

Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsstipendium mit der  
Kennziffer 2860

-

Kieselgel-immobilisierte, redox-aktive und katalytisch wirksame  
Übergangsmetallkomplexe - Elektrochemische Charakterisierung  
und Steuerung der Aktivität

Adrian Ruff und Bernd Speiser  
Universität Tübingen, Institut für Organische Chemie  
Auf der Morgenstelle 18  
D-72076 Tübingen

30. August 2012

# 1 Einleitung

Die Verwendung von Nano- oder Mikropartikel hat sich über die letzten Jahrzehnte hinweg zu einem festen Bestandteil in der Katalyse entwickelt [1]. Durch den Einsatz dieser partikulären Systeme werden die Eigenschaften der homogenen und heterogenen Katalyse verknüpft. Der Einsatz von oberflächenmodifizierten Partikeln erlaubt Wechselwirkungen der aktiven Spezies mit Substraten auf molekularer Ebene und somit eine hohe Selektivität bei gleichzeitigem Erhalt der Feststoffeigenschaften, die eine leichte Rückgewinnung des Materials erlauben [2].

Sind die immobilisierten Zentren zudem redoxaktiv, ist ein *Schalten* der Eigenschaften, z.B. durch Anlegen einer Spannung denkbar [3, 4]. Für elektrochemische Anwendungen werden dabei an das Material hohe Anforderungen gestellt: so sollte eine wohldefinierte und homogene Umgebung vorliegen, um einen ungehinderten Ladungstransport und hohe Selektivität im Bezug auf Substratwechselwirkungen zu gewährleisten. Die Verwendung eines nach dem *Kern/Hülle*-Prinzip aufgebauten *core/shell*-Systems, in dem der Kern aus einem inerten Trägermaterial und die Hülle aus aktiven Zentren besteht, erlaubt einen direkten Kontakt der immobilisierten, redoxaktiven Spezies mit einer Elektrode.

Für das Trägermaterial eignen sich hierfür nach dem Stöber-Prozess [5] hergestellte, sphärische, nichtporöse Kieselgelpartikel. Diese können in einem weiten Größenbereich synthetisiert werden. Ihre Oberfläche lässt sich durch geeignete chemische Behandlungen gezielt modifizieren. Über die Immobilisierung von Ferrocen-Einheiten [6, 7, 8] und eines Katalysators vom Noyori-Typ [9] wurde bereits berichtet.

Eine weitere Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz in der Katalyse stellt eine stabile Verankerung dar, die vorzugsweise durch eine kovalente Bindungsknüpfung realisiert wird. Die Anbindung von terminalen Doppelbindungen an Si-H modifiziertes Kieselgel durch Knüpfung einer stabilen und kinetisch inerten Si-C-Bindung [10] hat sich dabei als geeignet erwiesen [6, 11, 12]. Diese Hydrosilylierungsreaktion kann sowohl photochemisch [6, 12, 13] als auch thermisch [11, 14] induziert werden. Die Si-H terminierte Oberfläche ist durch eine Chlorierungs/Hydrierungs-Sequenz zugänglich [13].

Übergangsmetallkomplexe des M(II)salen-Typs stellen potentielle Oxygenierungskatalysatoren dar (im Besonderen die Co-Komplexe), die zudem durch das Redoxpaar M(II)/M(III) über ein elektrochemisch aktives Zentrum verfügen [15]. Auf Goldpartikel immobilisierte Spezies wurden bereits erfolgreich als Katalysatoren in der Synthese eingesetzt [16]. Die Modifikation von Stöber-Kieselgelpartikel mit salen-Komplexen wurde jedoch noch nicht beschrieben.

Im geförderten Projekt wurden diesen Bedingungen entsprechende Kieselgelmaterialien dargestellt und auf

ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften hin untersucht. Zudem wurden Synthesestrategien entwickelt, um salen-Derivate zu erhalten, die Substituenten mit terminalen Doppelbindungen aufweisen und so eine Anbindung an Si-H modifizierte Kieselgelmaterialien erlauben sollten. Verschiedene Anbindungsstrategien wurden an Kieselgelsystemen getestet, die zur besseren Charakterisierung der einzelnen Stufen eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Stöber-Partikel

Die Synthese der Stöber-Kieselgele wurde bereits in [17] ausführlich beschrieben. Hier wird eine allgemein anwendbare Arbeitsvorschrift zur Darstellung eines typischen Stöber-Materials gegeben: Ein Gemisch aus Ethanol (100 ml) und Wasser (18 ml) wird auf 55 °C erwärmt und 30 min lang mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dieser Temperatur gehalten. Nachfolgend wird zunächst unter gutem Rühren wässrige NH<sub>4</sub>OH Lösung (5 ml, 13.4 M), dann Tetraethylorthosilicat (7,5 ml) zugegeben. Schon nach kurzer Zeit tritt eine Trübung der Suspension ein und es bildet sich ein farbloses Sol. Das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden die Partikel mittels Zentrifuge abgetrennt und nacheinander zuerst mit Wasser (2 × 100 ml), dann mit Ethanol (100 ml) gewaschen. Für jeden Waschgang werden die Partikel mehrere Minuten lang im Ultraschallbad suspendiert und anschließend wieder mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Der erhaltene opake Feststoff wird zuerst unter vermindertem Druck bei 100 °C getrocknet und anschließend bei 600 °C im Vakuum getempert. Ausbeute: 1,46 g.

