

---

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

---

**Organische Modifizierung von mesoporösen  
Silicaten unter der Verwendung  
metallorganischer Reagenzien**

—

**Strategie, Variabilität und Anwendungen**

von

Stephan Angloher

aus Gräfelfing

März 2006

### **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Thomas Bein betreut.

### **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 3. März 2006

---

(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am 3. März 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bein
2. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Knözinger

Mündliche Prüfung am 05. April 2006

Meinen Eltern

**Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand im Arbeitskreis von Professor T. Bein am Institut für physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Herrn Professor Thomas Bein, meinem Doktorvater, danke ich ganz herzlich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, für sein Vertrauen in meine Arbeit, sein fortwährendes Interesse und seine stete Unterstützung.

Herrn Professor Helmut Knözinger vom Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München gebührt mein großer Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein ganz besonders herzliches Dankeschön möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen vom Arbeitskreis aussprechen. Mit ihnen durfte ich drei interessante und aufregende Jahre am Lehrstuhl verbringen und lernte viele von ihnen als Freunde schätzen. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Dr. Jürgen Sauer, der mir mit seinem Fachwissen und seiner großen Erfahrung immer wieder eine wichtige Hilfe war. Nicht zuletzt danke ich den angehenden Doktoren/ -innen Enrica Biemmi, Lea Mühlstein, Barbara Platschek, Alex Darga, Hendrik van Heyden und Johannes Kobler, mit denen ich wohl die schönste Zeit im AK verbracht habe. Den Neuen, seien es Diplomanden oder Doktoranden möchte ich viel Glück für ihre Arbeit wünschen und dass sie ebensoviel Spaß dabei empfinden, wie ich es durfte.

Herrn Professor Norbert Stock möchte ich neben der fachlichen Unterstützung ganz herzlich für die richtige Zuteilung des Praktikumsaales im Biologenpraktikum danken, im Rahmen dessen ich meine zukünftige Frau kennen lernte.

Sibylle und Bernd danke ich für die unzähligen Tage, an denen ich in meinen Schreibpausen von ihrem Zuhause aus in den See springen durfte oder dabei helfen konnte, den Kater zu bändigen.

Ein ganz herzliches, warmes Dankeschön geht an Tine, meine Eltern und meine Schwester sowie an meine Freunde. Ich bedanke mich bei allen für Ihre liebe Unterstützung, Ihre Ermutigung, Ihre Geduld und vor allem für die oft so wichtige Ablenkung.

## Kurzfassung

Die Entdeckung von mesoporösen silicatischen Materialien der M41S-Familie im Jahr 1992 durch Beck et al. führte rasch zur Entwicklung einer großen Bandbreite an periodischen mesoporösen Silicaten. Die durch Sol-Gel-Chemie hergestellten Materialien basieren auf einem sogenannten „Self-assembly-process“ von Silica-Vorstufen vermittelt durch strukturgebende Reagenzien. Von den porösen Materialien wird erwartet, dass sie eine entscheidende Rolle in der Entwicklung neuer Katalysatoren und Absorber, in der Immobilisierung von Enzymen, als Wirtsstruktur für Nanopartikel und als Membran für Ultrafiltrationsprozesse spielen. Für gewöhnlich ist der Einsatz der funktionellen anorganisch-organischen Hybridmaterialien direkt an die organische Modifizierung der Oberfläche des anorganischen Wirtsgitters gebunden. Um dies zu erreichen, können drei Methoden herangezogen werden. Zu den Standard-Techniken zählen die Methoden der „Co-Kondensation“ und des „Post-synthesis-grafting“. Eine modernere Methode beruht auf der Forschungsarbeit von Yamamoto und Tatsumi aus dem Jahr 2000. Ihnen gelang es, die Oberfläche mesoporöser Silicate in einer zweistufigen Reaktion mit metallorganischen Reagenzien zu modifizieren. Aufbauend auf deren Publikation konnte im Rahmen dieser Arbeit eine wesentlich effizientere, ökonomisch vorteilhaftere und einfacher zu handhabende Reaktion zur organischen Modifizierung mesoporöser Silicate mit metallorganischen Reagenzien wie Grignard- oder Organolithium-Verbindungen entwickelt werden.

In den ersten Kapiteln der vorliegenden Arbeit wird eine Übersicht über die Entwicklung dieser neuen „Ein-Topf-Reaktion“ gegeben und die Optimierung der Prozess-Parameter vorgestellt (Kapitel 4 und 5). Das folgende Kapitel befasst sich mit dem sterischen Einfluss der organischen Moleküle auf der modifizierten Oberfläche und den daraus resultierenden Dimensionsänderungen innerhalb der Poren (Kapitel 6). Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die neue Reaktion optimiert und ihr Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit untersucht worden ist, wird in Kapitel 7 erstmals die Funktionalisierung der Silicamatrix vorgestellt. Unter Verwendung metallorganischer Reagenzien wurden Doppel- und Dreifachbindungssysteme an der Silicaoberfläche verankert. Von der neu entwickelten Methode ausgehend zeigt Kapitel 8, dass es möglich ist, funktionelle Moleküle mit Heteroatomen in die Struktur einzuführen. So gelang es stickstoffhaltige Moleküle

wie Pyridin, schwefelhaltige Moleküle wie Thiophen und Moleküle mit Kohlenstofffunktionalität wie Nitrile oder Acetale in den Festkörper einzuführen. Dass die synthetisierten anorganisch-organischen Hybridmaterialien dazu in der Lage sind, neue Reaktionen einzugehen, konnte anhand von Reaktionen wie etwa der Azokupplung oder der Meerwein-Schuster-Reaktion in den Poren des Festkörpers gezeigt werden (Kapitel 9). Die neuartigen anorganisch-organischen Hybridmaterialien boten sich aufgrund ihrer vielfältigen Funktionalitäten für eine Reihe von Applikationen an. Die Bandbreite reicht hierbei vom Einsatz als feste Base in der heterogenen Organo-Katalyse (Michael-Addition) über den Aufbau eines photochemischen „Triggered-release-systems“ für den „Medical-care“-Sektor bis hin zur Wirtsmatrix für die „Exotemplating-Synthese“ von Metall- beziehungsweise Metalloxid-Nanopartikeln (Kapitel 10, 11 und 12).

Der Kopf ist rund,  
damit das Denken die  
Richtung ändern kann.

*Francis Picabia*

**Inhaltsverzeichnis**

Ehrenwörtliche Versicherung	II
Danksagung	IV
Kurzfassung	V
Inhaltsverzeichnis	VII

1 Einleitung und Zielsetzung 1

1.1 Nanotechnologie: Kleine Teilchen – große Zukunft?	1
1.1.1 Der Top-down-approach	3
1.1.2 Der Bottom-up-approach	4
1.1.3 Perspektiven der Nanotechnologie	5
1.2 Anorganische nanostrukturierte Materialien	6
1.2.1 Einführung in die Thematik	6
1.2.2 Mesoporöse Materialien auf Silikatbasis	7
1.2.3 Synthesemöglichkeiten und Strukturvielfalt mesoporöser Materialien	8
1.2.4 Applikationen der mesoporösen Silikate	12
1.3 Organische Modifizierung mesoporöser Silikate	14
1.3.1 Organische Modifizierung durch „Post-synthesis-grafting“	14
1.3.2 Organische Modifizierung durch Co-Kondensation	18
1.3.3 Organische Modifizierung durch metallorganische Reagenzien	21
1.4 Anorganisch-organische Hybridkatalyse	23
1.4.1 Allgemeine Einführung in die Thematik	23
1.4.2 Basenkatalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Materialien	24
1.4.3 Säure-Katalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Katalysatoren	25
1.4.4 Naturstoff-Katalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Materialien	27
1.5 Zielsetzung	29
1.6 Literatur	31

2 Charakterisierung 42

2.1 Sorption	43
2.1.1 Die Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode	43
2.1.2 Die Kelvingleichung und die BJH-Theorie	45
2.1.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	46
2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	47

---

2.2.1 Physikalischer Hintergrund	47
2.2.2 Substanzidentifizierung	48
2.2.3 Partikelgrößenbestimmung	48
2.2.4 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	48
2.3 Schwingungs-Spektroskopie	49
2.3.1 Infrarot-Spektroskopie	49
2.3.2 Raman-Spektroskopie	50
2.3.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	51
2.4 UV-Vis-Spektroskopie	51
2.4.1 Theoretischer Hintergrund des Messprinzips	51
2.4.2 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	52
2.5 NMR-Spektroskopie	53
2.5.1 NMR-Spektroskopie in Lösung	53
2.5.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie	54
2.5.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	55
2.6 Elektronen-Mikroskopie	55
2.6.1 Rasterelektronen-Mikroskopie	56
2.6.2 Transmissionselektronen-Mikroskopie	56
2.6.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	57
2.7 Thermische Analyse	57
2.7.1 TGA-Messungen	57
2.7.2 DSC-Messungen	58
2.7.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	58
2.8 Dynamic-Light-Scattering	58
2.8.1 Theoretischer Hintergrund des Messprinzips	58
2.8.2 Gerätebeschreibung und Messbedingungen	59
2.9 Literatur	60
<b>3 Synthese der mesoporösen Matrix</b>	<b>61</b>
<hr/>	
3.1 Einleitung	61
3.1.1 Einführung in die Thematik	61
3.1.2 Zielsetzung	62
3.2 Experimenteller Teil	62
3.2.1 Synthese der Referenzprobe von MCM-41	62

