N: 2.62%.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25 °C): [ppm] δ = 3.62 (t, 4 H, OCH₂), 3.22 (s, 6 H, OCH₃), 1.36 (s, 12 H, CH₃), 0.17 (t, 4 H, CH₂), 0.09 (s, 18 H, SiCH₃).

Di(2,2-Dimethyl-propanoxy)Barium(III) (11)

In einer Glovebox werden zu 1.37 g (10.00 mmol) Bariumgranulat in 80 mL THF 1.76 g (20.00 mmol) Neopenatol in 10 mL THF zugetropft und 30 min gerührt. Nach dem Transfer des Ansatzes aus der Glovebox an die Schlenkline wird für 15 min NH₃-Gas durch den Reaktionsansatz geleitet. Die Lösung wird weitere 18 h gerührt. Nicht umgesetztes Bariummetall wird unter Inertgas abfiltriert. Überschüssiger Ammoniak und Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in n-Hexan extrahiert. Es resultiert ein weisser Feststoff (2.52 g, 8.08 mmol, 80.8%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ [ppm] = 3.87 (s, 4 H, CH₂), 1.36 (s, 18 H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ [ppm] = 3.40 (s, 4 H, CH₂), 0.97 (s, 18 H, CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ [ppm] = 77.8 (CMe₃), 35.0 (CH₂), 28.2 (CH₃).

Elementaranalyse für [Ba{OCH₂C(CH₃)₃}₂]_x (C₁₀H₂₂BaO₂, M = 311.62 g/mol) ber. C: 38.54%, H: 7.12%; gef. C: 38.71%, H: 7.26%.

6.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung von NMR-Experimenten zur Modellierung möglicher Oberflächenreaktionen

In einer Glovebox wird homoleptisches Lanthan(III)-Alkoxid in 0.4 mL C₆D₆ gelöst. Bei Raumtemperatur werden 1.0 bzw. 2.0 Äquivalente HOSi(O^tBu)₃, gelöst in 0.2 mL C₆D₆, langsam zugegeben. Die klare Reaktionsmischung wird nach 10 min NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung **4b-S**, **5b-S** und **6b-S** wurden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift und den in Tabelle G 1 angegebenen Konzentrationen hergestellt.

Tabelle G 1: Eingesetzte Konzentrationen zur Synthese von **4b-S**, **5b-S** und **6b-S** und ¹H-NMR-spektroskopische Daten.

[HOSi(^t Bu) ₃] / mg (mmol)	[La(OR) ₃] _x	[La(OR) ₃] _x / mg (mmol)	Bezeich- nung	¹ H-NMR (400 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C): δ [ppm]
3.3 (0.0125)	4b	10.0 (0.025)	4b-S	3.46 (s, 6 H, OCH ₂) 1.56 (s, 18 H, μ-CH ₃) 1.51 (s, 36 H, CH ₃) 0.99 (s, 27 H, CH ₂ CCH ₃) 3.55 (s, 2 H, OCH)
5.3 (0.02)	5b	11.3 (0.02)	5b-S	1.58 (s, 9 H, μ-CH ₃) 1.56 (s, 18 H, CH ₃) 1.25 (s, 36 H, CCH ₃) 1.55 (s, 9 H, μ-CH ₃)
5.3 (0.02)	6b	12.4 (0.02)	6b-S	1.52 (s, 18 H, CH ₃) 1.22 (s, 54 H, CCH ₃)

6.3.4 Synthesevorschriften für Tenside und mesoporöse Materialien

(N,N,N,N,N-Tetramethyldihexadecyl)dodecamethyldiammoniumbromid (C₁₆₋₁₂₋₁₆)

Es werden 19.40 g (70.00 mmol) Hexadecyldimethylamin und 10.94 g (30.00 mmol) Dibromdodecan in 150 mL Aceton gelöst und unter Rückfluss für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur fällt ein gelblich-weißer kristalliner Feststoff aus. Nach Umkristallisieren aus Aceton werden 19.36 g (28.17 mmol, 93.3% Ausbeute) eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten.

Elementaranalyse für C₁₆₋₁₂₋₁₆ (C₄₈H₁₀₂Br₂N₂, M = 687.16 g/mol) ber. C: 66.48%, H: 11.86%, N: 3.23%; gef. C: 66.35%, H: 12.03%, N: 3.22%.

(N,N,N,N,N-Tetramethyldioctadecyl)dodecamethyldiammoniumbromid (C₁₈₋₁₂₋₁₈)

Es werden 18.83 g (70.00 mmol) Octadecyldimethylamin und 10.94 g (30.00 mmol) Dibromdodecan in 150 mL Aceton gelöst und unter Rückfluß für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur fällt ein weißer kristalliner Feststoff aus. Nach Umkristallisieren aus Aceton werden 15.57 g (23.48 mmol, 78.3% Ausbeute) des weißen kristallinen Feststoff erhalten.

Elementaranalyse für $C_{18-12-18}$ ($C_{48}H_{98}Br_2N_2$, $M = 663.12$ g/mol) ber. C: 66.80%, H: 11.44%, N: 3.25%; gef. C: 67.00%, H: 11.50%, N: 3.33%.

(N,N,N,N,N-Tetramethyldidocosyl)dodecamethylendiammoniumbromid ($C_{22-12-22}$)

Es werden 7.30 g (20.60 mmol) Docosyldimethylamin und 3.25 g (9.90 mmol) Dodecamethylendibromid in 50 mL Nitromethan gelöst und im Wasserbad (70 °C) vier Tage gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur fällt ein brauner kristalliner Feststoff aus. Nach Waschen des Niederschlags mit n-Hexan und Umkristallisieren aus Chloroform-Essigsäure werden 5.17 g (4.99 mmol, 50.4% Ausbeute) des weißen kristallinen Feststoff erhalten.

Elementaranalyse für $C_{22-12-22}$ ($C_{60}H_{126}Br_2N_2$, $M = 1035.48$ g/mol) ber. C: 69.60%, H: 12.26%, N: 2.71%; gef. C: 68.03%, H: 12.15%, N: 2.85%.

N-(3-Trimethylammoniumpropyl)hexadecyldimethylammoniumbromid (C_{16-3-1})

Es werden 20.20 g (75.00 mmol) N-(3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid und 4.44 g (112.5 mmol) N-Hexadecyldimethylamin in einem Gemisch aus 100 mL Nitromethan und 60 mL Acetonitril gelöst und im Wasserbad (70 °C) für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C fällt ein gelblicher kristalliner Feststoff aus. Nach Umkristallisieren aus Ethanol-Essigester wird ein weißer kristalliner Feststoff erhalten (37.58 g, 70.84 mmol, 94.5% Ausbeute).

Elementaranalyse für C_{16-3-1} ($C_{24}H_{54}Br_2N_2$, $M = 530.51$ g/mol) ber. C: 54.34%, H: 10.26%, N: 5.28%; gef. C: 55.01%, H: 10.40%, N: 4.30%.

Synthese von MCM-48 Materialien MS-1 bis MS-9

Die Materialien **MS-1** bis **MS-9** wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert^[15]. In eine klare Lösung aus Tensid, Wasser und NaOH wird die Silica-Quelle unter starkem Rühren zugegeben. Nach 30 min wird die Reaktionslösung in einen mit Teflon ausgekleideten Reaktor gefüllt und für vier Tage hydrothermal (130 °C)

behandelt. Anschließend wird das durch Filtration erhaltene Material zunächst mit Wasser gewaschen und dann in Wasser resuspendiert und für 24 Stunden hydrothermal behandelt. Dieses Vorgehen wird ein weiteres Mal wiederholt. Dann wird das Material durch Filtration von der Lösung getrennt und an Luft bei 540 °C kalziniert. Die molare Zusammensetzung des Gels beträgt: 1 Si : 0.26 NaOH : 100 H₂O : 0.1 Tensid.

Tabelle G 2: Eingesetzte Konzentrationen zur Synthese von MS-1 bis MS-9.

Material	m (C ₁₆₋₁₂₋₁₆)	m (Silica)	m (NaOH)	M(H ₂ O) Synthese / Nachbehandlung
MS-1 bis MS-4d	15.13 g	13.20 g	2.20 g	378 g / 200 g
MS-5	13.20 g	13.20 g	2.20 g	378 g / 200 g
MS-6	22.71 g	13.20 g	2.20 g	378 g / 200 g
MS-7	15.13 g	45.85 g	2.20 g	378 g / 200 g
MS-8	13.20 g	45.85 g	2.20 g	378 g / 200 g
MS-9	15.13 g	13.20 g	2.20 g	378 g / 200 g

Tabelle G 3: MCM-48-Materialien MS-1 bis MS-8.

Material ^{a)}	Tensid	Silica-Quelle (m ² g ⁻¹)	Temperatur / °C	a_s ^{b)} / m ² g ⁻¹	V_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm
MS-1	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (130)	130	1300	1.20	2.5
MS-2	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (200)	130	1390	1.28	2.5
MS-3	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (300)	130	1580	1.34	2.4
MS-4 (b, c)	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (380)	130	1210	1.18	2.6
MS-4a	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (380)	95	1530	0.95	2.0
MS-4d	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (380)	130	1180	1.16	2.7
MS-5	C ₁₈₋₁₂₋₁₈	<i>fumed Silica</i> (380)	130	1310	1.42	2.9
MS-6	C ₂₂₋₁₂₋₂₂	<i>fumed Silica</i> (380)	130	430	0.27	3.8
MS-7	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	TEOS	130	1140	0.91	2.7
MS-8	C ₁₈₋₁₂₋₁₈	TEOS	130	1180	1.16	2.8
MS-9	C ₁₆₋₁₂₋₁₆	<i>fumed Silica</i> (380)	130	1250	1.17	2.5

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30.0 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Synthese von SBA-15 Materialien MS-10 bis MS-19

Die Materialien **MS-10** bis **MS-19** wurden in Anlehnung an die Literatur synthetisiert. Zu einer klaren Lösung von 10 g PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, 58 g konz. HCl und 355 g Wasser werden bei 35 °C innerhalb von fünf Minuten 21.25 g TEOS zugetropft. Gegebenenfalls wird ein zusätzliches Quell-Reagenz zugegeben. Der Ansatz wird für 20 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in einen PP-Becher gefüllt und für 24 Stunden bei entsprechender Temperatur hydrothermal behandelt. Das Material wird durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt und an Luft bei 540 °C kalziniert. Die molare Zusammensetzung des Gels beträgt: 1 Si : 5.9 HCl : 210 H₂O : 2.5 Gew.-% PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀.

Tabelle G 4: SBA-15 Materialien **MS-10** bis **MS-19** und **MS-21**.

Material ^{a)}	Temp. / °C	m (Butanol) / g	$a_s^{b)}$ ($a_s^{\text{micro}c)}$ / m ² g ⁻¹	$v_p^{d)}$ ($v_p^{\text{micro}e)}$ / cm ³ g ⁻¹	$d_p^{f)}$ / nm
MS-10	95	-	600 (80)	0.85 (0.03)	6.3
MS-11	110	-	730 (110)	1.10 (0.04)	6.2
MS-12	130	-	560 (70)	1.10 (0.03)	6.8
MS-13	150	-	410 (50)	1.00 (0.02)	7.9
MS-14	50	3.6	600 (230)	0.48 (0.1)	4.9
MS-15	70	3.6	830 (210)	0.79 (0.09)	4.9
MS-16	100	3.6	690 (90)	0.87 (0.03)	6.5
MS-17	130	3.6	680 (40)	1.44 (0.01)	7.9
MS-18	150	3.6	410 (60)	1.09 (0.02)	9.5
MS-19	95	-	810 (70)	1.06	6.1
MS-21	95	-	710 (60)	0.97 (0.02)	6.3

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot); ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30.0 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot); ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Synthese von MCM-41 Materialien MS-20 und MS-22

Die Materialien **MS-20** und **MS-22** wurden in Anlehnung an die Literatur synthetisiert. Ein Gemisch aus 4.27 g (11.71 mmol) Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und 5.51 g (10.39 mmol) C₁₆₋₃₋₁ wird in 280 mL Wasser gelöst. Dazu werden 23.65 g Me₄NOH getropft und 30 Minuten bei Umgebungstemperatur gerührt. Danach werden 27.04 g TEOS zugegeben und für 40 Minuten gerührt. Anschließend wird das Material durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und in einem teflonausgekleideten Reaktor in 350 mL Wasser resuspendiert und für sechs Tage bei 100 °C hydrothermal behandelt. Das durch Filtration erhaltene Material wird an Luft kalziniert.