### 2.2 Si-H terminiertes Kieselgel

Für die Synthese von Si-H modifiziertem Kieselgelmaterial wurde die Vorschrift in [13] verwendet. In einem Quarzrohr ( $d = 5$  cm) mit Quarzfritte werden 3,6 g Kieselpuder (*fumed silica*, die Vorschrift ist auch für andere Kieselgelpräparationen geeignet) vorgelegt und in einen Röhrenofen eingeführt. Das mit Quarzwolle fixierte Kieselgel wird unter Vakuum ( $\approx 10$  mbar) zuerst 4 h lang bei 100 °C vorgetrocknet und dann innerhalb von weiteren 4 h auf 800 °C erhitzt. Diese Temperatur wird 14 h lang gehalten. Anschließend werden ebenfalls bei 800 °C 10 ml SOCl<sub>2</sub> mittels Argonstrom durch das Quarzrohr geleitet (der Kolben mit SOCl<sub>2</sub> wird dabei auf 70 °C erhitzt). Ist alles Thionylchlorid verbraucht, leitet man Wasserstoff durch das Rohr und erhöht die Temperatur auf 900 °C. Nach 90 min wechselt man wieder auf Argon und lässt

abkühlen. Ist eine Temperatur unter 300 °C erreicht, kann der Argonstrom abgestellt und das Quarzrohr luftdicht verschlossen werden. Man erhält ein opakes, voluminöses Pulver. Ausbeute: 3 g; DRIFT:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2290 ( $\nu_{\text{Si-H}}$ ), 3747 ( $\nu_{\text{O-H, isoliert}}$ ).

### 2.3 Komplexe vom M(salen)-Typ und Vorstufen

Die genauen Arbeitsvorschriften zur Synthese der einzelnen Vorstufen und Komplexe sowie die verwendeten Geräte zu ihrer Charakterisierung sind in [18] und [19] wiedergegeben.

### 2.4 Elektrochemische Experimente

Alle elektrochemischen Experimente wurden mit einem Autolab PGSTAT100 Potentiostaten der Firma Metrohm (Filderstadt) durchgeführt. Als Arbeitselektroden wurden Platinscheibenelektroden mit nominellen Durchmessern von  $d = 3$  mm verwendet. Als Gegenelektrode wurde ein 1 mm starker Pt-Draht verwendet. Für den Potentialstandard wurde eine Ag/AgClO<sub>4</sub> (0.01 M in 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/MeCN) Doppelreferenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare verwendet [20]. Als Elektrolyt diente NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,1 M). Alle angegebenen Potentiale wurden gegen das Formalpotential des Redoxpaares Ferrocen/Ferrocenium im entsprechenden Elektrolyten korrigiert [21]. Lösemittel wurden nach Standardmethoden gereinigt.

## 3 Resultate und Diskussion

### 3.1 Stöber-Materialien

Durch das Arbeiten in bestimmten Konzentrationsbereichen [22, 23, 24] lassen sich sphärische Stöber-Partikel mit geringer Porosität und Polydispersität darstellen. Für die Materialien **M1a - f** wurden Konzentrationen der Vorstufen innerhalb dieser Grenzen verwendet ( $c(\text{TEOS})^1 = 0,26$  M,  $c(\text{NH}_3) = 0,51$  M,  $c(\text{H}_2\text{O}) = 9,12$  M). Wie aus rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen (Abb. 1) hervorgeht, bleibt die sphärische Geometrie der Partikel erhalten.

Durch die Verwendung von Reaktionstemperaturen zwischen RT<sup>2</sup> und 75 °C kann ein sehr weiter Größenbereich abgedeckt werden. Durch Auswerten der REM-Aufnahmen und Messungen mittels dynamischer