Inhaltsverzeichnis	IX
3.2.2 Hochskalierung des Referenzansatzes von MCM-41	62
3.3 Diskussion der Ergebnisse	63
3.3.1 Synthese und Analytik der Referenzprobe von MCM-41	63
3.3.2 Hochskalierung des Ansatzes für MCM-41	66
3.4 Zusammenfassung	70
3.5 Literatur	71
<b><u>4 Organische Modifizierung von MCM-41 durch metallorganische Reagenzien</u></b>	<b>73</b>
4.1 Einleitung	73
4.1.1 Einführung in die Thematik	73
4.1.2 Zielsetzung	74
4.2 Experimenteller Teil	75
4.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien	75
4.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung von MCM-41	75
4.2.3 Allgemeine Vorschrift zur direkten Alkylierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien	76
4.2.4 Übersicht über die synthetisierten Proben und ihre Nomenklatur	76
4.3 Diskussion der Ergebnisse	77
4.4 Zusammenfassung	90
4.5 Literatur	91
<b><u>5 Optimierung der Reaktionsbedingungen der metallorganischen Modifizierung</u></b>	<b>93</b>
5.1 Einleitung	93
5.1.1 Einführung in die Thematik	93
5.1.2 Zielsetzung	94
5.2 Experimenteller Teil	94
5.3 Diskussion der Ergebnisse	94
5.3.1 Optimierung der Reaktionszeit	95
5.3.2 Optimierung der Reaktionstemperatur	98
5.3.3 Optimierung der eingesetzten Konzentration an Alkylierungsmittel	102
5.4 Zusammenfassung	105
5.5 Literatur	106

---

<b>6 Sterischer Einfluss der organischen Modifizierung in MCM-41</b>	<b>107</b>
6.1 Einleitung	107
6.1.1 Einführung in die Thematik	107
6.1.2 Zielsetzung	108
6.2 Experimenteller Teil	108
6.2.1 Vorschrift zur Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagentien	108
6.2.2 Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Komponente	108
6.3 Diskussion der Ergebnisse	110
6.3.1 Einfluss der Modifizierung mit n-Alkanen auf die Porosität von MCM-41	110
6.3.2 Einfluss sterisch gehinderter Moleküle auf die Porosität von modifiziertem MCM-41	114
6.3.3 Charakterisierung benzoider Systeme in den Poren von MCM-41	116
6.4 Zusammenfassung	117
6.5 Literatur	118
<b>7 Modifizierung von MCM-41 durch organische Moleküle mit Mehrfachbindungen</b>	<b>120</b>
7.1 Einleitung	120
7.1.1 Einführung in die Thematik	120
7.1.2 Zielsetzung	122
7.2 Experimenteller Teil	122
7.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit MCM-41	122
7.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Verbindungen mit Acetylengruppen	123
7.2.3 Vorschrift zur Darstellung von 4-Lithium-vinylbenzol	123
7.3 Diskussion der Ergebnisse	123
7.4 Zusammenfassung	131
7.5 Literatur	132
<b>8 Organische Funktionalisierung von MCM-41</b>	<b>134</b>
8.1 Einleitung	134
8.1.1 Einführung in die Thematik	134
8.1.2 Zielsetzung	135

---

8.2 Experimenteller Teil	135
8.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der metallorganischen Spezies mit MCM-41	135
8.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Verbindung	136
8.3 Diskussion der Ergebnisse	137
8.3.1 Verankerung schwefelhaltiger Moleküle in den Poren von MCM-41	137
8.3.2 Verankerung stickstoffhaltiger Moleküle in den Poren von MCM-41	143
8.3.3 Verankerung von Molekülen mit Kohlenstoff-Funktionalität in MCM-41	150
8.4 Zusammenfassung	157
8.5 Literatur	159
<hr/>	
9 Methoden zum Aufbau komplexer Strukturen in den Poren von MCM-41	161
9.1 Einleitung	162
9.1.1 Einführung in die Thematik	162
9.1.2 Zielsetzung	163
9.2 Experimenteller Teil	163
9.2.1 Modifizierung von Verbindungen mit Schwefel-Funktionalität	163
9.2.1.1 Alkylierung des Thiols in SH.MCM	163
9.2.1.2 Oxidation des Thiols in SH.MCM	164
9.2.2 Modifizierung von Verbindungen mit Stickstoff-Funktionalität	164
9.2.2.1 Alkylierung des primären Amins in NH <sub>2</sub> .MCM	164
9.2.2.2 Synthese eines Imins in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	164
9.2.2.3 Synthese eines Amids in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	164
9.2.2.4 Modifizierungen von NH <sub>2</sub> .MCM durch Diazotierung	165
9.2.2.4.1 Die Sandmeyer-Reaktion in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	165
9.2.2.4.2 Azokupplung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	165
9.2.2.4.3 Meerwein-Alkylierung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	166
9.2.3 Modifizierung von Verbindungen mit Kohlenstoff-Funktionalität	166
9.2.3.1 Hydrolyse des Acetals zum Aldehyd in ACE.MCM	166
9.2.3.2 Hydrolyse des Nitrils zum Amid in CN.MCM	166
9.3 Diskussion der Ergebnisse	168
9.3.1 Modifizierungen von mesoporösen Verbindungen mit Schwefel-Funktionalität	168

Inhaltsverzeichnis	XII
<hr/>	
9.3.1.1 Alkylierung des Thiols in SH.MCM	168
9.3.1.2 Oxidation des Thiols in SH.MCM	171
9.3.2 Modifizierungen von mesoporösen Festkörpern mit Stickstoff-Funktionalität	174
9.3.2.1 Alkylierung von NH <sub>2</sub> .MCM zum quartären Ammoniumsalz	174
9.3.2.2 Bildung einer Schiffschen Base in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	176
9.3.2.3 Peptidkupplung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	179
9.3.2.4 Modifizierung von NH <sub>2</sub> .MCM durch Diazotierung	183
9.3.2.4.1 Die Sandmeyer-Reaktion in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	184
9.3.2.4.2 Azokupplung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	187
9.3.2.4.3 Meerwein-Schuster-Reaktion in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM	190
9.3.3 Modifizierungen von mesoporösen Verbindungen mit Kohlenstoff-Funktionalität	192
9.4 Zusammenfassung	200
9.5 Literatur	201
<b><u>10 Katalytische Michael-Addition in modifizierten mesoporösen Festkörpern</u></b>	<b><u>203</u></b>
10.1 Einleitung	203
10.1.1 Einführung in die Thematik	203
10.1.2 Zielsetzung	204
10.2 Experimenteller Teil	204
10.3 Diskussion der Ergebnisse	206
10.4 Zusammenfassung	215
10.5 Literatur	216
<b><u>11 Photochemisch induzierte Freisetzung von Molekülen aus MCM-41</u></b>	<b><u>218</u></b>
11.1 Einleitung	218
11.1.1 Einführung in die Thematik	218
11.1.2 Zielsetzung	219
11.2 Experimenteller Teil	219
11.2.1 Funktionalisierung von MCM-41 mit Anilin	219
11.2.2 Peptidkupplung der photoaktiven Gruppe an NH <sub>2</sub> .MCM	219
11.2.3 Kupplung des Farbstoffes an PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM	220
11.3 Diskussion der Ergebnisse	221

---

11.3.1 Experimenteller Aufbau der photoaktiven Strukturen	221
11.3.2 Bestimmung der Photoaktivität von FL.PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM	226
11.3.3 Bestimmung der photochemisch induzierten Abgabekonzentration	229
11.4 Zusammenfassung	233
11.5 Literatur	233
<b>12 Metall- und Metalloxide in den Poren von MCM-41</b>	<b>235</b>
12.1 Einleitung	236
12.1.1 Einführung in die Thematik	236
12.1.2 Zielsetzung	237
12.2 Experimenteller Teil	237
12.2.1 Fällung und Calcinierung der Metallsalze aus wässriger Lösung mit SH.MCM	237
12.2.2 Synthese der Vergleichsmaterialien durch Imprägnierung von MCM-41 mit wässrigen Metallsalzlösungen	238
12.3 Diskussion der Ergebnisse	239
12.3.1 Synthese von Chromoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	239
12.3.2 Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	244
12.3.3 Synthese von Vanadiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	247
12.3.4 Synthese von Nickeloxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	251
12.3.5 Synthese von Silber-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	253
12.3.6 Synthese von Gold-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	257
12.3.7 Synthese von Palladium-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	261
12.3.8 Synthese von Platin-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	264
12.3.9 Synthese von Kupferoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	266
12.3.10 Synthese von Molybdänoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	268
12.3.11 Synthese von Zinndioxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	270
12.3.12 Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	274
12.3.13 Synthese von Indiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	276
12.3.14 Synthese von Bleioxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	280
12.3.15 Synthese von Bismutoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	284
12.3.16 Synthese von Titanoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	288