Tabelle G 5: MCM-41 Materialien **MS-20** und **MS-22**.

Material ^{a)}	a_s ^{b)} (a_s^{micro}) ^{c)} / m ² g ⁻¹	v_p ^{d)} (v_p^{micro}) ^{e)} /	d_p ^{f)} / cm ³ g ⁻¹
MS-20	1260 (100)	1.45 (0.03)	3.8
MS-22	1150 (50)	1.23 (0.01)	3.4

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot); ^{d)} Kummulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30.0 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot); ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

6.3.5 Synthese der Hybridmaterialien*Generelle Vorgehensweise*

Die mesoporösen Materialien werden vor der Verwendung für die Immobilisierungsreaktionen unter Hochvakuum (10⁻⁵ mbar, 8 h, 270 °C) dehydroxyliert und anschließend in der Glovebox aufbewahrt.

In einer Glovebox werden 250 mg des dehydratisierten Trägermaterials in entsprechenden Lösungsmitteln suspendiert. Dazu wird die im gleichen Lösungsmittel gelöste metallorganische Vorstufe getropft und anschließend 24 Stunden gerührt. Danach wird

das Hybridmaterial von der Reaktionslösung abgetrennt, drei Mal mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen um nicht umgesetzten Precursor abzutrennen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Material wird als „*as-synthesized*“ (as) bezeichnet. Nach erfolgter Analytik wird das Material aus der Glovebox transportiert und an Luft bei 540 °C kalziniert. Anschließend wird das Hybridmaterial erneut aktiviert (10⁻⁵ mbar, 8 h, 270 °C), in die Glovebox transportiert und dort als aktiviertes (akt) Material gelagert.

In Tabelle G 6 bis a) *nicht bestimmt*.

Tabelle G 9 sind die eingesetzten Mengen der einzelnen Vorstufen für die Hybridmaterialien, die Daten aus der Stickstoffphysisorption und die resultierenden Metallgehalte zusammengestellt.

Tabelle G 6: Eingesetzte Precursoren, Stickstoffphysisorptionsdaten und Metallgehalte der Hybridmaterialien.

Hybridmaterial ^{a)}	Precursor / mg (mmol)	a_s ^{b)} / m ² g ⁻¹	v_p ^{c)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{d)} / nm	Metallgehalt / %
Al@MS-9(akt)	AlMe ₃ / 72.0 (1.0)	1320	0.84	1.9	10.1
Nd@MS-9(akt)	[Nd(O ⁱ Pr) ₃] _x / 401.2 (1.0)	1070	0.73	2.5, 2.1	16.0
Al@MS-19(akt)	AlMe ₃ / 72.0 (1.0)	330	0.51	6.0	6.2
Nd@MS-19(akt)	[Nd(O ⁱ Pr) ₃] _x / 401.2 (1.0)	420	0.55	6.4	19.6

a) Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; b) Spezifische BET-Oberfläche; c) Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; d) Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung.

Tabelle G 7: Eingesetzte Precursoren, Stickstoffphysisorptionsdaten und Metallgehalte der Hybridmaterialien.

Hybridmaterial ^{a)}	Eingesetzter Precursor / mg (mmol)	a_s ^{b)} (a_s ^{micro}) ^{c)} / m ² g ⁻¹	v_p ^{d)} (V_p ^{micro}) ^{e)} / cm ³ g ⁻¹	d_p ^{f)} / nm	Metall- gehalt / %
3a@MS-20(as)	[Ce(OCH(CH ₃) ₂) ₃] _x / 198.2 (0.625)	650 (0)	0.60 (0)	3.0	- ^{g)}
3a@MS-20(akt)	[Ce(OCH(CH ₃) ₂) ₃] _x / 198.2 (0.625)	660 (0)	0.58 (0)	3.5	24.1
3b@MS-20(as)	[La(OCH(CH ₃) ₂) ₃] _x	670 (0)	0.71 (0)	3.6	- ^{g)}

3b@MS-20(akt)	/ 197.6 (0.625)	760 (50)	0.82 (0.01)	3.7	26.6
4a@MS-20(as)	[Ce(OCH ₂ CMe ₃) ₃] ₄	650 (0)	0.51 (0)	2.6	- ^{g)}
4a@MS-20(akt)	/ 250.9 (0.625)	710 (50)	0.71 (0.1)	3.3	22.8
4b@MS-20(as)	[La(OCH ₂ CMe ₃) ₃] ₄	620 (0)	0.46 (0)	2.7	- ^{g)}
4b@MS-20(akt)	/ 250.2 (0.625)	630 (50)	0.56 (0.01)	3.0	21.9
5a@MS-20(as)	[Ce(OCH(^t Bu) ₂) ₃] ₂	530 (0)	0.41 (0)	2.6	- ^{g)}
5a@MS-20(akt)	/ 356.2	580 (0)	0.47 (0)	2.7	16.8
5b@MS-20(as)	[La(OCH(^t Bu) ₂) ₃] ₂	600 (0)	0.45 (0)	2.5	- ^{g)}
5b@MS-20(akt)	/ 355.4 (0.625)	690 (40)	0.67 (0.01)	3.2	19.2
6a@MS-20(as)	[Ce(OC(^t Bu) ₃) ₃]	730 (0)	0.61 (0)	2.8	- ^{g)}
6a@MS-20(akt)	/ 461.3 (0.625)	810 (50)	0.88 (0.01)	3.4	15.7
6b@MS-20(as)	[La(OC(^t Bu) ₃) ₃]	700 (0)	0.54 (0)	2.6	- ^{g)}
6b@MS-20(akt)	/ 460.6 (0.625)	870 (50)	0.68 (0.02)	3.2	16.2
7a@MS-20(as)	[Ce(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂	650 (0)	0.53 (0)	2.8	- ^{g)}
7a@MS-20(akt)	/ 281.0 (0.625)	740 (0)	0.72 (0.01)	3.4	7.2
7b@MS-20(as)	[La(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂	630 (0)	0.53 (0)	2.8	- ^{g)}
7b@MS-20(akt)	/ 280.2 (0.625)	780 (0)	0.81 (0.01)	3.4	7.3
8a@MS-20(as)	[Ce(OCMe ₂ CH ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂	780 (0)	0.75 (0)	3.3	- ^{g)}
8a@MS-20(akt)	/ 307.3 (0.625)	950 (0)	0.96 (0)	3.5	6.6
8a@MS-20(as)	[La(OCMe ₂ CH ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂	620 (0)	0.53 (0)	3.0	- ^{g)}
8b@MS-20(akt)	/ 306.5 (0.625)	820 (0)	0.85 (0)	3.5	6.1
ht7a@MS-20(as)	[Ce(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂	600 (0)	0.51 (0)	2.7	- ^{g)}
ht7a@MS-20(akt)	/ 281.0 (0.625)	700 (0)	0.57 (0)	3.3	16.6
ht8a@MS-20(as)	[Ce(OCMe ₂ CH ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₂	600 (0)	0.46 (0)	2.4	- ^{g)}
ht8a@MS-20(akt)	/ 307.3 (0.625)	900 (0)	0.92 (0)	3.0	17.9

Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} Spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} Mikroporenoberfläche (t-plot); ^{d)} Kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{e)} Porenvolumen für Porendurchmesser kleiner 1.5 nm (t-plot); ^{f)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung, ^{g)} nicht bestimmt.

Tabelle G 8: Eingesetzte Precursoren und Metallgehalte der Hybridmaterialien.

Hybridmaterial	Eingesetzter Precursor / mg (mmol)	Ce-,Ba-,Pt-Gehalt / %
4a@MS-21 (as)	[Ce(OCH ₂ CMe ₃) ₃] ₄	-/- ^{a)}
4a@MS-21 (akt)	/ 250.9 (0.625)	12.6/-/-
4a@MS-22 (as)	[Ce(OCH ₂ CMe ₃) ₃] ₄	-/- ^{a)}
4a@MS-22 (akt)	/ 250.9 (0.625)	15.2/-/-
11@4a@MS-21 (as)	[Ba(OCH ₂ CMe ₃) ₃] _x	-/- ^{a)}
11@4a@MS-21 (akt)	/ 28.2 (0.092)	10.5/2.9/-
11@4a@MS-22 (as)	[Ba(OCH ₂ CMe ₃) ₃] _x	-/- ^{a)}
11@4a@MS-22 (akt)	/ 28.2 (0.092)	12.4/4.6/-
12@11@4a@MS-21 (as)	C ₅ H ₄ MePtMe ₃ / 5.8 (0.015)	10.5/2.9/1.0
12@11@4a@MS-22 (as)	C ₅ H ₄ MePtMe ₃ / 5.8 (0.017)	12.6/4.6/1.0

^{a)} nicht bestimmt.

Tabelle G 9: Verwendete Lösungsmittel und Temperatur.

Hybridmaterial	Lösungsmittel	Temp.	Hybridmaterial	Lösungsmittel	Temp.
Al@MS-9	n-Hexan	RT	7a@MS-20	Toluol	RT
Nd@MS-9	n-Hexan	RT	7b@MS-20	Toluol	RT
Al@MS-19	n-Hexan	RT	7b@MS-20	Toluol	RT
Nd@MS-19	n-Hexan	RT	8a@MS-20	Toluol	RT
3a@MS-20	Toluol	RT	8a@MS-20	Toluol	RT
3b@MS-20	Toluol	RT	ht7a@MS-20	Toluol	80 °C
4a@MS-20	n-Hexan	RT	ht8a@MS-20	Toluol	80 °C
4b@MS-20	n-Hexan	RT	11@4a@MS-21	THF	RT
5a@MS-20	n-Hexan	RT	11@4a@MS-22	THF	RT
5b@MS-20	n-Hexan	RT	12@11@4a@MS-21	n-Hexan	RT
6a@MS-20	n-Hexan	RT	12@11@4a@MS-22	n-Hexan	RT
6b@MS-20	n-Hexan	RT			

6.3.6 Kristallographische Daten

Tabelle G 10: Kristallographische Daten und Messparameter des Komplexes $[\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_3](\text{THF})_2$ (**2a**).

Kristalldaten:	
Empirische Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_6\text{Ce}$
Formelmasse	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 14)
Dimension der Elementarzelle	$a = 13.1341(1) \text{ \AA}$ $b = 16.4132(1) \text{ \AA}$ $\beta = 91.0353(2)^\circ$ $c = 16.7444(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]	3609.05(4)
Z	4
Dichte (berechnet) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.254
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.480
F_{000}	1428
Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.30 x 1.04
Datensammlung:	
Temperatur [K]	123
Wellenlänge [\AA]	0.71073, Mo-K $_{\alpha}$
Messbereich [$^\circ$]	$1.5 \leq \Theta \leq 25.4$
Gemessene Reflexe	77837
Unabhängige Reflexe	6614
Beobachtete Reflexe [$I > 2.0 \sigma(I)$]	6171
Verfeinerung:	
Daten, verfeinerte Parameter	6614, 325
R_1, wR_2	0.0212, 0.0514
Goodness-of-fit	1.06
Shift/Error (maximal, durchschnittlich)	0.00, 0.00
Restelektronendichte ρ_{\min}, ρ_{\max} [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.82, 0.88

Tabelle G 11: Kristallographische Daten und Messparameter des Komplexes [La(OCH^tBu₂)₃]₂ (**5b**).

Kristalldaten:		
Empirische Formel	C ₂₇ H ₅₇ O ₃ La	
Formelmass	568.64	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Dimension der Elementarzelle	a = 11.4761(5) Å	α = 63.543(1)°
	b = 12.3256(5) Å	β = 70.880(1)°
	c = 12.5427(6) Å	γ = 80.185(1)°
Zellvolumen [Å ³]	1500.1(1)	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	1.259	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.446	
<i>F</i> ₀₀₀	600	
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.15 x 0.075	
Datensammlung:		
Temperatur [K]	123(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073, Mo-K _α	
Messbereich [°]	2.02 ≤ Θ ≤ 30.04	
Gemessene Reflexe	25665	
Unabhängige Reflexe	8777	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	8054	
Verfeinerung:		
Daten, verfeinerte Parameter	8777, 298	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.0178, 0.0422	
<i>Goodness-of-fit</i>	1.044	
Shift/Error (maximal, durchschnittlich)	0.002, 0.00	
Restelektronendichte ρ _{min} , ρ _{max} [e·Å ⁻³]	-0.58, 0.49	

Tabelle G 12: Kristallographische Daten und Messparameter des Komplexes [La{OCMe₂CH₂CH₂OMe₂}₂{N(SiMe₃)}]₂ (**10a**).