---

<sup>1</sup>TEOS: Tetraethylorthosilicat

<sup>2</sup>RT: Raumtemperatur

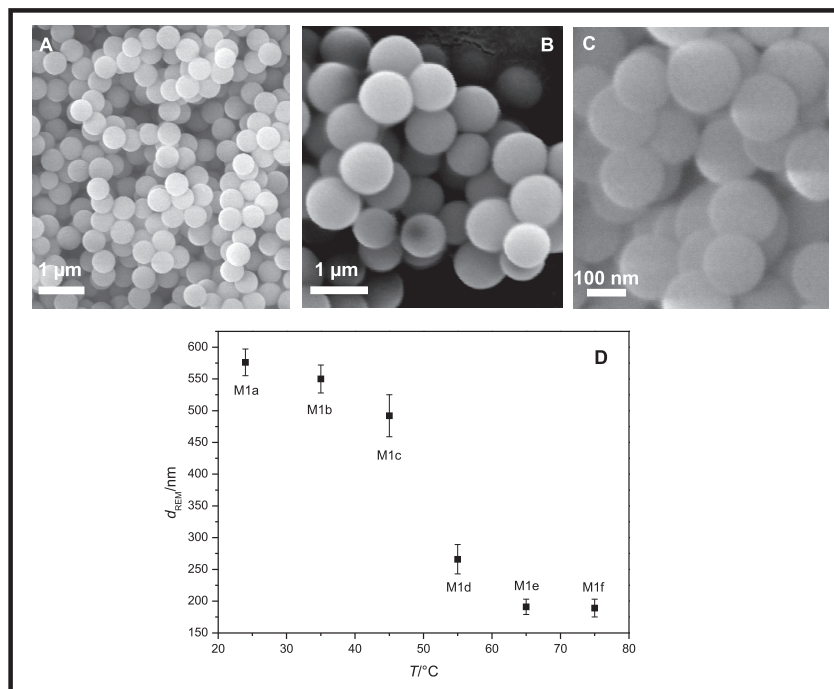


Abbildung 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Materialien **M1b** (A), **M1c** (B) und **M1f** (C) sowie das Verhalten des Partikeldurchmessers  $d_{\text{REM}}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (D; die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen wieder).

Tabelle 1: Verwendete Reaktionstemperaturen  $T$ , sowie physikalische Eigenschaften der Stöber-Materialien **M1a - f**.

Material	$T/^\circ\text{C}$	$d_{\text{REM}}/\text{nm}$	$d_{\text{DLS}}(\text{H}_2\text{O})/\text{nm}$	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_t/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{ext}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{REM}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
<b>M1a</b>	RT	$576 \pm 21$	566	8,88	2,84	6,04	5,64
<b>M1b</b>	35	$551 \pm 22$	573	7,90	2,13	5,76	5,90
<b>M1c</b>	45	$491 \pm 33$	472	8,63	1,92	6,70	6,61
<b>M1d</b>	55	$267 \pm 23$	242	15,53	2,55	12,98	12,24
<b>M1e</b>	65	$189 \pm 14$	172	23,00	3,31	20,69	17,02
<b>M1f</b>	75	$188 \pm 14$	183	23,46	3,75	19,71	17,24

Lichtstreuung (DLS) in Wasser wurden die Durchmesser der Partikel im trockenen sowie im suspendierten Zustand bestimmt (Tabelle 1). Der Verlauf von  $d_{\text{REM}}$  ist in Abbildung 1 D gezeigt. Im Bereich zwischen 40 und 60 °C scheint die Temperatur den größten Einfluss zu haben. Auftretende Temperaturinhomogenitäten haben hier einen sehr großen Einfluss auf  $d$ . Dies macht sich in einer erhöhten Poyldispersität bemerkbar (siehe **M1c**).

Dichtemessungen nach Gay-Lussac in Wasser (**M1a - f**) und mittels He (**M1a - d**) ergeben Werte für  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,9 \pm 0,1$  bzw.  $\rho_{\text{He}} = 2,20 \pm 0,03 \text{ g/cm}^{-3}$ . Da die Wassermoleküle nicht in Mikroporen eindringen können, ist der etwas kleinere Wert für  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  nicht unerwartet. Beide Werte zeigen, dass es sich bei **M1a - f** um dichte Kieselgelmaterialien mit geringer Porosität handelt (vgl. amorphes Kieselgel:  $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^{-3}$ ).

Die spezifische Oberfläche  $A$  der Partikel wurde durch Messungen der  $\text{N}_2$ -Adsorption und -Desorption bestimmt (BET-Methode; Tabelle 1). Die gemessenen Isothermen (Abb. 2) zeigen den nach [25] charakteristischen Verlauf (Typ II) für ein nichtporöses Material.

Die Mikroporosität, ausgedrückt durch die spezifische Porenfläche  $A_t$  ist gering (Tabelle 1; bestimmt durch eine  $t$ -plot Analyse der BET Daten). Die externe Oberfläche  $A_{\text{ext}}$  (gemessene Fläche abzüglich  $A_t$ ) korreliert gut mit der geometrischen Fläche  $A_{\text{REM}}$  die nach  $A_{\text{REM}} = 6/\rho d_{\text{REM}}$  [26] berechnet wurde (Abbildung 2 D).