---

12.3.17	Synthese von Manganoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	291
12.3.18	Synthese von Cobaltoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	294
12.3.19	Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus einem Eisen-(III)-salz in den Poren von MCM-41	297
12.3.20	Synthese von Europiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41	299
12.4	Zusammenfassung	302
12.5	Literatur	303
<b>13</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>308</b>
13.1	Einführung	308
13.2	Entwicklung einer neuen Modifizierungstechnik für die organische Funktionalisierung von MCM-41	308
13.3	Variabilität der Reaktion hinsichtlich der Funktionalisierung von MCM-41	309
13.4	Applikationen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien	311
13.5	Ausblick	313
<b>14</b>	<b>Anhang</b>	<b>315</b>
14.1	Stickstoff-Sorptions-Isothermen	315
14.2	Thermogravimetrische Daten	317
<b>Lebenslauf</b>		<b>319</b>
<b>Vorträge und Präsentationen</b>		<b>321</b>

---

## 1 Einleitung und Zielsetzung

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
1.1	Nanotechnologie: Kleine Teilchen – große Zukunft?.....	1
1.1.1	Der Top-down-approach .....	3
1.1.2	Der Bottom-up-approach.....	4
1.1.3	Perspektiven der Nanotechnologie .....	5
1.2	Anorganische nanostrukturierte Materialien .....	6
1.2.1	Einführung in die Thematik.....	6
1.2.2	Mesoporöse Materialien auf Silicatbasis .....	7
1.2.3	Synthesemöglichkeiten und Strukturvielfalt mesoporöser Materialien ..	8
1.2.4	Applikationen der mesoporösen Silicate .....	12
1.3	Organische Modifizierung mesoporöser Silicate .....	14
1.3.1	Organische Modifizierung durch „post-synthesis-grafting“ .....	14
1.3.2	Organische Modifizierung durch Co-Kondensation .....	18
1.3.3	Organische Modifizierung durch metallorganische Reagenzien.....	21
1.4	Anorganisch-organische Hybridkatalyse .....	23
1.4.1	Allgemeine Einführung in die Thematik.....	23
1.4.2	Basenkatalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Materialien .....	24
1.4.3	Säure-Katalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Katalysatoren ....	25
1.4.4	Naturstoff-Katalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Materialien...	27
1.5	Zielsetzung .....	29
1.6	Literatur .....	31

### 1.1 Nanotechnologie: Kleine Teilchen – große Zukunft?

So titelte 2005 eine Studie zur Risikoabschätzung der Nanotechnologie des Rückversicherers Swiss Re<sup>1</sup>. Die Nanotechnologie ist eine grundlegend neue Entwicklung in der industriellen Gesellschaft. Sie reflektiert die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung in vielen Bereichen der heutigen Technologien. Waren es in den 70er und 80er Jahren das Schlagwort „*mikro*“ (Microsoft, AMD) und in den 90er Jahren das Präfix „e-“ (eBanking, eGovernment, eBusiness), so dominiert zu Beginn des neuen Jahrtausends der Begriff „*nano*“ die Fach- und die Boulevardpresse. Der Begriff „*nano*“ leitet sich hierbei aus dem altgriechischen Wort

ναννος her (dt. Zwerg). Er bezieht sich auf die extrem kleinen Dimensionen von  $10^{-9}$  Metern. Als Vater der Nanotechnologie gilt Richard Feynman auf Grund seines im Jahre 1959 auf dem Jahrestreffen der *American Physical Society* gehaltenen Vortrags „There’s Plenty of Room at the bottom“<sup>2</sup>. Der Begriff Nanotechnologie hingegen wurde wohl zum ersten Mal im Jahr 1974 von Norio Taniguchi gebraucht. Er schlug in seinem Vortrag die folgende Definition der Nanotechnologie vor<sup>3</sup>:

*„Nanotechnology mainly consists of the processing of separation, consolidation and deformation of materials by one atom or one molecule.“*

Nanotechnologie, wie sie heute von Manchem verstanden wird, basiert auf den Ideen von K. E. Drexler, einem Schüler R. Feynmans und M. Minskys am MIT. Seinen ersten Publikationen zum Thema „Molecular engineering“ im Jahr 1981 folgten umfangreiche Darstellungen der Thematik in den Büchern „Engines of creation“ und „Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation“<sup>4,5,6</sup>. Das Verständnis der Nanotechnologie, welches durch K. E. Drexler vermittelt wird, beschränkt sich jedoch nur auf einen Teilbereich des Nanomanufacturings. Nach seiner Definition beschränkt sich Nanotechnologie auf die Konstruktion von komplexen Maschinen aus einzelnen Atomen. Da dieses Konzept nicht mit dem konform ist, was heutzutage auf dem Weltmarkt verkauft wird oder in den Forschungseinrichtungen entwickelt wird, nannte Drexler anfangs der 90er Jahre seinen Teilbereich der Nanotechnologie „*Molekulare Nanotechnologie*“ (MNT).

Der weitaus größere Anteil der kommerziellen Produktion und der aktuellen Forschungsprojekte beschäftigt sich mit der Miniaturisierung bekannter Materialien, um dadurch gezielt neue physikalische oder chemische Eigenschaften zu erreichen. Aktuelle Anwendungen finden sich zum Beispiel in der Medizinischen Diagnostik als effizientes Kontrastmittel<sup>7</sup>, in Farbpigmenten für ungewöhnliche Farbeffekte<sup>8</sup>, als Beschichtungen zur Optimierung des Lotus-Effekts, als wasserabsorbierende Additive in Kunststoffen<sup>9</sup> oder im „Human care“ Bereich als Beschichtung künstlicher Gelenke oder antibakterieller Zusatz in der Wundversorgung<sup>10</sup>. Die Nanotechnologie ist ein interdisziplinäres Forschungsfeld par excellence. Die Synthesemöglichkeiten zur Darstellung dieser neuen Werkstoffe und Additive lassen sich grundsätzlich in zwei Methoden einteilen. Man unterscheidet zwischen dem „Top-down-“, und dem „Bottom-up-approach“.

### 1.1.1 Der Top-down-approach

Top-down bezieht sich auf Prozesse, bei denen durch Verkleinerung eines beliebigen Ausgangsmaterials nanoskalige Materialien hergestellt werden. Diese werden dann entweder zu komplexeren Systemen zusammengebaut oder anderen Materialien zur Modifizierung ihrer Eigenschaften beigemischt. Als Beispiel lässt sich die moderne Halbleiterindustrie anführen. Moderne Prozessoren der Halbleiterindustrie weisen immer kleinere Strukturen bis unter 100 Nanometer auf und verfügen über immer mehr Transistoren pro Flächeneinheit. Die immer rascher verlaufende Verkleinerung in der Halbleiterbranche ist aber begrenzt und wird nicht unendlich den Annahmen von Moore über die Zunahme der Transistorenzahl folgen können<sup>11</sup>. Der Grund hierfür findet sich in den lithographischen Prozessen zur Herstellung der Halbleiterbahnen, sowie in starken Veränderungen im elektronischen Verhalten von Halbleiternanostrukturen. Die Grenzen der lithographischen Methode werden wohl in nicht allzu ferner Zukunft ausgereizt sein, so dass in den Chipschmieden bereits heute auch Alternativen zur Lithographie untersucht werden. Die Forschungsgebiete reichen hierbei von Carbon Nanotubes<sup>12</sup> bis hin zu „self-assembly-Prozessen“ von leitenden DNA-Strängen<sup>13,14</sup>.

Ein bereits kommerzialisiertes Produkt aus dem Top-down-Ansatz ist Nano-Zirkondioxid<sup>15</sup>. Es wird über ein spezielles Mahl-Verfahren aus mikrokristallinem Zirkondioxid hergestellt. Es findet unter anderem Einsatz als Additiv in Lacken, in Dentalkeramiken oder in Sauerstoff-Sensoren. Ein weiteres nach dem Top-Down-Ansatz erstelltes Produkt ist nanoZ™, ein nanokristallines Zinkoxid<sup>16</sup>. Ursprünglich für die Imprägnierung und den UV-Schutz von Möbeln entwickelt zeigte nanoZ™ auch seine überdurchschnittliche Effizienz als UV-Absorber in Sonnencremes. Im Gegensatz zu mikrokristallinem Material sind die Partikel mit einer Größe von 25 Nanometern bis zu einer Wellenlänge von 400 Nanometern nahezu transparent, blocken aber jede Art von schädlicher UV-Strahlung. Trotz dieser durchaus bemerkenswerten Möglichkeiten stellt der Top-down-Ansatz für die Erzeugung von Nanopartikeln einen recht energieaufwändigen, Abfall produzierenden und Ressourcen verschwendenden Prozess dar.