Kristalldaten:		
Empirische Formel	C ₃₆ H ₈₈ La ₂ N ₂ O ₈ Si ₄	
Formelmasse	1069.68	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Dimension der Elementarzelle	a = 10.3642(4) Å	α = 68.1042(6)°
	b = 10.8009(5) Å	β = 79.1895(7)°
	c = 12.8588(6) Å	γ = 88.6295(7)°
Zellvolumen [Å ³]	1310.2(1)	
Z	1	
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	1.356	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.848	
<i>F</i> ₀₀₀	554	
Kristallgröße [mm]	0.55 x 0.175 x 0.098	
Datensammlung:		
Temperatur [K]	123	
Wellenlänge [Å]	0.71073, Mo-K _α	
Messbereich [°]	2.12 ≤ Θ ≤ 26.01	
Gemessene Reflexe	16780	
Unabhängige Reflexe	5164	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	4923	
Verfeinerung:		
Daten, verfeinerte Parameter	5164, 2478	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.0188, 0.0503	
<i>Goodness-of-fit</i>	1.111	
Shift/Error (maximal, durchschnittlich)	0.003, 0.00	
Restelektronendichte ρ _{min} , ρ _{max} [e·Å ⁻³]	-0.57, 0.91	

Zusammenfassung

7 Zusammenfassung

Seit den ersten Berichten der Firma Mobil zu strukturell geordneten mesoporösen Silica-Materialien aus dem Jahre 1991 hat sich das Studium dieser neuen Stoffklasse als facettenreicher Forschungszweig der modernen Materialwissenschaft etabliert. Unterschiedliche Porentopologien sowie die in weiten Grenzen variierbaren Parameter wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser implizieren eine vielfältige Oberflächen- bzw. Intraporenchemie. Die eingeschränkte hydrothermale Stabilität dieser semikristallinen Materialien verhindert bislang ihren Einsatz in industriellen Anwendungen (vgl. etablierte Heterogen-Katalyse mit Zeolithen). Die vorliegende Dissertation befasst sich in diesem Zusammenhang mit der Synthese, hydrothermalen Stabilität und Funktionalisierung der periodisch mesoporösen Silica-Materialien MCM-41, MCM-48 und SBA-15 (MCM: Mobil Composition of Matter, SBA: Santa Barbara University). Für die Oberflächenmodifizierung wurden maßgeschneiderte metallorganische Vorstufen synthetisiert und mittels Oberflächenorganometallchemie aufgebracht.

Synthese mesoporöser Materialien mit hoher hydrothermaler Stabilität

Unterschiedliche MCM-48-Materialien wurden durch Variation von Tensid (unterschiedliche Kettenlänge der Gemini-Tenside), Temperatur und Silica-Quelle hergestellt. Die Verwendung von *fumed silica* und optimierten Reaktionsbedingungen, insbesondere die Methode der hydrothermalen Nachbehandlung, resultierten in hochwertigen MCM-48-Materialien mit Porendurchmessern von 2-3 nm (Abbildung F 1). Ihre spezifische BET-Oberfläche betrug im Durchschnitt $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und das Porenvolumen $1.2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die Materialien wurden folgenden Stabilitätstests unterworfen: a) Suspension in Wasser: 100 °C; 1, 24 und 72 Stunden; b) Suspension in Wasser: 25 °C; 1, 3 und 7 Tage; c) Wasserdampf: 700 °C; 800 °C, 10 Stunden; d) Wasser/Luft: 700 °C; 800 °C, 10 Stunden;

Desweiteren wurden SBA-15-Materialien synthetisiert (Silica-Quelle: Tetraethylorthosilikat (TEOS), Templat: $\text{PEO}_{20}\text{PPE}_{70}\text{PEO}_{20}$), bei denen der Porendurchmesser durch Variation der Temperatur während der hydrothermalen Nachbehandlung und durch Zusatz von Butanol als Quell-Reagenz in einem Bereich von 5.0 bis 8.6 nm eingestellt werden konnte (siehe Abbildung F 1). Die Materialien besaßen BET-Oberflächen von 550 bis zu $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Porenvolumina von 0.48 bis zu $1.45 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die SBA-15-Materialien erwiesen sich aufgrund

ihrer im Vergleich zu MCM-41 und MCM-48 dickeren Porenwände als extrem stabil in Wasser.

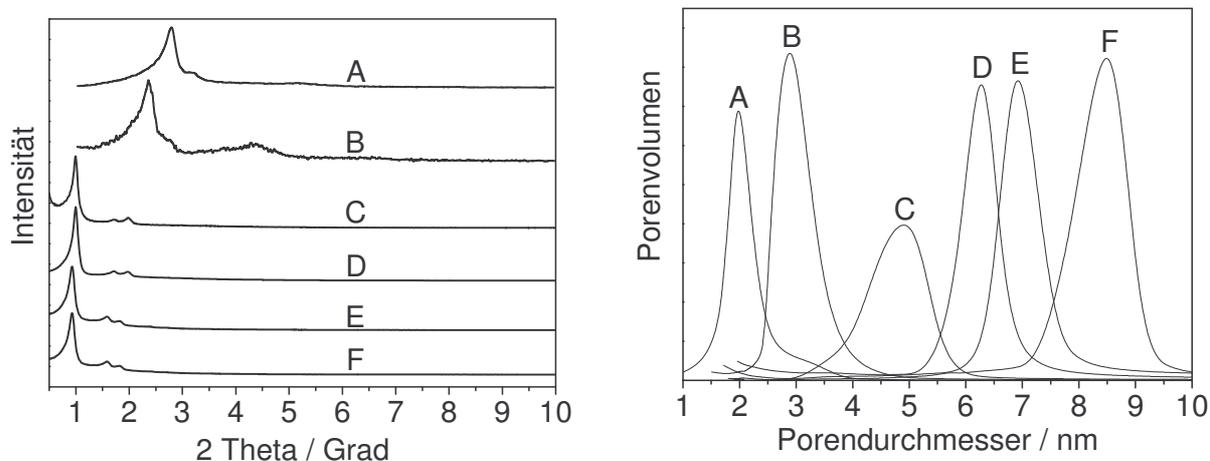


Abbildung F 1: Röntgenpulverdiffraktogramme und Porendurchmesserverteilung von MCM-48 (A, B)- und SBA-15 (C-F)-Materialien. Der Porendurchmesser ist durch unterschiedliche Synthesebedingungen in einem weiten Bereich einstellbar.

Die Funktionalisierung der Oberflächen der MCM-48- und SBA-15-Materialien mit metallorganischen Aluminium- und Neodym-Reagentien, AlMe_3 bzw. $[\text{Nd}(\text{OCHCMe}_2)_3]_x$, lieferte Hybridmaterialien mit höherer hydrothormaler Stabilität.

Synthese von Lanthanoid-Alkoxiden als molekulare Grafting-Vorstufen

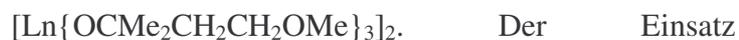
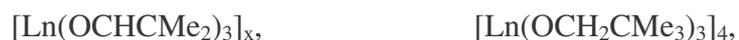
Die Synthese homoleptischer Lanthanoid-Alkoxide $[\text{Ln}(\text{OR})_3]_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}$) gelang durch

Protonolyse/Silylamineliminierung von homoleptischen Cer- bzw. Lanthan-Bis(trimethylsilyl)amiden

$\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit den jeweiligen Alkoholen. Die

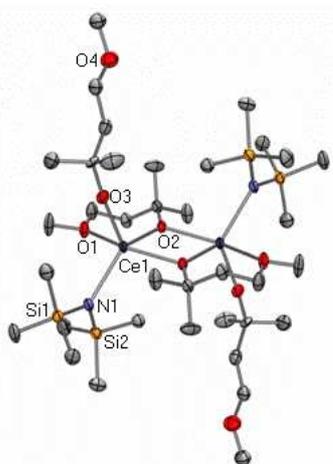
Realisierung unterschiedlicher Nuklearitäten x wurde durch die Verwendung von Alkoholen mit

unterschiedlichem sterischen Anspruch bzw. unterschiedlicher Funktionalität erreicht:



donorfunktionalisierter Alkohole (CHDo-Alkohole)

Abbildung F 2: Struktur eines heteroleptischen Cer-Alkoxids mit Amido-Silyl-Liganden.



führte entsprechend dieser Route in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel sowohl

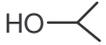
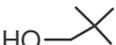
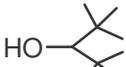
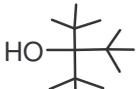
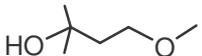
zu den oben aufgeführten homoleptischen als auch zu den heteroleptischen Lanthanoid-Alkoxiden $[\text{Ln}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ und $[\text{Ln}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$. Die unvollständig ausgetauschten heteroleptischen Komplexe konnten als Intermediate der Synthese isoliert und strukturell charakterisiert werden (Abbildung F 2).

Immobilisierung von Lanthanoid-Alkoxiden unterschiedlicher Nuklearität auf MCM-41

Die Oberflächenreaktion der sterisch unterschiedlichen Lanthanoid-Alkoxide führte zu Hybridmaterialien, die im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien eine um ca. 50 % reduzierte Oberfläche und reduziertes Porenvolumen sowie einen im Schnitt um ca. 0.8 - 1.2 nm kleineren Porendurchmesser aufwiesen. Nach der Überführung der metallorganischen Oberfläche in eine oxidische Oberfläche durch Kalzinierung an Luft erreichten die Hybridmaterialien ca. 75% der Porositätseigenschaften der Ausgangsmaterialien. Bei keinem der Hybridmaterialien konnte eine Metalloxid-Cluster-Bildung mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und Weitwinkel-Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Die *Grafting*-Reaktion offenbarte keine signifikanten Unterschiede bei der Verwendung der Cer- und Lanthan-Vorstufen. Die Nuklearität der Vorstufen hatte einen entscheidenden Einfluss auf den Metallgehalt der kalzinierten Hybridmaterialien. Die höchsten Metallkonzentrationen wurden durch die Immobilisierung von oligomeren CH-Alkoxiden (Isopropanolate, Neopentanolate) erhalten, während die Verwendung der dimeren und monomeren CH-Alkoxide (Ditox, Tritox) die niedrigste Metallbeladung ergab.

Trotz ihrer dinuklearen Molekülstruktur hatten die metallorganischen Komplexe der donorfunktionalisierten Liganden die geringsten Metallgehalte zur Folge. Eine extensive Reaktion der Silanolgruppen wurde wohl durch die Präsenz zusätzlicher (Donor)-Funktionalitäten verhindert. Dies kann durch Adsorption des freigesetzten protonierten CHDo-Alkohols oder als reduzierte Reaktivität der koordinativ gesättigten Metallzentren in den CHDo-Alkoxiden interpretiert werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur resultierte in diesem Falle in einer gesteigerten Oberflächenreaktion und damit höheren Metallgehalten der Hybridmaterialien. Geeignete Wahl der metallorganischen Vorstufe und der Reaktionstemperatur ermöglichen somit eine gezielte Einstellung des Metallgehalts der Hybridmaterialien in einem Syntheseschritt.

Tabelle F 1: Einfluss der Nuklearität der Alkoxid-Vorstufen auf den Metallgehalt der Hybridmaterialien (Ln = Ce, La)

[Ln(OR) ₃] _x @MCM-41 ^{akt} ^{a)}			
Alkohol	Nuklearität x	Temperatur / Reaktionsdauer	Metallgehalt / %
<i>CH-Alkohole</i>			
	4-6	RT / 24 h	24-27
	4	RT/ 24 h	21-23
	2	RT/ 24 h	17-19
	1	RT/ 24 h	15-16
<i>CHDo-Alkohole</i>			
	2	RT/ 24 h	7-8
		80 °C/ 24 h	17
	2	RT/ 24 h	6-7
		80 °C/ 24 h	18

^{a)} akt = kalziniertes und aktiviertes (Hybrid-) Material.