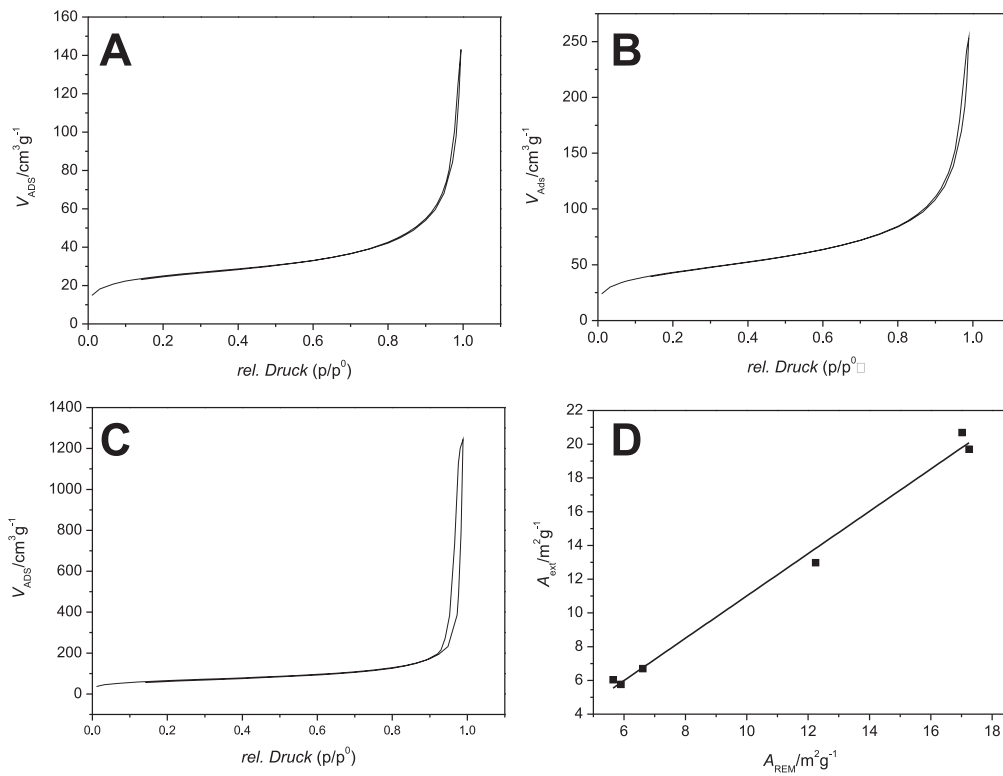


Abbildung 2:  $\text{N}_2$ -Adsorptions-Desorptions-Isothermen der Materialien **M1a** (A), **M1c** (B) und **M1f** (C) sowie die Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Werten für  $A_{\text{ext}}$  und den berechneten Werten für  $A_{\text{REM}}$  (D; Linie: linearer Fit,  $R^2 = 0,9901$ ).

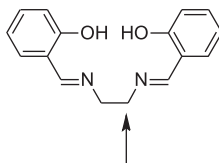


Abbildung 3: Salen-Grundgerüst. Der Pfeil markiert die zur Modifizierung mit einem Alkenylrest bevorzugte Position in der C2-Brücke.

$A_{\text{ext}}$  kann deshalb als maximal für die Modifikatoren zugängliche Fläche betrachtet werden.

Durch die im Rahmen dieser Arbeiten entwickelte Synthesestrategie können sphärische Stöber-Partikel mit geringer Polydispersität und Porosität hergestellt werden, die den Anforderungen (s. Einleitung) einer elektrochemischen Anwendung gerecht werden. Sie stellen eine Grundlage für hydridmodifizierte Materialien dar [13]. Die gewonnenen Ergebnisse wurden in [17] publiziert.

### 3.2 M(salen) Komplexe

Für die Anbindung von salen-Komplexen an Si-H modifiziertes Kieselgel muss in das Ligandensystem ein Substituent mit terminaler Doppelbindung eingeführt werden. Hierbei soll das Grundgerüst nur geringfügige Veränderungen erfahren. Die Modifikation wurde deshalb an einem C-Atom der C2-Brücke des salen-Liganden durchgeführt (Abb. 3).

In einer mehrstufigen konvergenten Synthese (Schema 1) wird ausgehend von Undecenylsäure **1** und D,L-Diaminopropionsäure **4** der Ligand **7** erhalten (im weiteren Verlauf als salDAPNundecenyl bezeichnet). Durch Umsetzung mit Kobalt-, Nickel- oder Kupferacetat ( $M(\text{OAc})_2$ ) werden dann die entsprechenden Komplexe **8** gebildet:  $\text{Co}(\text{salDAPNundecenyl})$ ,  $\text{Ni}(\text{salDAPNundecenyl})$ ,  $\text{Cu}(\text{salDAPNundecenyl})$ .

Die Reaktionen verlaufen in guten bis sehr guten Ausbeuten (50 - 90 %). Einzig die Umsetzung zum Kupferkomplex verläuft mit einer Ausbeute von  $\approx 30\%$  nur mäßig.

Die Komplexe **8** sollten mit dem Redoxpaar  $M(\text{II})/M(\text{III})$  redoxaktiv sein. Dies wurde mittels cyclischer Voltammetrie in 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$  bestätigt (Abbildung 4). Die Komplexe  $\text{Co}(\text{salDAPNundecenyl})$  (A) und  $\text{Ni}(\text{salDAPNundecenyl})$  (B) zeigen ein quasi-reversibles Verhalten, mit Mittelwertspotentialen  $\bar{E}(\text{II/III})$  von  $-412 \pm 4$  mV und  $395 \pm 3$  mV.  $\bar{E}$  ist in diesen Fällen ein guter Schätzwert für das Formalpotential  $E^0$ . Die Potentiale liegen nahe den Formalpotentialen von  $\text{Co}(\text{salen})$  (-465 mV) und  $\text{Ni}(\text{salen})$  (343 mV). Die katalytische Aktivität sollte durch den substituierten Liganden damit nicht beeinflusst werden.