### 1.1.2 Der Bottom-up-approach

Der Bottom-up-Ansatz hingegen basiert auf dem Aufbau größerer Strukturen durch Zusammenfügen von Atom zu Atom beziehungsweise Molekül zu Molekül. Einer der daraus resultierenden und vielversprechendsten Ansätze ist das Wachstum durch Selbstorganisation. In Anlehnung an die Natur versucht man mit den modernsten Verfahren der Naturwissenschaften einige ihrer Tricks zu nutzen, um auf diesem Wege effizient neuartige Materialien und Werkstoffe herstellen zu können. Ein Beispiel für eine „Nanofabrik“ der Natur bietet die menschliche Zelle. So kann sie Rohstoffe verarbeiten, um zu wachsen, nutzt einen Teil zur Energiegewinnung und kann sich damit vermehren, selbst reparieren und fortbewegen. Ferner kann sie Abfallprodukte umbauen und wieder verwenden. Es lassen sich unzählige Beispiele für Nanotechnologie in der Natur finden, sei es die überdurchschnittliche Haftung durch die Härchen an den Füßen eines Geckos, die für den Lotuseffekt verantwortlichen Noppen auf der Blattoberfläche der Kapuzinerkresse oder das basierend auf Biomineralisation stabilisierende Netz aus Siliziumdioxid-Fäden in der Muschel namens Venusblumenkorbchen<sup>17</sup>.

Kommerzielle Entwicklungen und auf dem Markt erhältliche Produkte finden sich in den Bereichen Absorber<sup>18</sup>, Katalysatoren<sup>19</sup> oder Sicherheitstechnologie<sup>20</sup>. Die Materialien werden hierzu in den meisten Fällen durch Gasphasenabscheidung oder Kristallisation aus der Lösung gewonnen. Typische Beispiele sind Carbon Nanotubes<sup>21</sup> oder nanokristalline Zeolithe<sup>9</sup>. Aktuelle Anwendungen der nanokristallinen Zeolithe finden sich auf Grund ihrer schnellen Sorptions-Desorptionskinetik und ihrer protektiven Wirkung in den Bereichen Klimatechnik, Verkapselung von Farbstoffen oder in der Katalyse<sup>9</sup>. Der Bottom-up-approach und mit ihm die „self-assembly-prozesse“ sind jedoch keineswegs auf Moleküle oder die Nanoskala beschränkt, sondern lassen sich nahezu in jedem Maßstab nutzen, was diesen Ansatz zu einer äußerst leistungsfähigen Methode macht.

### 1.1.3 Perspektiven der Nanotechnologie

*„Diese Wissenschaft vom verschwindend Kleinen ist in der Tat der Anfang von etwas ganz Großem. Aber wie weit kann es gehen? Wie schnell? Welche Auswirkungen hat es auf Gesellschaft, Umwelt, Gesundheit und Wirtschaft?“*

Diese Sätze sind ein Ausschnitt einer Rede aus dem Jahr 2002 gehalten von Simon Waddington, einem Beirat der European Nanobusiness Association ENA<sup>22</sup>. Auch heute, drei Jahre später, lassen sich keine befriedigenden Antworten auf diese Fragen geben. Die Grenzen der Nanotechnologie sind noch bei weitem nicht in Sicht. In den letzten Jahren erfolgten erste Schritte in der Entwicklung und Kommerzialisierung von Produkten, die nanoskalige Materialien enthalten. Da die Naturwissenschaften sich dabei aber in ihren momentanen Grenzbereichen bewegen, verläuft die Entwicklung langsamer, als sich Mancher wünschen würde. Andererseits sind die entstehenden Risikopotentiale durch die Verarbeitung und Anwendung von Nano-Produkten noch nicht absehbar. Dies lässt sich auch aus einer Risiko-Abschätzung des Rückversicherers Swiss Re ablesen<sup>1</sup>:

*„Wohl kaum je zuvor waren Risiken und Chancen einer neuen Technologie so eng miteinander verknüpft, wie das bei der Nanotechnologie der Fall ist. Es sind genau jene Eigenschaften, die Nanopartikel so eindeutig wertvoll machen, die andererseits die Vermutungen bezüglich Gefährdung von Menschen und Umwelt aufkommen lassen.“*

Dennoch fließen enorme Summen an Forschungsgeldern in private und öffentliche Forschungseinrichtungen zur Förderung der Nanotechnologie. Die Europäische Union investiert derzeit rund 740 Millionen Euro an öffentlichen Geldern in die Nanotechnologie. Mit 290 Millionen Euro an öffentlichen Forschungsgeldern steht Deutschland hierbei in Europa an der Spitze<sup>23</sup>. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt hängen zwischen 50.000 und 100.000 Arbeitsplätze direkt oder indirekt von der Nanotechnologie ab. Von den kleinen und mittleren Unternehmen der auf diesem Feld in Deutschland tätigen Unternehmen erwarten laut einer Studie des VDI-Technologiezentrums ein Drittel der Firmen einen Anstieg der Mitarbeiterzahlen von mindestens 50 Prozent bis 2006<sup>24</sup>. Schwerpunkte liegen dabei in den Bereichen Informations- und Kommunikationstechnologie, Chemie, Werkstoffe und Verfahrenstechnik und der Medizintechnik.

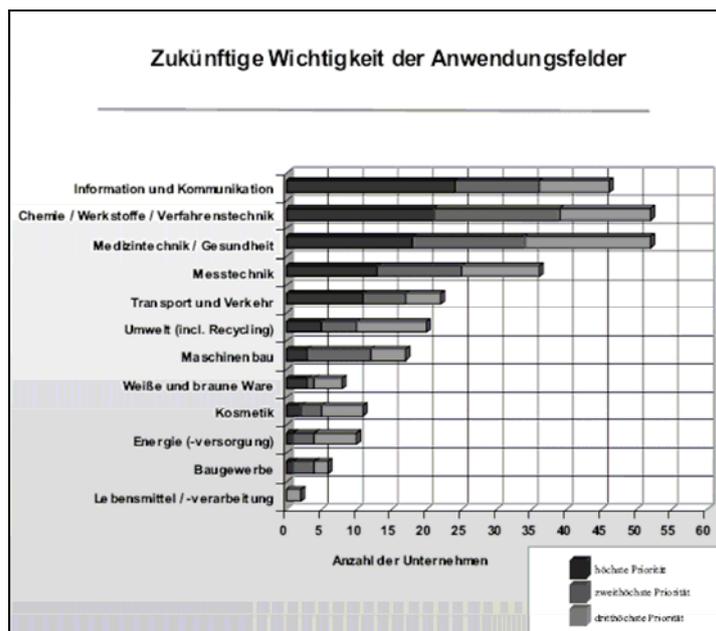


Abb. 1.1 Zukünftige Wichtigkeit der Anwendungsfelder<sup>24</sup>

Diese Perspektiven sorgten für die Motivation im Rahmen dieser Arbeit neue Wege zur organischen Modifikation nanoporöser Materialien zu entwickeln, ihre Vielseitigkeit zu untersuchen und die neuen Materialien in modernen Anwendungen der Nanotechnologie zu testen.

## 1.2 Anorganische nanostrukturierte Materialien

### 1.2.1 Einführung in die Thematik

Die Ausgangsmaterialien aller im Rahmen dieser Arbeit behandelten Themenbereiche stellen poröse anorganische Materialien dar. Derartige Materialien werden nach der IUPAC-Nomenklatur über die Porengröße in drei Klassen unterteilt<sup>25</sup>. Bis zu einer Porengröße von zwei Nanometern spricht man von mikroporösen Verbindungen. Zeolithe als eines im Alltag als Additiv in Waschmitteln eingesetztes Produkt sind ein typisches Beispiel dieser Gruppe. Der Bereich für Porendurchmesser bis 50 Nanometer wird den mesoporösen Verbindungen zugeordnet. Zu diesen zählen das in dieser Arbeit verwendete MCM-41 und verwandte Materialien. Stoffe mit einem Porendurchmesser über 50 Nanometer werden als makroporöse Materialien bezeichnet. Zu dieser Klasse zählen Materialien wie organische Absorberharze oder Aktivkohle. Primäre und herausragende Eigenschaft all dieser Materialien ist die hohe spezifische Oberfläche. Sie erreicht ihren Maximalwert für mesoporöse Silicate bei etwa  $1500\text{m}^2/\text{g}$  und für „Metal-organic-

frameworks“ (MOFs) bei etwa  $4800\text{m}^2/\text{g}$ <sup>26</sup>. In den folgenden Kapiteln soll der Schwerpunkt auf die Synthesemöglichkeiten, die daraus resultierende Strukturvielfalt und die potentiellen und aktuellen Anwendungen von mesoporösen Materialien auf Silicatbasis gelegt werden.

### 1.2.2 Mesoporöse Materialien auf Silicatbasis

Die Einführung einer neuen Familie von mesoporösen Materialien wie MCM-41 zu Beginn der 90er Jahre basiert auf den Entwicklungen von Forschern der Mobil Oil Cooperation und japanischen Wissenschaftlern<sup>27,28</sup>. Seither wurden zahlreiche Veröffentlichungen zur Synthese von MCM-41 und verwandter Materialien, zu ihrer organischen Modifizierung und ihren Applikationen publiziert. Obwohl eine IUPAC-Nomenklatur für diese Materialien entwickelt wurde, konnte sich diese nicht durchsetzen<sup>29,30</sup>. Die heute gebräuchlichen Bezeichnungen MCM-41<sup>27</sup>, SBA-15<sup>31</sup>, FSM-16<sup>28</sup>, FDU-5<sup>32</sup>, MSU-2<sup>33</sup> oder KIT-1<sup>34</sup>, um nur einige zu nennen, stehen als Akronyme für verschiedene Strukturen, folgen hierbei aber keiner Regel. Allen diesen Verbindungen ist jedoch in der Regel die hohe spezifische Oberfläche von 900 bis  $1500\text{m}^2/\text{g}$ , der scharf definierte Porendurchmesser, das große Porenvolumen und die Fernordnung ihrer kanalartigen Poren gemein. Eine Übersicht über eine Zahl an publizierten Materialien ist in Tab. 1.1 gegeben.