FT-IR-Spektren lieferten wichtige Hinweise über das Ausmaß der Metallierung. Die Modellierung der Oberflächenreaktion von [La(OCH₂Me₃)₃]₄ mit Tris-*tert*-butoxy-silanol HOSi(O^tBu)₃ (zusätzliche Lösungs-NMR-spektroskopische Untersuchungen) sowie die Bestimmung des relativen molaren Verhältnis SiOH/Ln favorisieren einen bipodalen Bindungsmodus mit zusätzlicher Koordination des protonierten Liganden (Neopentanol) an die Metallzentren. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der CH-Alkoxid-Liganden wird eine monopodale Anbindung des Metalls realisiert mit vernachlässigbarer (H-Ditox) oder nicht nachweisbarer (H-Tritox) Koordination des freigesetzten Alkohols. Die Kalzinierung an Luft bildete eine hochdisperse Ln(OH)_xO_y-Schicht bestehend aus Ln–O–Ln-oxo-verbrückten ≡Si–O–Ln(OH)_x(O)_y-Fragmenten.

Herstellung trimetallischer Hybridmaterialien durch konsekutives Graften

Die Kalzinierung und Aktivierung von metallorganisch funktionalisierten Silica-Oberflächen führt zur Bildung hoch disperser Metalloxo-Hydroxo-Schichten, die sowohl M(OH)- als auch

neu generierte Si(OH)-Funktionen aufweisen. Diese können in einem zweiten *Grafting*-Schritt mit einem weiteren metallorganischen Precursor zur Reaktion gebracht werden. Dieses Vorgehen ermöglicht den Zugang zu gemischt-metallischen Oxo-Hydroxo-Schichten auf mesoporösen Materialien.

Entsprechend dieser Methode des sequenziellen oder konsekutiven *Graftens* wurden zwei trimetallische Hybridmaterialien aufgebaut. Aufgrund des späteren Einsatzes eines der Materialien in der DeNO_x-Katalyse wurden Cer, Barium und Platin als metallische Komponenten gewählt. Als Trägermaterial kamen die hexagonalen mesoporösen Silica-Materialien SBA-15 und MCM-41 zum Einsatz.

Die erste Oberflächenschicht wurde durch die Immobilisierung von Cer(III)-Neopentanolat [Ce(OCH₂Me₃)₃]₄ generiert. Während die Silanolgruppen des SBA-15-Materials vollständig abreagierten (flache Oberflächenkrümmung), verlief das Alkoxid-*Grafting* des MCM-41-Material nicht quantitativ. Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen resultierte jedoch auf dem MCM-41-Material ein höherer Metallgehalt (Tabelle F 2).

Tabelle F 2: Daten der Stickstoffphysisorption und Metallanalyse von SBA-15- und MCM-41-Hybridmaterialien

Material ^{a)}	$a_S(\text{BET})^{\text{b)}}$ / m ² g ⁻¹	$V_p^{\text{c)}}$ / cm ³ g ⁻¹	$d_p^{\text{d)}}$ / nm	Metallgehalt Ce/Ba/Pt/ %
SBA-15akt^{f)}	710	0.97	6.3	-/-/-
Ce@ SBA-15as^{g)}	430	0.56	4.9	- ^{e)}
Ce@ SBA-15akt^{f)}	490	0.67	6.3	12.6/-/-
Ba@Ce@SBA-15as^{g)}	360	0.53	5.6	- ^{e)}
Ba@Ce@SBA-15akt^{f)}	380	0.56	6.1	10.5/2.9/-
Pt@Ba@Ce@SBA-15as^{g)}	330	0.51	6.3	10.5/2.9/-1.0
MCM-41akt^{f)}	1150	1.23	3.4	-/-/-
Ce@ MCM-41as^{g)}	970	0.82	2.8	- ^{e)}
Ce@ MCM-41akt^{f)}	900	0.85	3.4	15.2/-/-
Ba@Ce@ MCM-41as^{g)}	740	0.69	3.3	- ^{e)}
Ba@Ce@ MCM-41akt^{f)}	790	0.71	3.2	14.8/4.6/-
Pt@Ba@Ce@ MCM-41as^{g)}	710	0.65	3.3	14.8/4.6/1.0

^{a)} Vorbehandlung: 250 °C, 3 h, 10⁻³ Torr; ^{b)} spezifische BET-Oberfläche; ^{c)} kumulatives BJH-Desorption-Porenvolumen für Porendurchmesser zwischen 1.5 und 30 nm; ^{d)} Porendurchmesser entsprechend dem Maximum der BJH-Porendurchmesserverteilung; ^{e)} nicht bestimmt; ^{f)} akt = kalziniertes und aktiviertes (Hybrid-) Material; ^{g)} as = *as-synthesized*, getrocknetes Hybridmaterial nach der Immobilisierungsreaktion.

Die Kalzinierung an Luft und anschließende Aktivierung im Vakuum führte zu neuen OH-Funktionalitäten auf der Oberfläche, die zur Auftragung der zweiten Schicht mit Barium(II)-Neopentanolat [Ba(OCH₂Me₃)₂]_x behandelt wurden. Nach der Kalzinierung resultierten wiederum höhere Barium-Metallgehalte für das MCM-41-Hybridmaterial (Tabelle F 2). Die

anschließende Aktivierung der bimetallicen Hybridmaterialien führte erneut zur Ausbildung von M(OH)- und Si(OH)-Funktionen, deren Reaktion mit der Platin(IV)-Verbindung $(C_5H_4Me)PtMe_3$ in trimetallicen Hybridmaterialien mit angestrebten Plattingehalt von ca. 1 Gew% resultierten (Abbildung F 3)

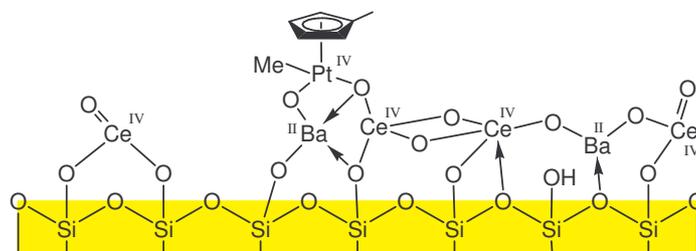


Abbildung F 3: Schematische Darstellung der Oberfläche der trimetallicen Hybridmaterialien.

Beide Hybridmaterialien zeigten im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms den Erhalt der hexagonalen Struktur und bei höheren Winkeln keine charakteristischen Beugungsreflexe kristalliner Metalloxide. TEM-Aufnahmen offenbarten ebenfalls den Erhalt der strukturellen Ordnung des Materials sowie keine Hinweise auf Clusterbildung.

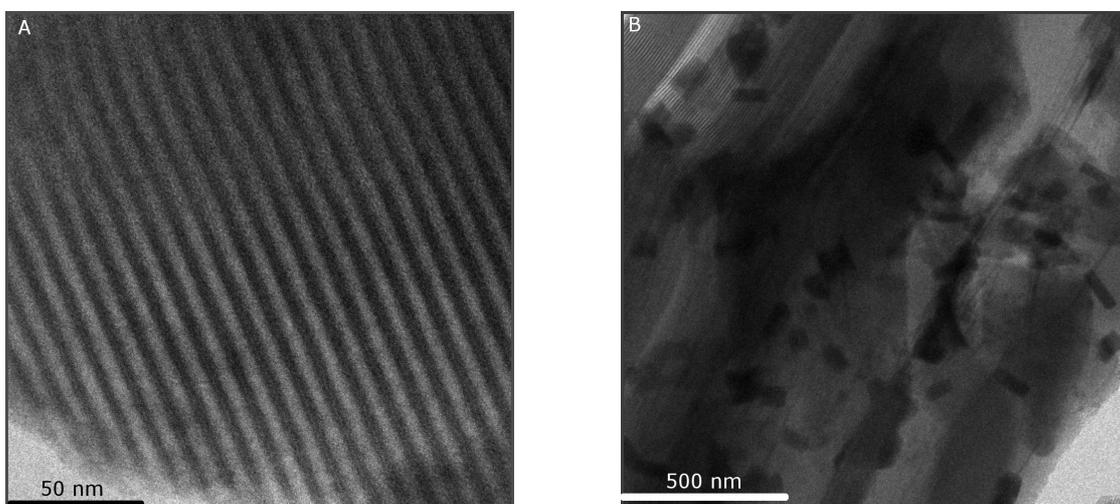


Abbildung F 4: TEM-Aufnahmen des *as-synthesized*-trimetallicen-SBA-15-Materials (A) und des aktivierten mit H_2 reduzierten trimetallicen SBA-15 Materials (B).

Die Daten der Stickstoffphysisorption dokumentierten das Stattfinden einer Intraporenchemie. Das SBA-15-Hybridmaterial wurde unter H_2 -Atmosphäre bei 700 °C reduziert (aktiviert) und erfolgreich in der Umsetzung von NO_x -Gasen getestet. Unter diesen Bedingungen bildeten sich kristalline Metallbasierte Cluster aus.

Conclusion

8 Conclusion

Since the first report by Mobil scientists on ordered structured mesoporous silica materials in 1991 research of these interesting materials emerged as a multifaceted field in material science. Interesting and challenging surface and intrapore chemistry is implied by their variable pore topology and tailor-made specific surface area, pore volume and diameter. Unfortunately, the industrial application of these new materials is still limited due to their insufficient hydrothermal stability (c. t. established heterogeneous catalysis via zeolites). Concerning this, the main goal of the presented thesis was the synthesis of hydrothermally stable mesoporous silica materials MCM-41, MCM-48 und SBA-15 (MCM: Mobil Composition of Matter, SBA: Santa Barbara University) and their surface functionalization. For the latter tailor-made metalorganic precursors were developed and utilized according to a surface organometallic chemistry.

Synthesis of mesoporous materials with high hydrothermal stability

A series of MCM-48 materials was synthesized by variation of surfactant (different chain length of gemini surfactants), temperature, and silica source. The use of *fumed* silica combined with optimized reaction conditions (method of hydrothermal post-synthesis) gave access to high-quality MCM-48 materials of controllable pore sizes from 2 to 3 nm (Figure 1). Specific surface areas of $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and pore volumes of $1.2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ were achieved. The hydrothermal stability of these materials was investigated by the following treatments: a) suspension in water: $100 \text{ }^\circ\text{C}$; 1, 24 and 72 hours; b) suspension in water: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 1, 3 and 7 days, c) water: $700 \text{ }^\circ\text{C}$; $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 hours; d) water/air: $700 \text{ }^\circ\text{C}$; $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 hours.

Likewise, SBA-15 materials with adjusted pore diameters in the range from 5.0 to 8.6 nm were synthesized by temperature control during the hydrothermal post-synthesis treatment and by usage of butanol as a swelling agent (silica source: tetraethylorthosilicat (TEOS), surfactant: $\text{PEO}_{20}\text{PPE}_{70}\text{PEO}_{20}$). These materials featured specific surface areas ranging from 550 to $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ as well as pore volumes ranging from 0.48 to $1.45 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Due to their thicker pore walls compared to MCM-41 and MCM-48 the SBA-15 materials proved to be extremely stable in water .

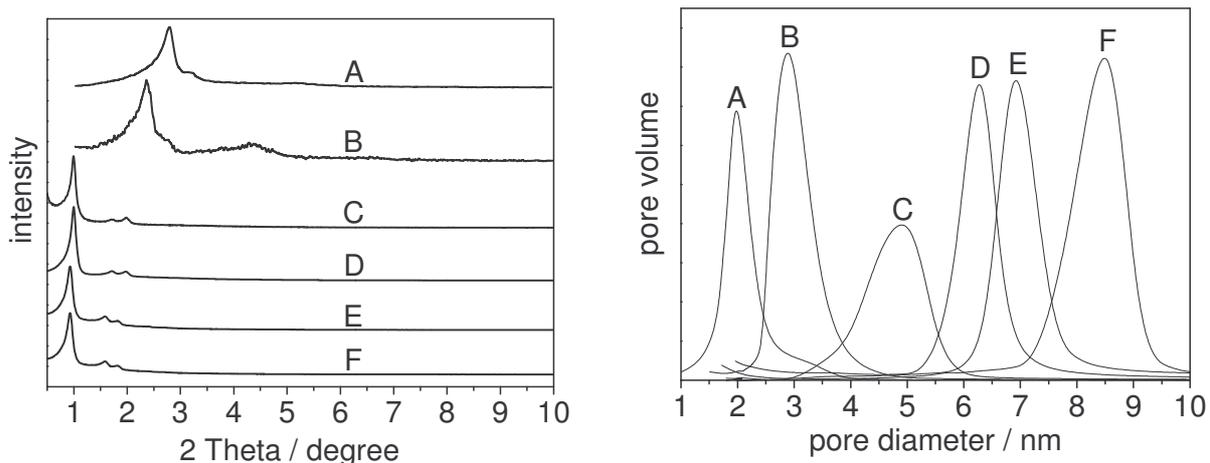


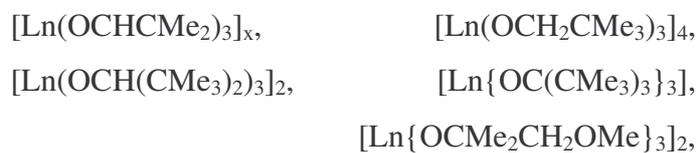
Figure 1: X-ray-diffraction patterns and pore diameter distributions of MCM-48 (A, B) and SBA-15 (C-F) materials. Pore diameters can be adjusted over a wide range by varying the reaction conditions.