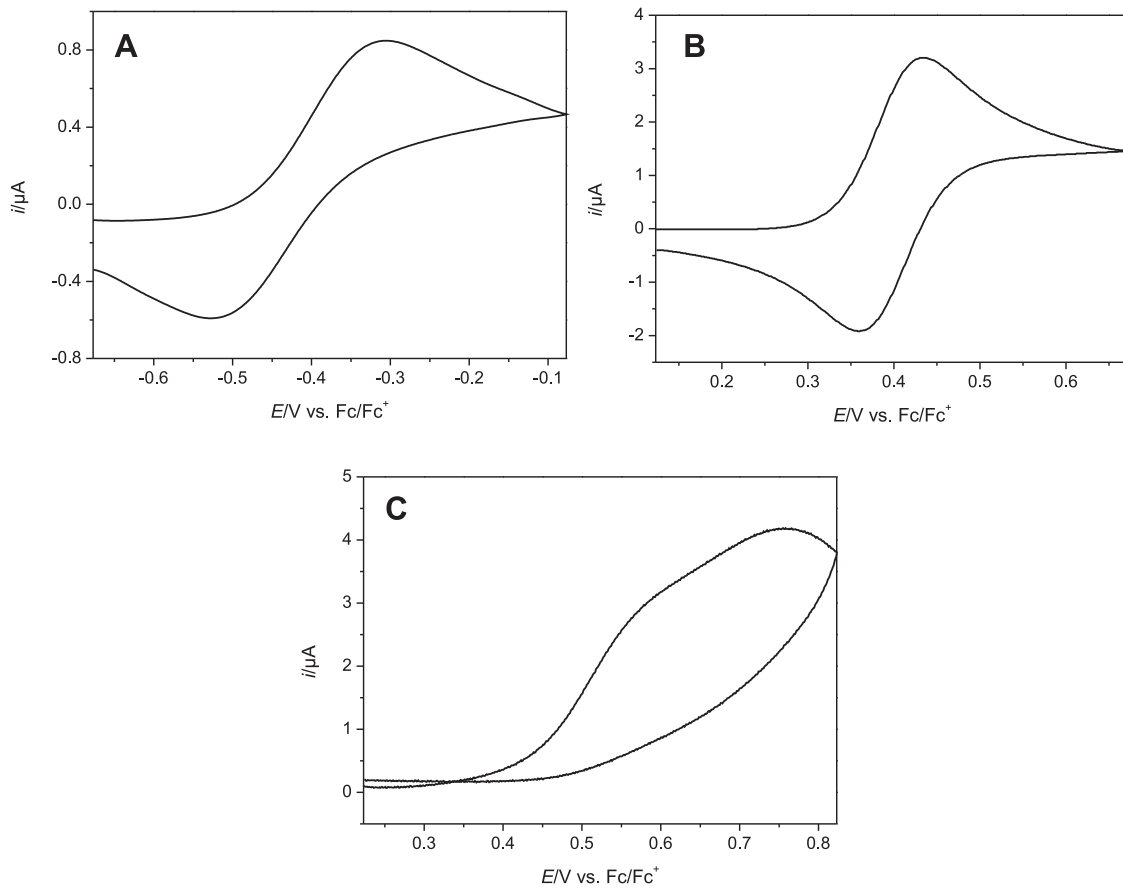
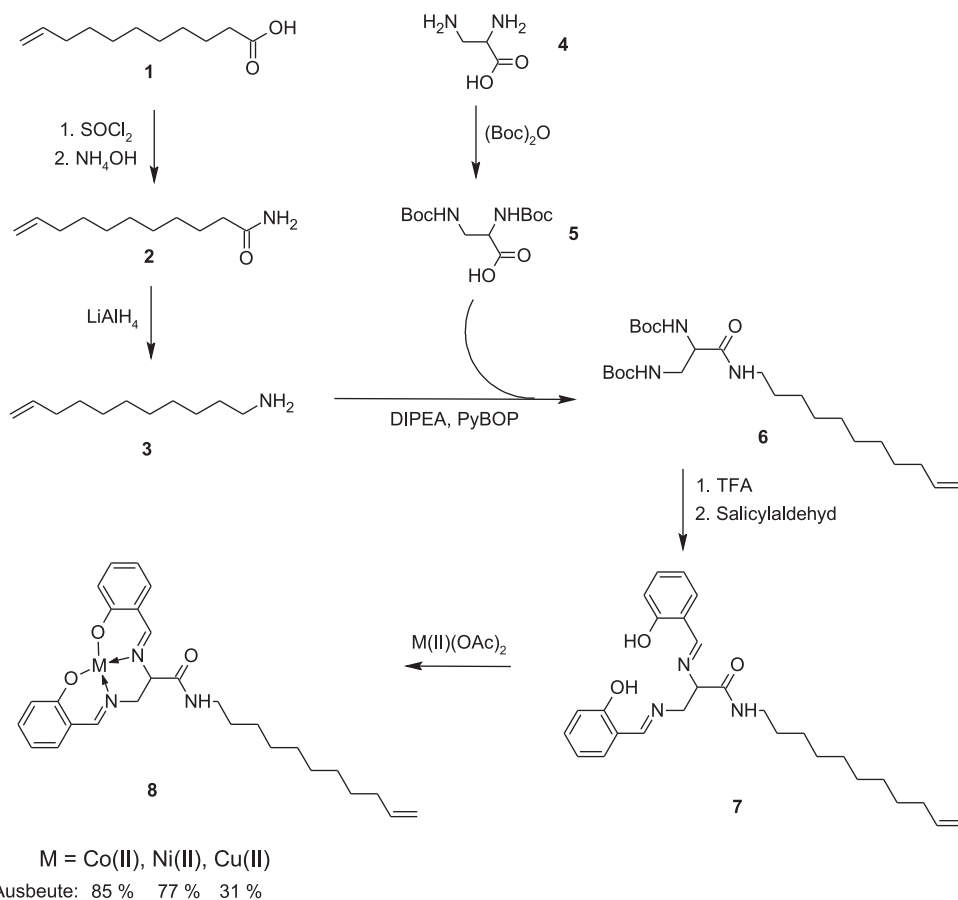