Die Methoden zur Synthese silicatischer mesoporöser Verbindungen wurden jedoch bald auf Materialien ausgedehnt, die kein Silizium in ihrer Struktur besaßen. So entstanden in den letzten Jahren eine Reihe von mesoporösen Oxiden, Sulfiden und Phosphaten<sup>35,36,37</sup>. Stucky et al. entwickelten eine allgemeine Methode zur Synthese mesoporöser Oxide der Übergangselementoxide<sup>38</sup>. Diese Entwicklung führte schließlich auch zu der Synthese von mesoporösen Alumophosphaten<sup>37</sup>. Eine der neuesten Entwicklungen stellt die Synthese von mesoporösem Kohlenstoff dar (CMK-1)<sup>39</sup>. Um diese Struktur zu erhalten, wurde ein silicatisches mesoporöses Material (MCM-48) als Wirtsstruktur eingesetzt, mit einem Kohlenstoff-Vorläufer beladen und nach dessen Pyrolyse entfernt.

Tab. 1.1 Übersicht über ausgewählte mesoporöse Silicate

Bezeichnung	Dimensionalität, Kristallsystem, Raumgruppe	Einheitszelle [nm]	Poren- durchmesser [nm]	Literatur
MCM-41	2D, hexagonal, ( <i>P6mm</i> )	a = 4.04	3.70	Beck <sup>27</sup>
MCM-48	Kubisch ( <i>Ia3d</i> )	a = 8.08	3.49	Beck <sup>27</sup>
FSM-16	2D, hexagonal, ( <i>P6mm</i> )	a = 4.38	2.80	Inagaki <sup>40</sup>
SBA-1	Kubisch ( <i>Pm3n</i> )	a = 7.92	2.00	Huo <sup>41</sup>
SBA-2	3D, hexagonal, ( <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> )	a = 5.40, c = 8.70	2.22	Huo <sup>42</sup>
SBA-3	2D, hexagonal, ( <i>P6mm</i> )	a = 4.75	2.77	Huo <sup>41</sup>
SBA-11	Kubisch, ( <i>Pm3m</i> )	a = 10.64	2.50	Zhao <sup>43</sup>
SBA-12	3D, hexagonal, ( <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> )	a = 5.40, c = 8.70	3.10	Zhao <sup>43</sup>
SBA-15	2D, hexagonal, ( <i>P6mm</i> )	a = 11.6	7.80	Zhao <sup>31</sup>
SBA-16	Kubisch, ( <i>Im3m</i> )	a = 17.6	5.40	Zhao <sup>43</sup>
HMM	2D, hexagonal, ( <i>P6mm</i> )	a = 5.70	3.10	Inagaki <sup>44</sup>
MSU-1	Hexagonal, (ungeordnet)	a = 4.73	3.10	Bagshaw <sup>33</sup>
MSU-2	Hexagonal, (ungeordnet)	a = 7.16	3.50	Bagshaw <sup>33</sup>
MSU-3	Hexagonal, (ungeordnet)	a = 7.04	5.80	Bagshaw <sup>33</sup>
MSU-G	Lamellar	a = 6.54	3.20	Kim <sup>45</sup>
KIT-1	Hexagonal, (ungeordnet)	a = 3.52	3.52	Ryoo <sup>34</sup>
HMS	Hexagonal, (ungeordnet)	a = 4.55	2.80	Zhang <sup>46</sup>

### 1.2.3 Synthesemöglichkeiten und Strukturvielfalt mesoporöser Materialien

Der ursprünglich postulierte Mechanismus für die Strukturbildung von MCM-41 ist in Abb. 1.2 zu sehen. Zu Beginn der Synthese bildet sich eine flüssigkristalline Phase aus den Templatmolekülen und Wasser<sup>47</sup>. Die Templatmoleküle, im englischen Sprachraum als „surfactants“ (surface active agents) bezeichnet, bestehen

üblicherweise aus einem polaren Kopf, zum Beispiel einem quartären Ammoniumion, und einer bis zu etwa 16 Kohlenstoff langen hydrophoben Kette. Diese sind in der Lage durch van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen je nach Konzentration hexagonale, lamellare, kubische, stäbenförmige oder kugelige Micellen zu bilden. An diese lagern sich bei der kritischen Micellen-Konzentration dann anionische Silicationen an, die zuvor durch eine Base hydrolysiert wurden. Nach Kondensation der Silicapartikel wird das Rohprodukt isoliert und das Templat thermisch durch Calcinierung entfernt.

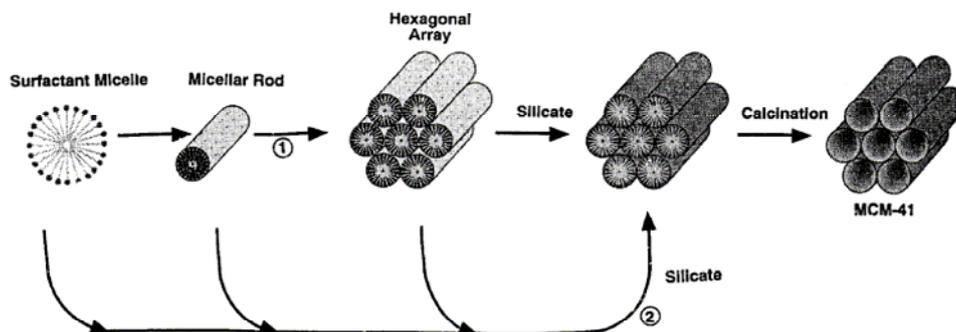


Abb. 1.2 Möglicher Mechanismus für die Bildung von MCM-41<sup>47</sup>

Gegen diesen Mechanismus sprechen aber Beobachtungen, dass hexagonale Materialien bereits weit unterhalb der kritischen Micellen-Konzentration erhalten werden können. Dies führte zu dem Postulat, dass ein kooperativer „self-assembly-Prozess“ der flüssigkristallinen Phase auf Grund der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen Templat und Silicatanion zur Bildung einzelner Silicaröhren führt, die sich über eine chaotische Anordnung der Röhren selbst zu einer hexagonalen Phase anordnen<sup>48</sup>. Inagaki et al. wiederum präsentierten einen Mechanismus zur Bildung von MCM-41, der über eine lamellare Zwischenstufe verläuft<sup>49</sup>. Davis und Burkett publizierten einen ähnlichen Mechanismus, bei dem eine Zwischenstufe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur eher einer ungeordneten beziehungsweise einer lamellaren Struktur gleicht<sup>50</sup>.

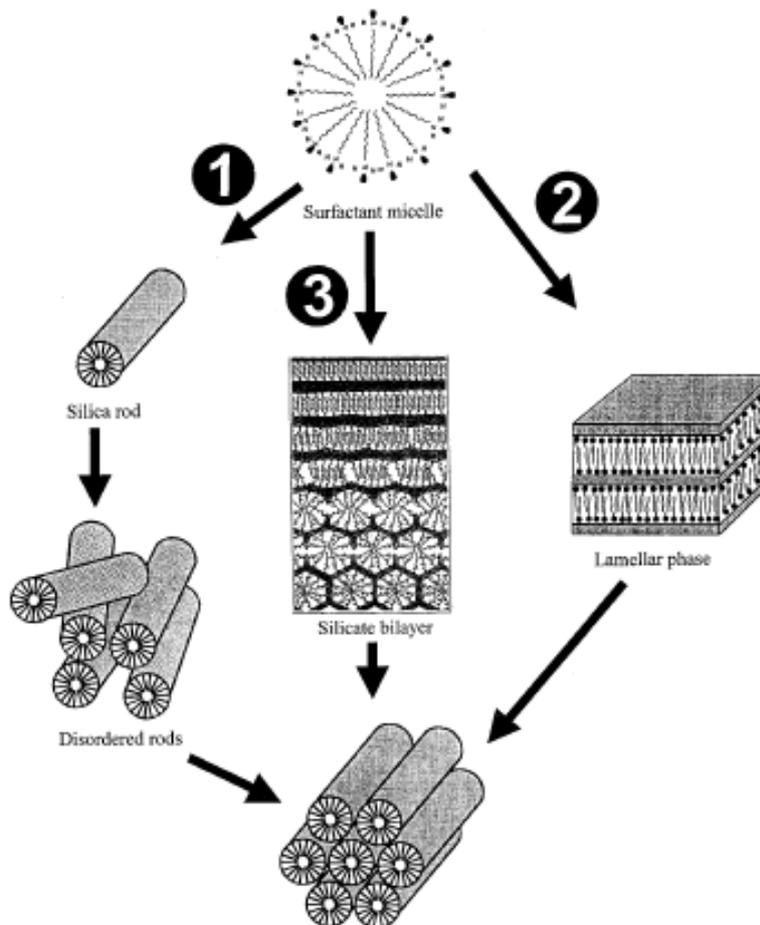


Abb. 1.3 Postulierte Mechanismen für die Bildung von MCM-41 über einen „self-assembly-Ansatz“ (1), eine lamellare Zwischenphase (2) oder eine silicatische Doppelschicht (3).