Surface modifications of MCM-48 and SBA-15 materials with metallorganic aluminum and neodymium reagents, AlMe_3 and $[\text{Nd}(\text{OCHCMe}_2)_3]_x$ respectively, resulted in hybrid materials with improved hydrothermal stabilities.

Synthesis of lanthanide alkoxides as molecular grafting precursors

The synthesis of homoleptic lanthanide alkoxides $[\text{Ln}(\text{OR})_3]_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}$) succeeded via

protonolysis/silylamine elimination of cerium and lanthanum bis(trimethylsilyl)amides $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ with the respective alcohol. Control of the nuclearity was achieved by employing alcohols with different steric demands and functionalities:



$[\text{Ln}\{\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}_3]_2$. Depending on temperature and solvent the use of donor-

functionalized alcohols led to the formation of homoleptic and heteroleptic lanthanide alkoxide

Figure 2: Structure of a heteroleptic cerium alkoxide compound with silylamido-ligands.

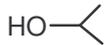
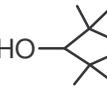
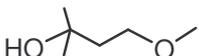
complexes respectively, $[\text{Ln}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ and $[\text{Ln}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$. Such heteroleptic complexes with incomplete

amide/alcohol exchange were identified as reaction intermediates and structurally characterized (Figure 2).

Immobilization of lanthanide alkoxide complexes of different nuclearity on MCM-41

The surface reaction of lanthanide alkoxide complexes of varying sterical demand resulted in hybrid materials revealing ca. 50% less surface area and pore volume when compared to the starting material as well as pore diameters reduced by ca. 0.8 - 1.2 nm.

Table F 1: Influence of the nuclearity of the alkoxide precursor on the metal content of the *grafted* hybrid materials via (Ln = Ce, La)

[Ln(OR) ₃] _x @MCM-41 act ^{a)}			
alcohol	nuclearity x	temperature / duration	metal content
<i>CH-alcohol</i>			
	4-6	RT / 24 h	24-27%
	4	RT / 24 h	21-23%
	2	RT / 24 h	17-19%
	1	RT / 24 h	15-16%
<i>CHDo-alcohol</i>			
	2	RT / 24 h	7-8%
		80 °C / 24 h	17%
	2	RT / 24 h	6-7%
		80 °C / 24 h	18%

a) act = calcined and activated material.

Upon transformation of the metalorganic surface into an oxidic surface via calcination, the hybrid materials regained approx. 75% of their original porosity features. None of the hybrid materials indicated the formation of metal clusters on the surface as examined by transmission electron microscopy (TEM) and long-range X-ray powder diffraction. The application of either cerium or lanthanum alkoxide precursors in the *grafting* reaction did not reveal any significant differences whereas the nuclearity of the metalorganic precursors clearly affected

the metal content of the calcined modified materials. The highest metal loadings were achieved when employing oligomeric CH-alkoxides (isopropanolates, neopentanolates) while the surface reaction of the di- and monomeric compounds derived from H-Ditox and H-Tritox, respectively, resulted in the lowest metal concentrations.

The metal content obtained by surface reactions of the donor-functionalized alkoxide complexes was the lowest of all despite their dinuclear structures. An extensive reaction was apparently prevented by the additional donor functionality, which could be interpreted by adsorption of CHDo-alcohols on the surface or by reduced reactivity of the coordinatively saturated metal centers of such CHDo-alkoxide complexes. In this case increased reaction temperatures resulted in an enhanced surface reaction and increased metal contents. Suitable choice of precursor and reaction conditions gave access to hybrid materials of different metal contents via a single step procedure

FT-IR-spectroscopic investigations provided crucial evidence of the extend of metallation. Employing tris-*tert*-butoxy-silanol ($\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$) as a model for the surface reactions of $[\text{La}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$ (additional solution NMR-experiments) and investigation of the relative molar ratio of SiOH/La clearly favored a bipodal binding mode of the lanthanum with an additional coordination of the protonated ligand (neopentanol) to the metal center. With increasing steric demand of the CH-alkoxide ligands a monopodal surface binding was realized with negligible (H-Ditox) or non detectable (H-Tritox) additional coordination of the free alcohol.

Upon calcination a highly disperse $\text{Ln}(\text{OH})_x\text{O}_y$ layer consisting of oxo-linked $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ln}(\text{OH})_x(\text{O})_y$ fragments was obtained.

Fabrication of trimetallic hybrid materials via consecutive grafting

Calcination and activation of metalorganic functionalized silica surfaces result in highly disperse metal oxo-hydroxo layers containing $\text{M}(\text{OH})$ as well as newly generated $\text{Si}(\text{OH})$ functionalities. Latter can be employed in a second grafting step with a different metalorganic precursor. This procedure gives access to multi-metal oxo-hydroxo layers on mesoporous materials.

According to this sequential or consecutive *grafting* method two trimetallic hybrid materials were synthesized. Due to the envisaged application of one of the materials in DeNO_x conversion cerium, barium, and platinum were the metals of choice. Mesoporous silica materials SBA-15 and MCM-41 were selected as supports.

The first surface layer was accomplished by immobilization of cerium(III)neopentanolate $[\text{Ce}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_4$. While the silanol groups of the SBA-15 material were completely consumed (flat surface curvature) the reaction on the MCM-41 material did not proceed quantitatively. In accordance with the higher specific surface area a higher metal content was obtained on the MCM-41 material (Table F 2).

Table F 2: Nitrogen physisorption data and metal analysis of the SBA-15 and MCM-41 hybrid materials

material ^{a)}	$a_S(\text{BET})^{\text{b)}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p^{\text{c)}}$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p^{\text{d)}}$ / nm	metal content Ce/Ba/Pt/ %
SBA-15act^l	710	0.97	6.3	-/-/-
Ce@ SBA-15as^{f)}	430	0.56	4.9	- ^{e)}
Ce@ SBA-15act^{g)}	490	0.67	6.3	12.6/-/-
Ba@Ce@SBA-15as^{f)}	360	0.53	5.6	- ^{e)}
Ba@Ce@SBA-15act^{g)}	380	0.56	6.1	10.5/2.9/-
Pt@Ba@Ce@SBA-15as^{f)}	330	0.51	6.3	10.5/2.9/-1.0
MCM-41act^{g)}	1150	1.23	3.4	-/-/-
Ce@ MCM-41as^{f)}	970	0.82	2.8	- ^{e)}
Ce@ MCM-41act^{g)}	900	0.85	3.4	15.2/-/-
Ba@Ce@ MCM-41as^{f)}	740	0.69	3.3	- ^{e)}
Ba@Ce@ MCM-41act^{g)}	790	0.71	3.2	14.8/4.6/-
Pt@Ba@Ce@ MCM-41as^{f)}	710	0.65	3.3	14.8/4.6/1.0

^{a)} Pretreatment: 250 °C, 3 h, 10^{-3} Torr; ^{b)} specific BET surface area; ^{c)} BJH desorption cumulative pore volume of pores between 1.5 and 30 nm; ^{d)} pore diameter according to the maximum of the BJH desorption pore size distribution; ^{e)} not determined; ^{f)} act = calcined and activated material; ^{g)} as = as-synthesized dried hybrid material after the immobilization.

Air calcination and subsequent activation under vacuum led to new OH surface functionalities which were treated with barium(II)neopentanolate $[\text{Ba}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2]_x$ to generate the second layer. Upon calcination higher metal loadings were again found for the MCM-41 material (Table F 1). Subsequent activation of the bimetallic hybrid material generated new M(OH) and Si(OH) functionalities which were reacted with the platinum(IV) compound $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{PtMe}_3$ to yield the trimetallic hybrid materials with the envisaged platinum metal content of approx. 1 wt% (Figure F 3).

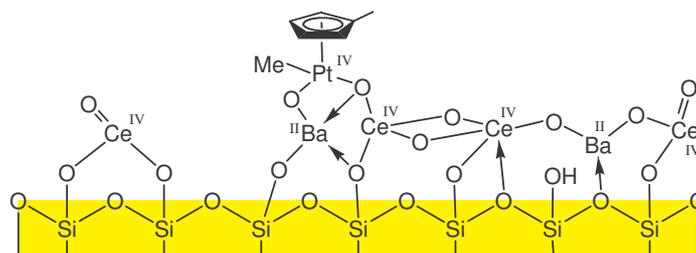


Figure F 3: Schematic illustration of the trimetallic hybrid material surface.

Both SBA-15 and MCM-41 hybrid materials showed retention of the hexagonal structure as evidenced by their powder X-ray diffraction pattern. There was no evidence for crystalline metal oxides according to the absence of diffraction peaks in the long-range powder X-ray diffraction pattern as well as in the TEM images.

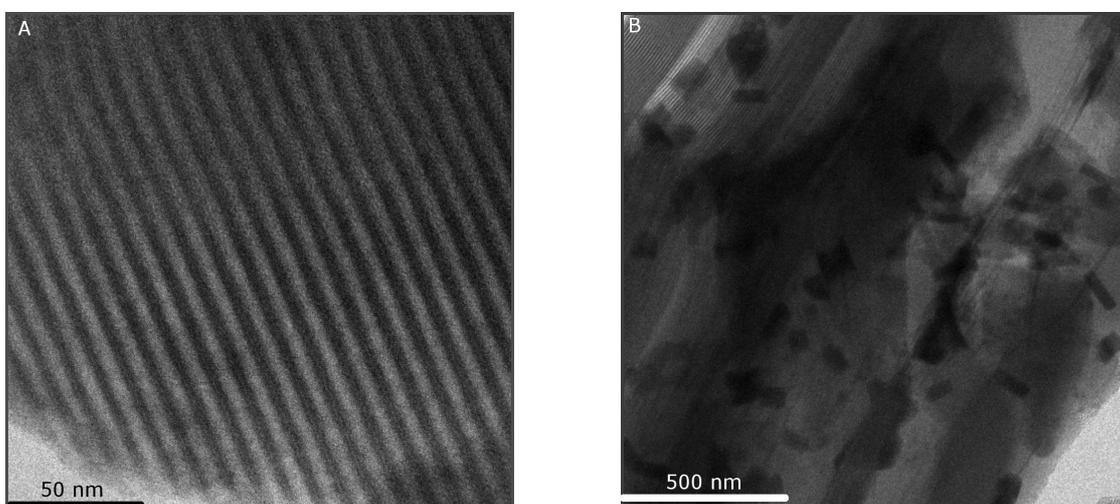


Figure F 4: TEM images of as-synthesized trimetallic material SBA-15 (A) and of the same material activated with H₂ (B).

The intra pore chemistry was well documented by data derived from the nitrogen physisorption. The SBA-15 hybrid material (A) was reduced (activated) under a H₂-atmosphere at 700 °C and successfully tested for the conversion of NO_x gases. Under these conditions the formation of crystalline metal-based clusters could be observed.

Literaturverzeichnis

9 Literaturverzeichnis

9.1 Kapitel 1

- [1]. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- [2]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, T. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [3]. A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- [4]. J. M. Thomas, W. J. Thomas, V. in *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, **1997**.
- [5]. U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 131.
- [6]. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, 331, 698.
- [7]. B. J. Schoemann, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 994.
- [8]. A. H. Janssen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1102.
- [9]. I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4416.
- [10]. V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, *US Patent No. 3556725* **1971**.
- [11]. F. Di Renzo, H. Camon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.* **1997**, 10, 283.
- [12]. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
- [13]. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Hrsg. *Studies in Surface Science and Catalysis, Bd 84, Teil A, S. 125+132*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo **1994**.
- [14]. J. S. Beck, C. T.-W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. W. Vartuli, *WO Patent 91/11390* **1991**.
- [15]. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. W. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [16]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, T. C. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [17]. J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 107.
- [18]. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 57.
- [19]. H. P. Lin, C.-Y. Mou, *Acc. Res.* **2002**, 35, 927.