Abbildung 4: Cyclovoltammogramme der M(salDAPNundecenyl) Komplexe ( $M = \text{Co, Ni, Cu}$ ) in 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$  an einer Pt-Elektrode. A:  $\text{Co}(\text{salDAPNundecenyl})$ ,  $v = 50 \text{ mV/s}$ ,  $c = 0,339 \text{ mM}$ ; B:  $\text{Ni}(\text{salDAPNundecenyl})$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ ,  $c = 0,267 \text{ mM}$ ; C:  $\text{Cu}(\text{salDAPNundecenyl})$ ,  $v = 200 \text{ mV/s}$ ,  $c = 0,149 \text{ mM}$  ( $v = \text{Vorschubgeschwindigkeit}$ ; alle Voltammogramme sind grundstromkorrigiert).



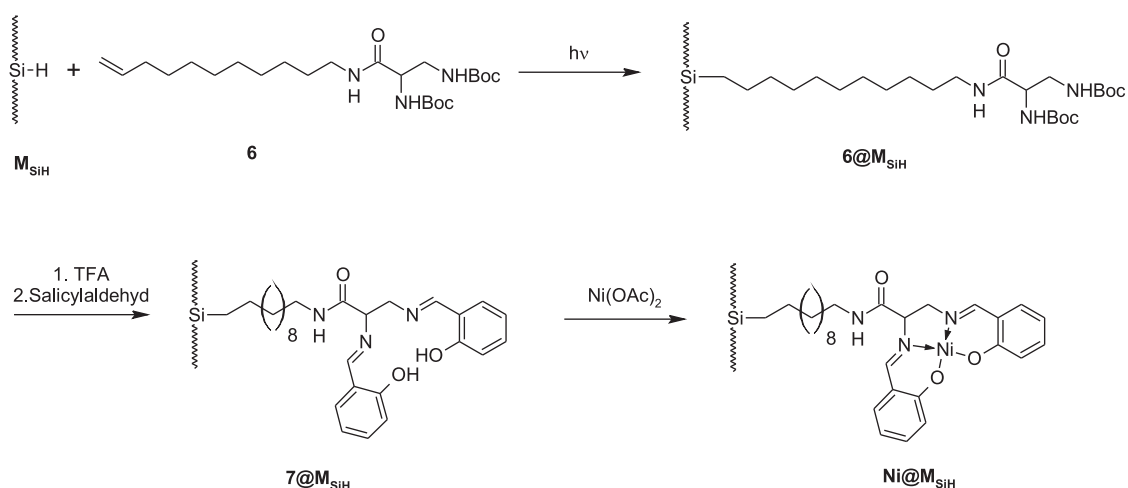
Schema 1: Mehrstufige Synthese, die zu den M(Salen)-Komplexen **8** führt [18, 19]. Durch die Verwendung von **4** als Edukt wird zusätzlich eine chirale Information in das Ligandensystem eingeführt.

Der Kupferkomplex zeigt eine chemisch irreversible Elektronentransferreaktion mit einer breiten Oxidationswelle mit Schulter um 700 mV (Abbildung 4 C). Vermutlich findet eine Folgereaktion im Anschluss an den Elektronentransfer statt.

Vergleicht man die elektrochemischen Eigenschaften der drei Komplexe, sollte sich der Nickel-Komplex aufgrund seines positiven Mittelwertspotentials und der damit einhergehenden Oxidationsstabilität am besten für eine Immobilisierung eignen.

### 3.3 Entwicklung einer Synthesestrategie zur Immobilisierung von Ni(salDAPNundecenyl)

Die Anbindung mittels einer photochemisch induzierten Hydrosilylierungsreaktion auf einem mit Si-H Gruppen modifiziertem Material ist zu mehreren Zeitpunkten in der Synthese des Komplexes denkbar, da die Doppelbindung schon mit **1**, im ersten Reaktionschritt, eingeführt wird. Da eine Charakterisierung der modifizierten Materialien durch die geringe Oberflächenkonzentrationen erschwert wird, sollte die Anbindung allerdings nicht verfrüht geschehen. Die photochemische Anbindung des N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden sowie des Komplexes wird vermutlich durch starke Absorption der aromatischen Systeme im UV-Bereich gestört. Daher wurde versucht, die Anbindung mit der Zwischenstufe **6** nach Schema 2 durchzuführen.