Obwohl bis heute eine Vielzahl von Mechanismen und Reaktionsansätzen für die Synthese von MCM-41 präsentiert wurde, kann man doch eine allgemeine Vorschrift für die Darstellung der mesoporösen Phase geben<sup>51</sup>. Typischer Weise wird die Silica-Quelle (TEOS, Natriumsilicat, Fumed Silica) unter Rühren zu einer basischen wässrigen Lösung des Templats gegeben. Hierbei wird die Silica-Quelle hydrolysiert, tritt in strukturdirigierende Wechselwirkung mit den kationischen Enden der Templatmoleküle und kondensiert im Laufe der Reaktion zu einem Silica-Netzwerk. Neben der Reaktion bei Raumtemperatur wurden auch Ansätze zur Synthese unter hydrothermalen Bedingungen<sup>52</sup> oder in der Mikrowelle entwickelt<sup>53</sup>. Die Stärken der allgemeinen Syntheseroute von MCM-41 liegen in der Bandbreite an einsetzbaren Templaten, Siliziumquellen und Basen. Es können aber nicht nur die Komponenten sondern auch die Reaktionsbedingungen über einen weiten Bereich variiert werden. Dies beginnt bei der Wahl der Temperatur zwischen Raumtemperatur und 150°C und führt über die Variation der Reaktionszeit von Minuten bis zu Tagen letztendlich zur freien Auswahl der Synthesemethode. Die Synthese in der Mikrowelle bietet hierbei

den Vorteil eines homogenen Heizprozesses und einer beachtlichen Beschleunigung der Reaktion.

Für die Entfernung der Template wurden mehrere Methoden entwickelt. Die konventionelle Methode beruht auf der thermischen Zersetzung des Templats in einem Gasstrom ( $O_2$ , Luft oder  $N_2$ ). Nachteil dieser Methode ist die Schrumpfung der Elementarzelle durch weitere Kondensation des Silicanetzwerkes um bis zu 25%<sup>54</sup>. Schonendere Methoden stellen die Plasmabehandlung<sup>55</sup>, die Flüssig-Extraktion<sup>56</sup> und die Extraktion mit superkritischem  $CO_2$  dar<sup>57</sup>. Diese Methoden gewährleisten eine größere Porenstruktur und eine einheitlichere Verteilung des Porendurchmessers. Sie bringen aber den Nachteil mit sich, dass eine unvollständige Entfernung des Templats nicht ausgeschlossen werden kann.

Nach der Entfernung des organischen Templats verfügen die Materialien für gewöhnlich über eine Fernordnung der Poren, die Wände der mesoporösen Materialien sind jedoch amorph. Die Semi-Kristallinität wird primär durch zwei Faktoren beeinflusst. Dies ist zum einen die Struktur des Templats. Alkylammonium-Template mit einer Kettenlänge von C12 bis C16 geben im Allgemeinen die besten Resultate hinsichtlich der Porenanordnung und ihrer Größenverteilung. Template dieses Typs mit längeren Ketten als C16 sind häufig zu schwer löslich, um eingesetzt zu werden, Template mit weniger als 12 Kohlenstoffatomen in der Kette scheinen sich nicht so gut anzuordnen, um eine adäquate Porenradienverteilung zu erreichen. Der zweite Faktor, der die Semi-Kristallinität beeinflusst ist der pH-Wert. Es zeigte sich, dass die sofortige Einstellung des pH-Wertes zu Reaktionsbeginn zu einem Material mit mittelmäßiger Ordnung führt<sup>58</sup>. Eine langsame und wiederholte Anpassung erwies sich hingegen als überaus sinnvoll, um hoch geordnetes Material zu erhalten<sup>59</sup>.

Die so hergestellten Materialien besitzen an Luft eine hohe thermische Stabilität von bis zu  $900^\circ C$ <sup>59</sup>, eine gewisse Stabilität unter sauren wässrigen Bedingungen aber nahezu keine Stabilität gegen wässrige Basen<sup>60</sup>. Das Silica-Netzwerk neigt dazu, sich unter der Einwirkung der Base zu zersetzen. Ähnliches gilt auch für die hydrothermale Stabilität. MCM-41 besitzt nur eine geringe hydrothermale Stabilität, die sich jedoch wesentlich durch die Beschichtung der Oberfläche mit organischen Molekülen verbessern lässt<sup>61</sup>. Ferner erwiesen sich der Austausch von Silizium durch dreiwertige Kationen in der Struktur<sup>62</sup> oder der Ionenaustausch nach der Synthese<sup>63</sup> als hilfreich, um die hydrothermale Stabilität zu verbessern. Die eben

genannten Methoden führen auch zu einer Verbesserung der mechanischen Stabilität. Diese mechanische Stabilität wird üblicherweise bei hohen Drücken von bis zu  $1764\text{kg/cm}^2$  durch absorbiertes Wasser herabgesetzt, welches die Struktur unter den vorherrschenden Bedingungen hydrolysiert<sup>64</sup>. Diese Prozesse lassen sich häufig in einer schlechteren Indizierung im Pulverdiffraktogramm und an einer breiteren Porenradienverteilung ablesen.

Bisweilen ist aber eine Anpassung der Porenradien aufgrund einer spezifischen Anwendung von Interesse. Dies kann im Rahmen von zwei bis fünf Nanometern durch eine Änderung der Länge der Alkylkette gesteuert werden<sup>27</sup>. Eine weit verbreitete Methode ist auch der Zusatz von Additiven wie Trialkylbenzolen<sup>65</sup>. Um größere Porendurchmesser von bis zu zehn Nanometern zu erreichen werden sogenannte „swelling agents“ wie Trialkylamine, Alkane und Alkyldimethylamine eingesetzt oder Co-Kationen wie Natrium zugesetzt<sup>66,67</sup>. Als brauchbare Methoden erwiesen sich auch verlängerte Kristallisationszeiten<sup>68</sup> oder Restrukturierung durch hydrothermale Behandlung<sup>69</sup>. Weiterhin wurden verschiedene Block-Copolymere mit eher hydrophilen und eher hydrophoben Blöcken zur Erzeugung periodischer mesoporöser Materialien eingesetzt. Hierbei ist es oft möglich, größere Porendurchmesser zu erzielen<sup>31,70,71</sup>.

#### 1.2.4 Applikationen der mesoporösen Silicate

Die hohe spezifische Oberfläche, die klar definierte Porenform, die enge Porenradienverteilung, das große Porenvolumen und die variierbare Porengröße lassen MCM-41 und verwandte Materialien in der Verbindung mit hoher thermaler, chemischer und mechanischer Stabilität für eine Vielzahl an Anwendungen als geradezu prädestiniert erscheinen. Zu den Applikationen, die in den 13 Jahren seit der Entdeckung von mesoporösem Silica entwickelt wurden, zählen Anwendungen in der Absorption und Trennung<sup>72</sup>, dem Ionenaustausch<sup>73</sup>, der Katalyse<sup>74</sup> und die Verwendung als molekulare Wirtsstruktur<sup>75</sup>. Ferner wurden Materialien der M41S Familie für die Chromatographie<sup>76</sup>, für Membranen<sup>77</sup>, für „electron-transfer-Materialien“<sup>78</sup> und für die Sorption von Methan<sup>79</sup> und Wasserstoff<sup>80</sup> eingesetzt.

Die heterogene Katalyse ist eines der intensiv erforschten Gebiete der Chemie. Auf Grund der Zunahme von Umweltauflagen und der steigenden Kosten für Trennungsvorgänge, Handhabung und Beseitigung von Chemikalien ersetzen heterogen geführte katalytische Prozesse zunehmend die traditionellen

stöchiometrischen oder homogen katalytisch geführten Reaktionen. Dieser Trend spiegelt sich auch in den Anwendungen mesoporöser Materialien wie MCM-41 wieder. Da Si-MCM-41 aber ein neutrales Netzwerk besitzt, ist die direkte katalytische Wirkung eingeschränkt. Da es aber leicht möglich ist, Brønsted-acide Ionen in die Netzwerkstruktur einzubauen, bieten sich diverse Möglichkeiten zur sauren Katalyse an. Dies wird primär durch den Einsatz dreiwertiger Kationen wie Bor, Aluminium, Gallium und Eisen erreicht<sup>81,82,83</sup>. Der Ausgleich der resultierenden Ladungen erfolgt unter anderem durch Ionenaustausch mit Alkali- beziehungsweise Erdalkalitionen. Dies wiederum führt zu einem basischen heterogenen Katalysator<sup>84</sup>. Die katalytischen Möglichkeiten beschränken sich jedoch nicht nur auf pH-abhängige Prozesse, sondern finden auch in der Redoxkatalyse ihre Anwendungen. So führt der Ersatz von Silizium durch vierwertiges Titan, Vanadium, Zirkon oder Zinn zu redoxaktiven Katalysatoren für die selektive Oxidation organischer Verbindungen<sup>85,86</sup>. Weitere Felder taten sich in den Gebieten der Hydrierung<sup>87</sup>, der Crackingprozesse<sup>88</sup> und der Hydrodesulfonierung<sup>89</sup> auf.