- [20]. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- [21]. M. Linden, S. Schacht, F. Schuth, A. Steel, K. K. Unger, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 177.
- [22]. S. Biz, M. L. Occelli, *Catal. Rev. - Science and Engineering* **1998**, 40, 329.
- [23]. J. M. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 487.
- [24]. Q. Huo, D. J. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
- [25]. K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2035.
- [26]. A. M. Doyle, E. Ahmed, B. K. Hodnett, *Catal. Today* **2006**, 116(1), 50.
- [27]. Y. Xia, R. Mokaya, J. J. Titman, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108(31), 11361.
- [28]. C. C. Landry, S. H. Tolbert, K. W. Gallis, A. Monnier, G. D. Stucky, P. Norby, J. C. Hanson, *Chem. Mater.* **2001**, 13(5), 1600.
- [29]. L. Wang, J. Shi, W. Zhang, J. Yu, M. Ruan, D. Yan, *Guisuanyan Xuebao* **1999**, 27(6), 685.
- [30]. K. W. Gallis, C. C. Landry, *Prep. Am. Chem. Soc., Petrol. Chem.* **1998**, 43(2), 317.
- [31]. C. Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1993**, 2, 27.
- [32]. A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, D. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. I. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, 267, 1138.
- [33]. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. Mc Cullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, D. S. Shephard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317.
- [34]. J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, S. Chu, S. B. Mc Cullen, E. W. Johnson, D. S. Shephard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2070.
- [35]. Q. Huo, D. J. Margolese, U. Cielsa, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [36]. 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.
- [37]. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- [38]. X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
- [39]. S. T. Hyde, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1617.
- [40]. A. Fodgen, S. T. Hyde, G. Lundberg, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1991**, 87, 949.
- [41]. Q. Huo, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324.

- [42]. D. Zhao, B. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275.
- [43]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [44]. P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865.
- [45]. W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2491.
- [46]. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242.
- [47]. E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 533.
- [48]. P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 255.
- [49]. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ho, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17718.
- [50]. Y. Xia, R. Mokaya, J. J. Titman, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11361.
- [51]. X. Chen, L. Huang, Q. Li, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8460.
- [52]. H. M. A. Hunter, P. A. Wright, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43*, 361.
- [53]. V. Alfredsson, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1141.
- [54]. R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, T. E. Heggelund, A. Olsen, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 1.
- [55]. A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 171.
- [56]. C. F. Cheng, H. He, W. Zhou, M. Klinowski, *J. Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 117.
- [57]. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.
- [58]. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [59]. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- [60]. C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539.
- [61]. S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660.
- [62]. A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857.
- [63]. S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9118.
- [64]. T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1808.
- [65]. M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411.

- [66]. Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5258.
- [67]. H. Song, R. M. Rioux, J. D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3027.
- [68]. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [69]. R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antoshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11465.
- [70]. T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8520.
- [71]. O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032.
- [72]. M. Kruk, M. Jaroniec, S. Guan, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 681.
- [73]. H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Rozière, R. Dutartre, *Chem. Commun.* **2001**, 2568.
- [74]. H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, R. Dutartre, M. Rhomari, J. Rozière, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4886.
- [75]. M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9935.
- [76]. M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4760.
- [77]. C. H. Lee, S. S. Park, S. J. Choe, D. H. Park, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *46*, 257.
- [78]. S. S. Park, C. H. Lee, J. H. Cheon, D. H. Park, *J. Mater. Chem* **2001**, *11*, 3397.
- [79]. M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *Langmuir* **2001**, *17*, 7923.
- [80]. M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169.
- [81]. C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, D. Zhao, *Chem. Lett.* **2002**, 62.
- [82]. K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2000**, 2121.
- [83]. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961.
- [84]. J. Fan, C. Yu, L. Wang, B. Tu, D. Zhao, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12113.
- [85]. C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2001**, 2726.
- [86]. S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **1998**, *174*, 137.
- [87]. P.-A. Albouy, A. Ayrat, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3391.
- [88]. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

- [89]. K. S. W. Sing, J. Rouquerol, **1997**, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg: G. Ertl, Knötzing, J. Weitkamp), Vol. 2, Kapitel 3, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim.
- [90]. P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1994**, 90, 2965.
- [91]. S. Komarneni, V. C. Menon, R. Pidugu, *J. Porous. Mater.* **1996**, 3, 115.
- [92]. P. L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert, K. K. Unger, *Micropor. Mater.* **1994**, 3, 345.
- [93]. R. Schmidt, M. Stöcker, E. Hansen, D. Akporiaye, O. H. Ellestad, *Micropor. Mater.* **1995**, 3, 334.
- [94]. J. Rathousky, A. Zukal, O. Franke, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1995**, 91, 937.
- [95]. P. L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, 11, 574.
- [96]. A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, *Langmuir* **1997**, 13, 2273.
- [97]. H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 271.
- [98]. A. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 321.
- [99]. I. Nagl, *Doktorarbeit* **2001**, Technische Universität München.
- [100]. D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, *Colloids Surf. A* **2001**, 187-188, 109.
- [101]. A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [102]. U. Ciesla, D. G. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1387.
- [103]. M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 769.
- [104]. A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 151.
- [105]. A. V. Kucherov, A. N. Shigapov, A. V. Ivanov, T. N. Kucherova, L. M. Kustov, *Catal. Today* **2005**, 110, 330.
- [106]. S. Sudha, M. Palanichamy, V. V. Balasubramanian, B. Arabindoo, V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 255, 220.
- [107]. T. Komatsu, K. Tomokuni, I. Yamada, *Catal. Today* **2006**, 116, 244.
- [108]. A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 114.
- [109]. M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, T. Nagase, H. Hayashi, T. Ebina, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1654.

- [110]. K. Chaudhari, T. K. Das, P. R. Rajmohanan, K. Lazar, S. Sivasanker, A. J. Chandwadkar, *J. Catal.* **1999**, *183*, 281.
- [111]. A. Michalska, M. Daturi, J. Saussey, I. Nowak, M. Ziolek, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 362.
- [112]. X. Zhang, Z. Zhang, J. Suo, S. Li, *Chem. Lett.* **1998**, *8*, 755.
- [113]. T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Catal.* **1995**, *156*, 65.
- [114]. M. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.
- [115]. M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, *Appl. Catal. A* **1999**, *183*, 231.
- [116]. M. S. Morey, G. D. Stucky, S. Schwarz, M. Froeba, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2037.
- [117]. M. Selvaraj, P. K. Sinha, K. Lee, I. Ahn, A. Pandurangan, T. G. Lee, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 139.
- [118]. S. Shylesh, S. P. Mirajkar, A. P. Singh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 57.
- [119]. E. P. Reddy, B. Sun, P. G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17198.
- [120]. P. Decyk, *Catal. Today* **2006**, *114*, 142.
- [121]. S. Vetrivel, A. Pandurangan, *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 141.
- [122]. V. Parvulescu, C. Anastasescu, B. L. Su, *J. Mol. Catal.* **2004**, *A 211*, 143.
- [123]. H. Wang, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Lett.* **2005**, *100*, 73.
- [124]. S. Higashimoto, Y. Hu, R. Tsumura, K. Iino, M. Matsuoka, H. Yamashita, Y. G. Shul, M. Che, M. Anpo, *J. Catal.* **2005**, *235*, 272.
- [125]. O. Klepel, W. Boehlmann, E. B. Ivanov, V. Riede, H. Papp, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 105.
- [126]. Z. Zhang, J. Suo, X. Zhang, S. Li, *Appl. Catal. A* **1999**, *179*, 11.
- [127]. Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 189.
- [128]. A. Szegedi, K. Zoltan, D. Méhn, E. Solymár, G. Pál-Borbély, Z. E. Horváth, P. Biró, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A* **2004**, *272*, 257.
- [129]. Y. Yang, S. Lim, G. Du, C. Wang, D. Ciuparu, Y. Chen, G. L. Haller, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5927.
- [130]. R. Savidha, A. Pandurangan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 165.
- [131]. F. Martinez, Y.-J. Han, G. D. Stucky, J. L. Sotelo, G. Ovejero, J. A. Melero, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142B*, 1109.
- [132]. C.-H. Zhou, C.-S. Li, D.-S. Tong, X.-N. Li, Z.-H. Ge, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* **2005**, *19(4)*, 468.

- [133]. Y. Yang, S. Lim, G. Du, Y. Chen, D. Ciuparu, L. Haller Gary, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13237.
- [134]. W. Wang, M. Song, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 1737.
- [135]. M. D. Kadgaonkar, S. C. Laha, R. K. Pandey, P. Kumar, S. P. Mirajkar, R. Kumar, *Catal. Today* **2004**, *97*, 225.
- [136]. C.-H. Tu, A.-Q. Wang, M.-Y. Zheng, X.-D. Wang, T. Zhang, *Appl. Catal. A* **2006**, *297*, 40.
- [137]. X.-Y. Hao, Y.-Q. Zhang, J.-W. Wang, W. Zhou, C. Zhang, S. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 38.
- [138]. C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, J. Rocha, A. D. Lopes, I. Goncalves, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *21*, 3870.
- [139]. S. L. Scott, J. M. Basset, G. P. Niccolai, C. C. Santini, J. P. Candy, C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 115.
- [140]. A. Vinu, K. Z. Hossain, K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 347.
- [141]. H. Yoshitake, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1107.
- [142]. R. Anwander, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4419.
- [143]. J.-S. Chang, J.-S. Hwang, S.-E. Park, *Res. Chem. Intermed.* **2003**, *29*, 921.
- [144]. M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577.
- [145]. C. M. F. Soares, O. A. Dos Santos, H. F. De Castro, F. F. De Moraes, G. M. Zanin, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2006**, *39*, 69.
- [146]. X.-Y. Yang, Z.-Q. Li, B. Liu, A. Klein-Hofmann, G. Tian, Y.-F. Feng, Y. Ding, D. Su, F.-S. Xiao, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 410.
- [147]. J. Kim, J. W. Grate, P. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *61*, 1017.
- [148]. M. Mureseanu, A. Galarneau, G. Renard, F. Fajula, *Langmuir* **2005**, *21*, 4648.
- [149]. A. C. Pierre, *Biocatal. Biotransform.* **2004**, *22*, 145.
- [150]. Y. Wei, J. Xu, Q. Feng, H. Dong, M. Lin, *Mater. Lett.* **2000**, *44*, 6.
- [151]. Y. Wan, H. Yang, D. Zhao, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 423.
- [152]. G. G. Janauer, A. Doble, J. Guo, P. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2096.
- [153]. T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1429.
- [154]. T. Doi, T. Miyake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1635.
- [155]. G. G. Janauer, A. D. Doble, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 647.
- [156]. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed* **1995**, *34*, 2014.

- [157]. U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541.
- [158]. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 426.
- [159]. J. A. Wang, J. M. Dominguez, J. A. Montoya, S. Castillo, M. Moran-Pieda, X. Bohkimi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4676.
- [160]. F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2000**, *13*, 1451.
- [161]. K. G. Severin, T. M. Abdel-Fattah, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **1998**, 1471.
- [162]. J. Luo, S. L. Suib, *Chem. Commun.* **1997**, 1031.
- [163]. J. Guzman, A. Corma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**, 743.
- [164]. Y. Wang, C. Ma, X. Sun, H. Li, *Nanotechnology Focus* **2005**, 91.
- [165]. Y.-Y. Lyu, S. H. Yi, J. K. Shon, S. Chang, L. S. Pu, S.-Y. Lee, J. E. Yie, K. Char, G. D. Stucky, J. M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2310.
- [166]. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.
- [167]. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152.
- [168]. B. Z. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Z. Yu, J. Fan, L. Wang, S. H. Xie, G. D. Stucky, D. Y. Zhao, *Natur Mater.* **2003**, *2*, 159.
- [169]. B. Z. Tian, H. F. Yang, X. Y. Liu, S. Xie, C. Yu, H. Fan, B. Tu, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 1824.
- [170]. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420.
- [171]. A. Vioux, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2292.
- [172]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [173]. M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3211.
- [174]. P. V. Braun, P. Osenar, V. Tohver, S. B. Kennedy, S. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7302.
- [175]. H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem* **2005**, *15*, 1217.
- [176]. F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 227.
- [177]. A.-H. Lu, F. Schueth, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 609.
- [178]. F. Schüth, T. Czurykiewicz, F. Kleitz, M. Linden, A. Lu, J. Rosenholm, W. Schmidt, A. Taguchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *146*, 399.
- [179]. R. A. Caruso, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *226*, 91.
- [180]. B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140.