Schema 2: Festphasensynthese zur Immobilisierung von Ni(salDAPNundecenyl) auf  $\text{M}_{\text{SiH}}$ . Material  $\text{Ni@M}_{\text{SiH}}$  wird in vier Stufen gebildet.

Als Modellmaterial für die Anbindung von Ni(salDAPNundecenyl) wurde ein nach der in [13] beschriebenen Methode hydrierter Kieselpuder (*fumed silica*) verwendet. Dieses Material besteht aus agglomerierten Partikel mit  $d \approx 7$  nm und weist dadurch eine große spezifische Oberfläche von  $\approx 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  auf. Dies sollte eine hohe Beladung erlauben und somit eine Charakterisierung der einzelnen Stufen erleichtern. Im Folgenden wird das Si-H terminierte Material mit  $\text{M}_{\text{SiH}}$  abgekürzt.

Die erfolgreiche Anbindung von **6** an  $\text{M}_{\text{SiH}}$  wurde mittels der  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR- sowie mittels DRIFT-Spektroskopie bestätigt (Abb. 5). Durch Bestimmung des C-Gehalts durch Elementaranalyse wurde eine spezifische Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  von  $166 \mu\text{mol/g}$  ermittelt. In einer Festphasen-Synthese wird nun das Ligandensystem direkt auf dem Partikel aufgebaut. Nach Entschützen und Kondensation mit

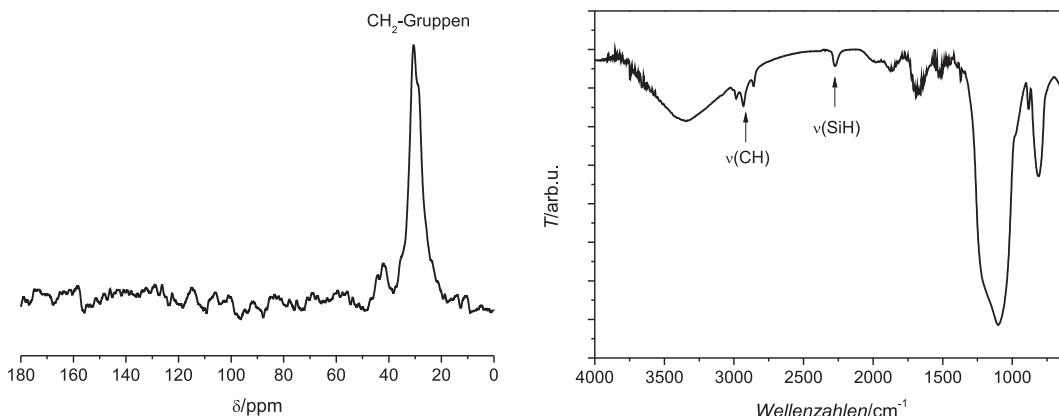


Abbildung 5:  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR- (links) und DRIFT-Spektrum (rechts) von Material  $6@M_{\text{SiH}}$ .

Salicylaldehyd erhält man Material  $7@M_{\text{SiH}}$  mit  $\Gamma = 51 \mu\text{mol/g}$ . Vermutlich wird durch die stark sauren Bedingungen während der Entschützung der Aminogruppen auch ein Teil des Diamins entfernt.

Die Umsetzung mit  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  führt zur Komplexbildung und schließlich zu  $\text{Ni}@M_{\text{SiH}}$ . Die Elementaranalyse liefert einen Wert für  $\Gamma$  von  $49 \mu\text{mol/g}$ . Messungen mittels AES-ICP ergaben eine spezifische Nickelkonzentration von  $\Gamma_{\text{Ni}} = 70 \mu\text{mol/g}$ . Der gegenüber dem C-Anteil erhöhte Wert kann auf Ni-Ionen zurückgeführt werden, die durch deprotonierte Resthydroxygruppen auf der Kieselgeloberfläche koordiniert werden [27]. Durch die Verminderung von  $\Gamma$  wird die Charakterisierung stark erschwert. Die gezeigte Synthesestrategie muss deshalb in weiteren Arbeiten im Hinblick auf die Stabilität der einzelnen Stufen sowie die Oberflächenbeladung optimiert werden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Während der Förderungsdauer konnten mehrere Stöber-Materialien (**M1a - f**), die den Ansprüchen einer elektrochemischen Anwendung entsprechen, dargestellt und charakterisiert werden. Durch ihre wohldefinierte Geometrie und ihr geringes Maß an Porosität stellen sie eine homogene Umgebung für Modifikatoren zur Verfügung.

Die erfolgreiche Synthese verschiedener Übergangsmetallkomplexe (Co, Ni, Cu) des salen-Typs wurde mittels spektroskopischer und elektrochemischer Methoden bestätigt. Dabei zeichnet sich der Nickel-Komplex durch ein stark positives Oxidationspotential und somit einer hohen Stabilität aus. Das diamagnetische Ni(II)-Zentralatom lässt, gegenüber den paramagnetischen Co(II)- und Cu(II)-Spezies, auch eine NMR-

spektroskopische Untersuchung zu. Dies erleichtert vor allem die Charakterisierung modifizierter Materialien.