Einen anderen Ansatz in der Katalyse beschreitet die Forschungsgemeinschaft durch den Weg der Heterogenisierung homogener Katalysatoren. Hierbei macht man sich die hohe Dichte von Hydroxylgruppen an der Oberfläche von Si-MCM-41 zu Nutze. Diese sind in der Lage, durch Kondensation kovalente Bindungen mit funktionalisierten Chloro- beziehungsweise Alkoxysilanen einzugehen. Diese dienen wiederum über ihre organische Funktionalität dem Aufbau komplexer Strukturen. Ob man die organischen Gruppen während der Synthese der anorganischen Matrix (Co-condensation)<sup>90</sup> oder nach deren Fertigstellung einführt (post-synthesis-grafting)<sup>91</sup>, bleibt weitgehend dem Experimentator überlassen. An die modifizierten organisch-anorganisch Hybridmaterialien wurden in den letzten Jahren rein organische Katalysatoren<sup>92</sup>, anorganische Komplexe<sup>93</sup> oder organometallische Katalysatoren gebunden<sup>94</sup>. Vorteile dieser Methode sind die Heterogenisierung katalytischer Zentren auf einem Träger mit sehr großer Oberfläche, sodass eine effizientere Prozessführung bei schnellem Stofftransport möglich wird.

Das große Porenvolumen, der scharf definierte Porendurchmesser bei gleichzeitiger Variabilität des Porendurchmessers und die strukturelle Vielfalt der mesoporösen Materialien offerieren breit gefächerte Einsatzmöglichkeiten in der selektiven Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten. Zahlreiche Untersuchungen wurden bezüglich des Sorptionsverhaltens von Adsorbaten wie Stickstoff, Argon, Sauerstoff,

Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durchgeführt<sup>95,96,97</sup>. Dies geschah nicht zuletzt unter dem Gesichtspunkt, dass man die mesoporösen Materialien auch als Gassensor einsetzen könnte. Die Fähigkeiten zur selektiven Sorption ließen M41S Materialien auch als geeignet für HPLC-Anwendungen erscheinen<sup>98</sup>. Eine aus umwelttechnischen Gesichtspunkten interessante Möglichkeit konnte durch die Gruppe von T. J. Pinnavaia aufgezeigt werden. Pinnavaia et al. demonstrierten die Fähigkeit von Mercaptopropyl-modifiziertem Silica, Schwermetallionen aus Lösungen gezielt zu filtern und dadurch Abwässer kostengünstig aufzubereiten<sup>99</sup>.

Der auf wenige Nanometer Durchmesser begrenzte Raum in den Poren der mesoporösen Matrix eröffnet auch völlig andere Möglichkeiten als in der Katalyse und Sorption. Die Strukturen bieten sich als optimale Wirte für die Beladung und Verkapselung von Metallen<sup>100</sup>, Metalloxiden<sup>101</sup>, Halbleiterclustern<sup>102</sup> und Nanodrähten<sup>103</sup> an. Die Nanodrähte müssen hierbei nicht metallischer Natur sein, sondern können auch durchaus aus Graphit<sup>104</sup>, Polyanilin<sup>105</sup>, oder Polythiophen<sup>106</sup> bestehen. Die eigentlich als Schwachpunkt der Matrix hervorstechende Eigenschaft der Instabilität gegen wässrige Basen kann im Falle des Wirts-Gast-Verhältnisses von Metallen oder ihren Oxiden in MCM für eine nützliche Anwendung eingesetzt werden. Die mesoporöse Struktur kann als formgebendes Element zur Synthese von Nanopartikeln genutzt werden, um im Anschluss durch eine wässrige Base aufgelöst zu werden und so die Nano-Metall-Partikel freizusetzen. Für diesen Vorgang wurde von F. Schüth der Begriff „Exotemplating“ vorgeschlagen<sup>107</sup>.

### **1.3 Organische Modifizierung mesoporöser Silicate**

Obwohl bereits in Kapitel 1.2 die organische Modifizierung mesoporöser Silicate kurz angesprochen wurde, soll im Folgenden eine aktuelle Übersicht über den Themenbereich gegeben werden, da er das Hauptthema der vorliegenden Arbeit repräsentiert.

#### **1.3.1 Organische Modifizierung durch „post-synthesis-grafting“**

Die Anfänge der organischen Modifizierung der zu Beginn der 90er Jahre entwickelten mesoporösen Materialien<sup>27</sup> basierten auf der Übertragung bekannter Konzepte aus der Silica-Chemie. Die Methoden werden heute unter dem Begriff „Post-synthesis-grafting“ zusammengefasst<sup>91,108</sup>. Darunter versteht man die

nachträgliche organische Modifizierung der bereits synthetisierten Silicaoberfläche. Dies erfolgt üblicherweise durch Kondensationsreaktionen von Chloro- beziehungsweise Alkoxyalkylsilanen mit den terminalen Si-OH-Gruppen der Silicaoberfläche<sup>109,110</sup>. Als Abspaltungsprodukte entstehen hierbei Chlorwasserstoffsäure beziehungsweise kurzkettige Alkohole wie Methanol oder Ethanol.

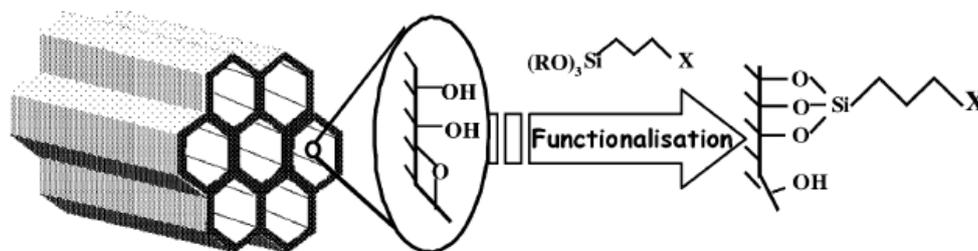


Abb. 1.4 Organische Modifizierung mesoporöser Silicate durch „post-synthesis-grafting“<sup>135</sup>

Die Alkylsilane können diverse Funktionalitäten tragen, angefangen von Nitrilgruppen<sup>111</sup> über Thiole<sup>112</sup> und Amine<sup>113,114</sup> bis hin zu Epoxiden<sup>115</sup>. Auch nicht funktionalisierte Alkylketten oder silylierte Aromaten sind erhältlich. Die Anwendung in der Forschung wird primär durch den Zweck der eingesetzten Funktionalität bestimmt. Da die Organo-Silicium-Verbindungen häufig über die katalytische Hydrosilylierung mittels eines Platinkatalysators hergestellt werden ( $H_2PtCl_6$ ) beziehungsweise durch die Direktsynthese (Müller-Rochow) oder die Methathese-Reaktion synthetisiert werden<sup>116</sup>, sind die Silankupplungsreagenzien oft kostspielig. Ausnahmen davon bilden Organosilane, die in der chemischen Großindustrie zur Produktion von Siliconelastomeren und ähnlichen Materialien eingesetzt werden. Dazu zählen Verbindungen wie Chloralkylsilane oder Chlorvinylsilane. Dennoch wurde eine Vielzahl von Publikationen veröffentlicht, in denen diverse Funktionalitäten in den Poren von Materialien wie MCM-41, FSM-16 oder SBA-15 verankert wurden<sup>117</sup>. Diese funktionellen Gruppen werden üblicherweise direkt in katalytischen<sup>118</sup> und sensorischen<sup>119</sup> Prozessen oder Absorptionsanwendungen<sup>120</sup> eingesetzt. Die weitere organische Modifizierung beschränkt sich auf einfache organische Reaktionen wie die Bildung von Iminen (Schiff-Basen)<sup>121</sup> oder die nucleophile Substitution zum Aufbau komplexer Moleküle in den Poren der Silica-Matrix<sup>122</sup>. In den letzten Jahren rückte zunehmend auch die chemische Modifizierung verankerter Funktionalitäten in den Vordergrund. Als Beispiel lässt sich die Oxidation von verankerten Propylmercaptanen in den Poren zur Propylsulfonsäure anführen<sup>123</sup>.

Auch Phosphonsäuren konnten in den Poren von mesoporösen Materialien erhalten werden, indem ein zuvor verankerter Phosphonsäureester nachträglich sauer hydrolysiert wurde<sup>124</sup>.

Neuere Methoden des „post-synthesis-grafting“ basieren nicht mehr auf Trichloro- beziehungsweise Trialkoxyalkylsilanen. Eine der beiden neuen Modifizierungsrouten wurde in der Arbeitsgruppe von R. Anwender entwickelt. Die Silylierung der Oberflächensilanole erfolgt hierbei durch den Einsatz von Silazanen<sup>125</sup>. Das Resultat ist eine über eine Si-O-Si-Brücke an die Oberfläche gebundene organische Gruppe. Die zweite Methode wurde durch Corma et al. entwickelt. Die Reaktion mit der Silicaoberfläche erfolgt unter Ringöffnung einer cyclischen Sulfonsäuremonoesters<sup>126</sup>. Auf diese Weise konnten perfluorierte Sulfonsäuren an der Oberfläche verankert werden, ohne eine neue Schicht Siliziumoxid in den Poren einzuführen.