- [181]. B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 1186.
- [182]. B. Tian, S. Che, Z. Liu, X. Liu, W. Fan, T. Tatsumi, O. Terasaki, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2003**, 2726.
- [183]. B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1370.
- [184]. B. Tian, X. Liu, L. A. Solovyov, Z. Liu, H. Yang, Z. Zhang, S. Xie, F. Zhang, B. Tu, C. Yu, O. Terasaki, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 865.
- [185]. X. Liu, B. Tian, C. Yu, B. Tu, Z. Liu, O. Terasaki, D. Zhao, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 824.
- [186]. K. K. Zhu, B. Yue, W. Z. Zhou, H. He, *Chem. Commun.* **2003**, 98.
- [187]. K. Zhu, H. He, S. Xie, X. Zhang, W. Zhou, S. Jin, B. Yue, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 317.
- [188]. F. Jiao, B. Yue, K. Zhu, D. Zhao, H. He, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 770.
- [189]. K. Zhu, Y. Bin, S. Xie, S. Zhang, Z. Biao, S. Jin, H. He, *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 33.
- [190]. H. Yang, Q. Shi, B. Tian, Q. Lu, F. Gao, S. Xie, J. Fan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4724.
- [191]. O. Celik, O. Dag, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3800.
- [192]. G. Li, S. Bhosale, T. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3818.
- [193]. R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- [194]. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677.
- [195]. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.
- [196]. R. Ryoo, S. H. Joo, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, in *Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century* **2001**, Elsevier, Montpellier, France,.
- [197]. F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- [198]. Y. Sakamoto, T. W. Kim, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5231.
- [199]. S. H. Joo, S. H. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169.
- [200]. S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2182.
- [201]. Y.-J. Han, J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2068.
- [202]. A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3373.

- [203]. M. H. Huang, A. Choudrey, P. Yang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1063.
- [204]. Z. Zhang, S. Dai, D. A. Blom, J. Shen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 965.
- [205]. H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1246.
- [206]. K. Lee, Y.-H. Kim, S.-B. Han, H. Kang, S. S. Park, W. S. Seo, J. T. Park, B. Kim, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6844.
- [207]. R. Leon, D. I. Margolese, G. D. Stucky, P. Petroff, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2285.
- [208]. E. Chomski, O. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, G. A. Ozin, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, *2*, 8.
- [209]. C.-T. Yang, H. M. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17842.
- [210]. C. Sun, Z. Xie, C. Xia, H. Li, L. Chen, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 833.
- [211]. W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 157.
- [212]. S. Velu, M. P. Kapoor, S. Inagaki, K. Suzuki, *Applied Catalysis, A: General* **2003**, *245*, 317.
- [213]. M. P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsumura, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 565.
- [214]. A. Corma, D. M. E., *Chem. Commun.* **2005**, 4042.
- [215]. S. Carretin, J. Guzman, A. Corma, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2242.
- [216]. C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, *15*, 1990.
- [217]. A. Corma, J. Y. Chane-Ching, M. Airiau, C. Martinez, *J. Catal.* **2004**, *224*, 441.
- [218]. S. Velu, M. P. Kapoor, S. Inagaki, K. Suzuki, *Appl. Catal. A* **2003**, *245*, 317.
- [219]. K. Niesz, M. M. Koebel, G. A. Somorjai, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2683.
- [220]. A. Valentini, N. L. V. Carreno, L. F. D. Probst, E. R. Leite, E. Longo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 151.
- [221]. C. Minchev, H. Huwe, T. Tsoncheva, D. Paneva, M. Dimitrov, I. Mitov, M. Froeba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *81*, 333.
- [222]. M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, W.-J. Shen, Y. Matsumura, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 83.
- [223]. J. H. Zhang, Y. Q. Yang, J. M. Shen, J. A. Wang, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2005**, *237*, 182.
- [224]. W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 157.

- [225]. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *J. Catal.* **2005**, 235, 10.
- [226]. N. Perkas, Z. Zhong, L. Chen, M. Besson, A. Gedanken, *Catal. Lett.* **2005**, 103, 9.
- [227]. N. Perkas, Y. Wang, Y. Kolytyn, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, *Chem. Commun.* **2001**, 988.
- [228]. S. H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M. D. Amiridis, S. Dai, *Catal. Lett.* **2004**, 95, 99.
- [229]. A. L. Robinson, *Science* **1976**, 194, 1261.
- [230]. F. R. Hartley, P. N. Vezey, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 189.
- [231]. D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 109.
- [232]. J. Schwartz, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 302.
- [233]. Y. Iwasawa, *Adv. Catal.* **1987**, 35, 187.
- [234]. J. M. Basset, B. C. Gates, J. P. Candy, A. Choplin, H. Leconte, F. Quignard, C. E. Santini, in *Surface Organometallica Chemistry, Molecular Approach to Surface Catalysis*, Kluwer, Dordrecht **1988**.
- [235]. T. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 57.
- [236]. A. Zechina, Areán, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 262.
- [237]. V. A. Zakharov, V. K. Dudchenko, E. A. Paukshtis, L. G. Karakchiev, Y. I. Yermakov, *J. Mol. Catal.* **1977**, 2, 421.
- [238]. V. A. Zakharov, Y. I. Yermakov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1979**, 19, 67.
- [239]. Y. I. Yermakov, A. Lazutkin, E. A. Demin, Y. P. Grabvskii, V. A. Zakharov, *Kinet. Katal.* **1972**, 13, 1422.
- [240]. C. Thieuleux, C. Coperet, V. Dufaud, C. Marangelli, E. Kuntz, J. M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 47.
- [241]. C. Coperet, M. Chabanas, P. S.-A. Romain, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 156.
- [242]. K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4826.
- [243]. K. Zhu, Z. Ma, Y. Zou, W. Zhou, T. Chen, H. He, *Chem. Commun.* **2001**, 2252.
- [244]. K. Köhler, J. Engweiler, H. Viebrock, A. Baiker, *Langmuir* **1995**, 11, 3423.
- [245]. M. Widenmeyer, *Doktorarbeit*, **2001**, Technische Universität München.
- [246]. C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, D. Olivier, J. M. Basset, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1692.
- [247]. V. Dufaud, J. M. Basset, *Angew. Chem.* **1999**, 110.
- [248]. F. Quignard, A. Choplin, J. M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1589.

- [249]. S. A. King, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3771.
- [250]. F. Quignard, C. Lecuyer, F. Bougault, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, *Inorg. Chem* **1992**, *31*, 928.
- [251]. J. Corker, F. Lefebvre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J. M. Basset, *Science* **1996**, *271*, 966.
- [252]. V. Y. Gusev, X. Feng, Z. Bu, G. L. Haller, J. A. O'Brian, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1985.
- [253]. A. O. Bouh, G. L. Rice, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7201.
- [254]. V. Caps, S. C. Tsang, *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 19.
- [255]. R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 1.
- [256]. R. Anwander, C. Palm, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 413.
- [257]. M. S. Morey, G. D. Stucky, S. Schwarz, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2037.
- [258]. R. Thiruvengadathan, Y. Levi-Kalisman, O. Regev, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 280.
- [259]. F.-S. Xiao, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 9.
- [260]. A. Sayari, *Chem. Nanostruct. Mater.* **2003**, 39.
- [261]. G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 109.
- [262]. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525.
- [263]. X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1556.
- [264]. M. E. Batram, T. A. Michalske, J. J. W. Rogers, *J. Phys. Chem. B* **1991**, *95*, 4453.
- [265]. X. S. Zhao, M. A. S. Chong, G. Q. Lu, *Series on Chemical Engineering* **2004**, *4*.
- [266]. X. S. Zhao, G. Q. Lu, X. Hu, *Chem. Commun.* **1999**, 1391.
- [267]. X. S. Zhao, G. Q. Lu, C. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *191*, 67.
- [268]. B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shephard, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, M. D. Mantle, *Chem. Commun.* **1999**.
- [269]. S. A. Raynor, J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, R. G. Bell, M. D. Mantle, *Chem. Commun.* **2000**, 1925.
- [270]. J. M. Basset, J. P. Candy, C. Coperet, F. Lefebvre, E. A. Quadrelli, (Eds. Z. Bing, S. Hermans, G. Somorjai.) in *Nanotechnology in Catalysis*, Springer, **2004**, *2*, 447.
- [271]. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, W. Wiley-VCH, **1997**.

- [272]. M. C. Klunduk, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 5, 1481.

9.2 Kapitel 2

- [1]. D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.
- [2]. W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 682.
- [3]. R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1998**, 847.
- [4]. R. Anwander, *Top. Catal.* **1999**, 2, 1.
- [5]. J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J.-F. Carpentier, *J. Chem. Eur.* **2002**, 8, 3773.
- [6]. R. Anwander, F. C. Munck, T. Priermeier, W. Scherer, O. Runte, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem* **1997**, 36, 3545.
- [7]. K. Onozawa, A. Yoshinaka, N. Yamada, A. Sakurai, *PCT Int. Appl.* **2003**, 29pp.
- [8]. A. C. Jones, *PCT Int. Appl.* **2003**, 20pp.
- [9]. P. A. Williams, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, J. F. Bickley, A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, *J. Mater. Chem* **2002**, 165.
- [10]. L. M. Brown, K. S. Mazdiasni, *Inorg. Chem* **1970**, 9.
- [11]. K. S. Mazdiasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *Inorg. Chem* **1966**, 5, 342.
- [12]. M. Kritikos, M. Moustiakimov, M. Wijk, G. Westin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1931.
- [13]. O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 263.
- [14]. D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8461.
- [15]. H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3282.
- [16]. P. A. Williams, J. L. Roberts, M. J. Crosbie, P. J. Wright, J. F. Bickley, A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 2005.
- [17]. A. C. Jones, *J. Mater. Chem* **2002**, 12, 2576.

- [18]. W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2187.
- [19]. W. A. Hermann, N. W. Huber, R. Anwander, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1127.
- [20]. J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1995**, 1435.
- [21]. J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2251.
- [22]. W. J. Evans, R. Anwander, U. H. Berlekamp, J. W. Ziller, *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 3583.

9.3 Kapitel 3

- [1]. V. Y. Gusev, X. Feng, Z. Bu, G. L. Haller, J. A. O'Brian, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1985.
- [2]. P. Van Der Voort, M. Baltes, E. F. Vansant, *Catal. Today* **2001**, *68*, 121.
- [3]. S. Kawi, S.-C. Shen, *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 108.
- [4]. S. Jun, J. M. Kim, R. Ryoo, Y.-S. Ahn, M.-K. Han, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 119.
- [5]. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 17718.
- [6]. R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317.
- [7]. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 151.
- [8]. J. M. Kim, S. Jun, R. Ryong, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6200.
- [9]. R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10204.
- [10]. R. Mokaya, W. J. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1839.
- [11]. D. T. On, S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 618.
- [12]. T. O. Do, A. Nossou, M. A. Springuel-Huet, C. Schneider, J. L. Bretherton, C. A. Fyfe, S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14324.

- [13]. M. Luechinger, L. Frunz, G. Pirngruber, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64(1-3)*, 203.
- [14]. K. Cassiers, P. Van Der Voort, T. Linssen, E. F. Vansant, O. Lebedev, J. Van Landuyt, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3690.
- [15]. L. Y. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1216.
- [16]. E.-B. Cho, K. Char, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 270.
- [17]. N. Coustel, F. D. Renzo, F. Fajula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 967.
- [18]. K. A. Koyano, T. Tatsumi, T. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9436.
- [19]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [20]. K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2317.
- [21]. P. Van Der Voort, M. Baltes, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10102.
- [22]. Q. H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154A*, 453.
- [23]. H. Yang, F. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 119.
- [24]. J. Yang, A. Daehler, M. Gee, G. W. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 221.
- [25]. X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1556.
- [26]. J. M. Kim, S. K. Kim, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **1998**, 259.
- [27]. J. W. Kim, J. C. Yoo, D. T. Hayhurst, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *49*, 125.
- [28]. M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 217.
- [29]. Q. H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Chem. Lett.* **2001**, 654.
- [30]. A. R. Badiei, S. Cantournet, M. Morin, L. Bonneviot, *Langmuir* **1998**, *14*, 7087.
- [31]. A. Galarnau, M.-F. Driole, C. Petitto, B. Chiche, B. Bonelli, M. Armandi, B. Onida, E. Garrone, F. di Renzo, F. Fajula, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 172.
- [32]. S. Jun, J. M. Kim, R. Ryoo, Y.-S. Ahn, M.-H. Han, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 119.
- [33]. H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 69.