Des Weiteren gelang durch eine photochemisch induzierte Hydrosilylierungsreaktion die Anbindung einer Ligandenvorstufe an ein Si-H modifiziertes Kieselgelmaterial mit großer spezifischer Oberfläche, welche eine spektroskopische Charakterisierung (DRIFT, NMR) erlaubt. Die weitere Umsetzung zum N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden bzw. zum gewünschten Komplex, verläuft unter Abnahme der spezifischen Oberflächenkonzentration. In weiteren Arbeiten müssen diese Schritte optimiert und weiter ausgebaut werden. Gelingt dies, kann das erarbeitete Konzept auf Stöber-Partikel angewandt werden, womit aktive partikuläre Systeme, aufgebaut nach dem *Kern/Hülle*-Prinzip, zugänglich werden. Diese sollten durch direkten Kontakt der redoxaktiven Hülle eine elektrochemische Aktivierung und somit eine mögliche *Schaltung* der katalytischen Aktivität erlauben.

## Literatur

- [1] D. ASTRUC, F. LU and J. R. ARANZAES, *Angew. Chem. Int. Ed.* **117**, 8062–8083 (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7852–7872 (2005).
- [2] Z.-L. LU, E. LINDNER and H. A. MAYER, *Chem. Rev.* **102**, 3543–3578 (2002).
- [3] F. NOVAK, B. SPEISER, E. LINDNER, Z.-L. LU and H. A. MAYER, *Angew. Chem.* **116**, 2059–2062 (2004); *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2025–2028 (2004).
- [4] E. STECKHAN, *Angew. Chem.* **98**, 681–699 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed.* **25**, 693–701 (2004).
- [5] W. STÖBER, A. FINK and E. BOHN, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
- [6] N. PLUMERÉ and B. SPEISER, *Electrochim. Acta* **53**, 1244–1251 (2007).
- [7] C. A. BEASLEY and R. W. MURRAY, *Langmuir* **25**, 10370–10375 (2009).
- [8] T. KUSAMOTO, J. RUIZ and D. ASTRUC, *New J. Chem.* **33**, 2204–2207 (2009).
- [9] A. BUDNY, F. NOVAK, N. PLUMERÉ, B. SCHETTER, B. SPEISER, D. STRAUB, H. A. MAYER and M. REGINEK, *Langmuir* **22**, 10605–10611 (2006).
- [10] J. M. BURIAK, *Chem. Rev.* **102**, 1271–1308 (2002).
- [11] N. PLUMERÉ, B. SPEISER, B. DIETRICH, K. ALBERT, J. J. PESEK and M. T. MATYSKA, *Langmuir* **25**, 13481–13487 (2009).
- [12] V. FELDMANN, J. ENGELMANN, S. GOTTSCHALK and H. A. MAYER, *J. Colloid Interface Sci.* **366**, 70–79 (2012).
- [13] N. PLUMERÉ, B. SPEISER, H. A. MAYER, D. JOOSTEN and L. WESEMANN, *Chem. Eur. J.* **15**, 936–946 (2009).
- [14] L. A. BELYAKOVA, A. M. VARVARIN and V. M. LINKOV, *Colloids Surf., A* **168**, 45–52 (2000).
- [15] R. D. JONES, D. A. SUMMERVILLE and F. BASOLO, *Chem. Rev.* **79**, 139–179 (1979).
- [16] T. BELSER and E. N. JACOBSEN, *Adv. Synth. Catal.* **350**, 967–971 (2008).
- [17] N. PLUMERÉ, A. RUFF, B. SPEISER, V. FELDMANN and H. A. MAYER, *J. Colloid Interface Sci.* **368**, 208–219 (2012).

- [18] J. RAUNECKER, *Zulassungsarbeit Universität Tübingen*, <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:21-opus-44529> (2009).
- [19] A. SCHANK, *Diplomarbeit Universität Tübingen*, <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:21-opus-58781> (2011).
- [20] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER and H. STAHL, *Curr. Sep.* *13*, 42–44 (1994).
- [21] G. GRITZNER and J. KŮTA, *Pure Appl. Chem.* *56*, 461–466 (1984).
- [22] D. L. GREEN, S. JAYASUNDARA, Y.-F. LAM and M. T. HARRIS, *J. Non-Cryst. Solids* *315*, 166–179 (2003).
- [23] G. H. BOGUSH, M. A. TRACY and C. F. ZUKOSKI IV, *J. Non-Cryst. Solids* *104*, 95–106 (1988).
- [24] X.-D. WANG, Z.-X. SHEN, T. SANG, X.-B. CHENG, M.-F. LI, L.-Y. CHEN and Z.-S. WANG, *J. Colloid Interface Sci.* *341*, 23–29 (2010).
- [25] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL and T. SIEMIENIEWSKA, *Pure Appl. Chem.* *57*, 603–619 (1985).
- [26] S. J. GREGG and K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity Academic Press, London*, p. 26 (1982).
- [27] D. GAJAN and C. COPERET, *New J. Chem.* *35*, 2403–2408 (2011).