- [34]. Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 314.
- [35]. S.-C. Shen, S. Kawi, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8870.
- [36]. Y. Xia, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6954.
- [37]. Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem* **2004**, *14*, 3427.
- [38]. F.-S. Xiao, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 9.
- [39]. F.-S. Xiao, *Catal. Surv. Asia* **2004**, *8(3)*, 151.
- [40]. R. Mokaya, W. J. Jones, *Chem. Commun.* **1998**, 1839.
- [41]. K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2317.
- [42]. H. Yang, F. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68(1-3)*, 119.
- [43]. R. Ryong, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317.
- [44]. F.-S. Xiao, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 9.
- [45]. H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 69.
- [46]. O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, D. Desplandier, A. Galarnaeu, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12771.
- [47]. M. Widenmeyer, *Doktorarbeit* **2001**, Technische Universität München.
- [48]. Q. Huo, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, *268*, 1324.
- [49]. Q. Huo, D. J. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
- [50]. M. S. Morey, A. Davidson, G. D. Stucky, *J. Porous. Mater.* **1998**, *5*, 195.
- [51]. W. Zhao, Z. Hao, C. Hu, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 1775.
- [52]. J. Blanchard, P. Trens, M. Hudson, F. Schüth, *Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 163.
- [53]. P. Van Der Voort, M. Mathieu, E. F. Vansant, F. Etienne, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 954.
- [54]. I. Nagl, *Doktorarbeit* **2001**, Technische Universität München.
- [55]. Y. Xia, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 1387.

- [56]. Q. Huo, D. J. Margolese, U. Cielsa, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [57]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [58]. K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2000**, 2121.
- [59]. T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7601.
- [60]. F. Kleitz, L. A. Solovyov, G. M. Anilkumar, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2004**, 1536.
- [61]. H. L. Fang, W.-H. Shi, C.-Y. Ma, *J. Mater. Lett.* **2006**, *60*, 581.
- [62]. M. Luechinger, G. D. Pirngruber, B. Lindlar, P. Laggner, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 41.
- [63]. F. Kleitz, L. A. Solovyov, G. M. Anilkumar, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2004**.
- [64]. F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- [65]. W. Guo, X. Li, X. S. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 285.
- [66]. E. B. Celer, M. Kruk, Y. Zuzek, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem* **2006**, *16*, 2824.

9.4 Kapitel 4

- [1]. M. C. Klunduk, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1481.
- [2]. C. M. Taylor, S. P. Watton, A. Flurie, J. I. Ricketts, *Inorg. Chem* **2003**, *42*, 7381.
- [3]. S. C. Tsang, V. Caps, *Catal. Today* **2000**, *61*, 19.
- [4]. R. Burch, N. A. Cruise, D. Gleeson, S. C. Tsang, *J. Mater. Chem* **1998**, *8*, 227.
- [5]. V. Caps, S. C. Tsang, *Catal. Today* **2000**, *61*, 19.
- [6]. V. Caps, I. Paraskevas, S. C. Tsang, *Appl. Catal. A* **2003**, *252*, 37.
- [7]. V. Caps, S. C. Tsang, *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 19.
- [8]. K. Köhler, J. Engweiler, H. Viebrock, A. Bäiker, *Langmuir* **1995**, *11*, 3423.
- [9]. K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4826.

- [10]. M. V. Landau, E. Dafa, M. L. Kaliya, T. Sen, M. Herskowitz, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *49*, 65.
- [11]. K. R. Lehmbacher, *Doktorarbeit* **2004**, Technische Universität München.
- [12]. J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J.-F. Carpentier, *J. Chem. Eur.* **2002**, *8*, 3773.
- [13]. A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 147.
- [14]. B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *J. Phys. Chem. B* **1992**, *96*, 1395.
- [15]. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

9.5 Kapitel 5

- [1]. V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin, B. L. Su, *Catal. Today* **2003**, *78*, 477.
- [2]. K. M. Ryan, N. R. B. Coleman, D. M. Lyons, J. P. Hanrahan, T. R. Spalding, M. A. Morris, D. C. Steytler, R. K. Heenan, J. D. Holmes, *Langmuir* **2002**, *18*, 4996.
- [3]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [4]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [5]. Q. Huo, D. J. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
- [6]. M. Widenmeyer, R. Anwander, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1827.
- [7]. P. Van der Voort, M. Mathieu, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8847.
- [8]. A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 151.
- [9]. S. Wu, Y. Han, Y.-C. Zou, J. W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2004**, *3*, 486.
- [10]. Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1621.
- [11]. M. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.
- [12]. K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K. K. Unger, R. U. A. du Chesne, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1194.

- [13]. R. Mokaya, Y. Xia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 74, 179.
- [14]. V. Parvulescu, C. Constantin, B. L. Su, *J. Mol. Catal. A* **2003**, A202, 171.
- [15]. M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 309.
- [16]. T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1429.
- [17]. D. Wei, W.-T. Chuch, G. L. Haller, *Catal. Today* **1999**, 51, 501.
- [18]. M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* **1997**, 18, 356.
- [19]. C. Constantin, V. Parvulescu, A. Bujor, G. Popescu, B. L. Su, *J. Mol. Catal.* **2004**, A 208, 245.
- [20]. V. Parvulescu, C. Constantin, G. Popescu, B. L. Su, *J. Mol. Catal.* **2004**, A 208, 253.
- [21]. V. Parvulescu, C. Anastasescu, B. L. Su, *J. Mol. Catal.* **2004**, A 211, 143.
- [22]. A. Kukovecz, T. Kollar, Z. Konya, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* **1999**, 482-483, 39.
- [23]. J. Arana, P. R. de la Piscina, J. Llorca, J. Sales, N. Homs, J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1333.
- [24]. M. V. Landau, E. Dafa, M. L. Kaliya, T. Sen, M. Herskowitz, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 49, 65.
- [25]. A. Goldbourt, M. V. Landau, S. Vega, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 724.
- [26]. V. Parvulescu, C. Dascalescu, B. L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 4772.
- [27]. J.-P. Jacobs, L. P. Lindfors, J. G. H. Reintjes, O. Jylhä, H. H. Bringersma, *Catal. Lett.* **1994**, 25, 315.
- [28]. K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4826.
- [29]. C. C. Pantazis, P. J. Pomonis, *Chem. Commun.* **2006**, 1268.
- [30]. P. Iengo, M. Di Serio, A. Sorrentino, V. Solinas, E. Santacesaria, *Appl. Catal. A* **1998**, 167, 85.
- [31]. V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin, B. L. Su, *Catal. Tod.* **2003**, 78, 477.
- [32]. V. Parvulescu, C. Constantin, B. L. Su, *J. Mol. Cat. A* **2003**, 202, 171.
- [33]. P. Yang, Y. Cao, J.-C. Hu, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *App. Cat. A* **2003**, 241, 363.
- [34]. C. Limberg, M. Hunger, W. Habicht, E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3359.

- [35]. K. Nakanishi, S. Iguchi, T. Inoue, K. Kato, T. Kihara, H. Muraki, H. Nohira, **1993**, EU 0573672.
- [36]. N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal. Today* **1996**, 27, 63.
- [37]. H. L. Fang, S. C. Huang, R. C. Yu, C. Z. Wan, K. Howden, *Society of Automotive Engineers, [Technical Paper] TP* **2002**, 2002.
- [38]. R. Mital, J. Li, S. C. Huang, B. J. Stroia, R. C. Yu, J. A. Anderson, K. Howden, *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP* **2003**, SP.
- [39]. W. S. Epling, L. E. Campell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2004**, 46, 163.
- [40]. C. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2003**, 214, 308.
- [41]. S. Elbouazzaoui, E. C. Corbos, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B* **2005**, 61, 236.
- [42]. J. Dawody, M. Skoglundh, L. Olsson, E. Fridell, *J. Catal.* **2005**, 234, 206.
- [43]. E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A. W. Grant, M. Skoglundh, *Top. Catal.* **2004**, 30/31, 143.
- [44]. A. Tschöpe, R. Birringer, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 591.
- [45]. J. Lahaye, S. Boehm, P. H. Chambrion, P. Ehrburger, *Combust. Flame* **1996**, 104, 199.
- [46]. Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Chem. Res.* **1998**, 37, 309.
- [47]. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **1995**, 153, 317.
- [48]. M. Sahibzada, B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, I. S. Metcalfe, *Catal. Today* **1997**, 38, 459.
- [49]. N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S.-I. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S.-S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal. Today* **1996**, 27, 63.
- [50]. R. Anwänder, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3532.

- [51]. A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*(17), 2234.
- [52]. A. Fischbach, G. Eickerling, W. Scherer, E. Herdtweck, R. Anwander, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, *59*, 1353.
- [53]. B. R. Elvidge, S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 890.
- [54]. B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1395.
- [55]. K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4826.
- [56]. K. S. W. Sing, J. Rouquerol, **1997**, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg: G. Ertl, Knötzinger, J. Weitkamp), Vol. 2, Kapitel 3, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim.
- [57]. B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem* **1991**, *30*, 121.
- [58]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, T. C. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [59]. R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 1.

9.6 Kapitel 6

- [1] *IPDS Operating System, Version 2.6* **1995**, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt.
- [2] *SMART* **1999**, v. 5.054, Data Collection Software for Bruker AXS CCD; Bruker AXS Inc.: Madison, WI.
- [3] *SAINT* **2002**, v.45a, Data Intergration Software for Bruker AXS CCD; Bruker AXS Inc.: MADison, WI. .
- [4] *SHELXTL* **2000**, v. 6.14, Structure Determination Software Suite; Bruker AXS Inc.: Madison, Wi.
- [5] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography* **1974**, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, Tb. 2.3.1.

- [6] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography* **1974**, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, Tab. 2.3.B.
- [7] P. A. Webb, C. Orr, R. Camp, J. P. Olivier, S. Yunes, *Analytical Methods in Fine Partikle Technology* **1997**, (Hsrg.: Micromeritics Instrument Corporation).
- [8] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, T. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [9] L. Syper, *Roczniki Chemii* **1973**, 47, 433.
- [10] L. Syper, A. Sucharda-Sobczyk, L. Sobczyk, *Roczniki Chemii* **1972**, 46, 849.
- [11] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.
- [12] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 682.
- [13] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3282.
- [14] A. Sen, H. A. Stecher, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 473.
- [15] O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, D. Desplantier, A. Galarnaeu, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12771.

Vorträge

Treffen mit Industriepartnern der Daimler Chrysler AG, Immenstaad, Oktober 2003
„Mechanical and hydrothermal stability of mesoporous Silica”

Anorganisches Kolloquium, Prof. Dr. W. A. Herrmann, Universität München, Februar 2004
“Introduction in the synthesis of mesoporous materials and their hydrothermal stability”.

18. Deutsche Zeolith-Tagung, Hannover, März 2006
“Consecutive Heterometal-Grafting on Periodic Mesoporous Silica SBA-15”

12th Nordic Symposium on Catalysis, Trondheim, Norway, Mai 2006
“Consecutive Heterometal-Grafting on Periodic Mesoporous Silica SBA-15”

Institutskolloquium der Universitetet i Bergen, Norwegen, Juni 2006
“Synthesis, Characterization and Modification of Periodic Mesoporous Silica”

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Schnitzlbaumer, Malaika Diana
Geboren: 25. Oktober 1975
in: München
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

Sept. 1982 – Juli 1995 Rudolf Steiner Schule
Abschluss: Allg. Hochschulreife

Aug. 1992 – Juli 1993 Monticello High School, USA

Okt. 1995 – Juli 1996 Grundstudium, Physikalische Technik, FH München

Okt. 1996 – März 2000 Grundstudium Chemie, Diplom, Technischen Universität München

März 2000 Diplomvorprüfung

April 2000 – Juli 2002 Hauptstudium Chemie, Diplom, Technischen Universität München

Juli 2002 Diplomhauptprüfung

Aug. 2002 – März 2003 Diplomarbeit: "Spektroskopische Untersuchungen von Ethidium-DNA Wechselwirkungen" (Priv.-Doz. Dr. T. Fiebig)

Juni 2003 – August 2006 Promotion: "Seltenerdmetall-Alkoxide auf Periodisch Mesoporösem Silica" (Prof. Dr. R. Anwänder)