Abb. 1.5 Grafting einer Perfluorsulfonsäure an SBA-15<sup>126</sup>

Obwohl die Methode des „post-synthesis-grafting“ viele Vorteile wie einfache Synthesebedingungen, unproblematische Hochskalierung und kommerzielle Verfügbarkeit einer gewissen Auswahl an Funktionalitäten mit sich bringt, ist sie nicht frei von Nachteilen. Zum einen entsteht durch den Kondensationsprozess eine zusätzliche Schicht Siliciumoxid in den Poren der mesoporösen Matrix, was die ohnehin schon begrenzte Diffusion in den ursprünglich 2-10 Nanometer großen Poren noch mehr einschränkt. Zum anderen entstehen beim Einsatz der üblicherweise verwendeten Trialkoxysilane sogenannte S<sup>1</sup>-, D<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>- Spezies. Unter S<sup>1</sup>-Spezies versteht man über eine Si-O-Si-Brücke an die Oberfläche gebundene Silane. Dementsprechend sind D<sup>2</sup>-Spezies über zwei und T<sup>3</sup>-Spezies über drei Brücken an die Oberfläche gebunden. Abgesehen davon, dass Produktgemische in der Chemie nicht sonderlich wünschenswert sind, sind S<sup>1</sup>- und D<sup>2</sup>-Spezies auch wesentlich empfindlicher gegenüber hydrolytischen Einflüssen. Der Mechanismus der Kondensationsreaktion kann weiterhin zu

Polymerisationsprodukten führen, da Wasserspuren in der Reaktionslösung beziehungsweise Kondensationsprodukte wie Chlorwasserstoffsäure die Alkoxysilan-Precursor hydrolysieren können. Die Verunreinigung mit derartigen Nebenprodukten führt im ungünstigsten Fall dazu, dass die Poren der Matrix verstopft werden und das Material so zwei seiner herausragendsten Eigenschaften verliert – die hohe spezifische Oberfläche und die wohl definierten Porenradien. Eine weitere Herausforderung stellt die Zugänglichkeit zu den funktionellen Gruppen bei einer hohen Beladung dar. Die hohe Oberflächenbeladung von bis zu drei mmol organische Komponente pro Gramm Festkörper führt häufig zu eingeschränktem Zugang zu den funktionellen Gruppen und einer reduzierten Reaktivität<sup>127</sup>. Als Lösung bietet sich die Synthese von Dendrimeren an den Organosilanen an, die an der Oberfläche verankert sind<sup>128,129</sup>. Die führt mit jeder Synthesestufe zu einer Verdopplung der Funktionalitäten. Da diese jedoch nicht starr an die Oberfläche gebunden sind, sondern einen gewissen Abstand zu dieser haben, sind die funktionellen Gruppen gut zugänglich. Zum Aufbau derartiger Strukturen dient als Basis durch „post-synthesis-grafting“ verankertes 3-Aminopropyl-trimethoxysilan. An die primäre Aminogruppe wird Cyanurchlorid gebunden das wiederum mit bifunktionellen Aminen reagiert und so neue Funktionalitäten bildet<sup>129</sup>.

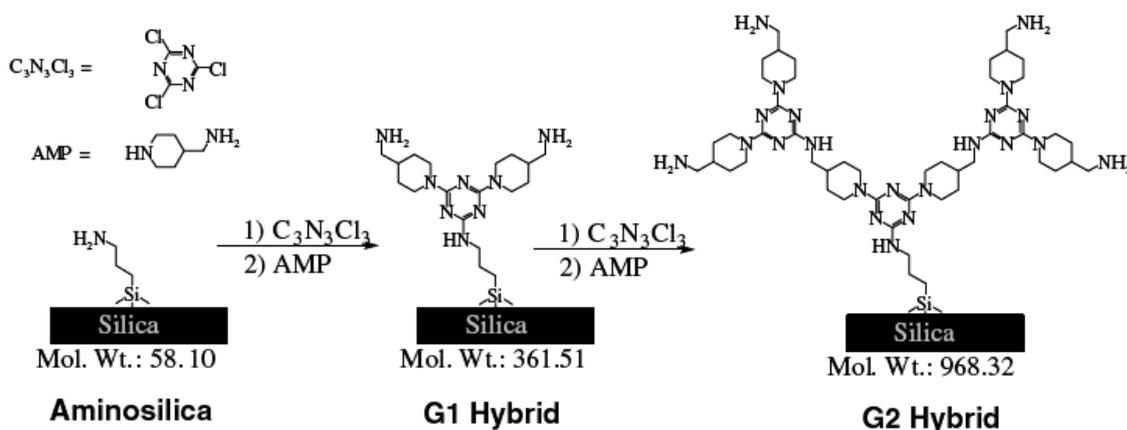


Abb. 1.6 Aufbau von organischen Funktionalitäten durch Bildung von Dendrimeren<sup>129</sup>

Nachteil dieser Methode ist aber die mit zunehmender Funktionalisierung stark ansteigenden Diffusionshinderung in den Mesoporen.

Ein anderer Lösungsansatz wurde von der Gruppe um McKittrick und Jones entwickelt. Sie verwendeten „Molecular patterning“, um eine hoch beladene Oberfläche mit gut zugänglichen funktionellen Gruppen zu entwickeln<sup>130</sup>. Hierbei wird im ersten Schritt eine Trialkoxyaminopropylsilan eingeführt, dessen Funktionalität

über eine Imin-Bindung mit einem sperrigen Rest wie der Triphenylmethylgruppe gekoppelt ist. Diese sorgt aufgrund ihrer Größe für eine gleichmäßige Anordnung mit ausreichend Abstand zu den direkt benachbarten verankerten Molekülen. Nach Blockierung der verbleibenden Oberflächensilanole mit Trimethylsilylchlorid ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) wird die Iminbindung zwischen der sperrigen Gruppe und dem Amin hydrolysiert und so eine gleichmäßige und gut zugängliche funktionelle Bedeckung der Silicaoberfläche erreicht. Ein ähnlicher Ansatz wurde durch Davis im gleichen Jahr entwickelt. Als Schutzgruppe der eingeführten Propylmercaptane fungierte in diesem Fall die Bildung eines Disulfides mit einem Thionderivat von Pyridin, das nach erfolgter Verankerung oxidativ wieder abgespalten wurde<sup>131</sup>. Trotz dieser Schwierigkeiten und Nachteile besitzt die Synthesemethode einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Durch „post-synthesis-grafting“ ist es möglich, gleichzeitig verschiedene Funktionalitäten an den selben Festkörper zu verankern. Hierzu werden im Modifizierungsschritt einfach zwei verschiedene funktionelle Trialkoxysilane eingesetzt. Beispiele hierfür bieten die simultane Verankerung von Aminopropyl- und Cyanopropylgruppen<sup>132</sup>, von Aminopropyl- und Mercaptopropylgruppen<sup>133</sup> und Ethylendiamin- und Phenylgruppen<sup>134</sup>. Die letzte Doppelfunktionalisierung wurde in der Gruppe um Zhang allerdings durch das zweite Verfahren zur organischen Modifizierung von mesoporösen Silicaten erreicht. Die Ethylendiamin-Gruppen wurden bereits während der Synthese der mesoporösen Matrix eingeführt, während die Phenylgruppen durch „post-synthesis-grafting“ eingeführt wurden.

### 1.3.2 Organische Modifizierung durch Co-Kondensation

Die direkte Einführung von organischen Gruppen während der Synthese des mesoporösen Materials bezeichnet man als „Co-Kondensation“<sup>135</sup>. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf die Gruppen um S. Mann<sup>136</sup>, A. Stein<sup>137</sup>, D. J. Macquarrie<sup>138</sup> und G. D. Stucky<sup>139</sup> zurück. Um die funktionellen Materialien zu synthetisieren stehen prinzipiell vier verschiedene Möglichkeiten zur Auswahl.

Die erste Methode, beschrieben durch die Abkürzung  $\text{S}^+\text{I}^-$  beruht auf dem klassischen Templat-Mechanismus zur Bildung von MCM-41.  $\text{S}^+$  bezeichnet hierbei kationische organische Salze wie Tetraalkylammoniumsalze,  $\text{I}^-$  die anorganischen Silicaprecursor, die unter den basischen Bedingungen erhalten werden. In ersten Studien konnte gezeigt werden, dass funktionelle Beladungen mit bis zu 20

Molprozent an Organosilan möglich sind<sup>140</sup>. Im Allgemeinen wird jedoch davon ausgegangen, dass die theoretische Obergrenze für die Beladung bei 40 Molprozent liegt, da eine gewisse Anzahl an Q<sup>4</sup>-Siliciumatomen nötig ist, um eine stabile Gerüststruktur auszubilden<sup>136</sup>. Die Zunahme an Beladung führt bei dieser Syntheseroute jedoch zu einer Schrumpfung des Porendurchmessers, was darauf zurückgeführt wird, dass die Organosilan-Precursor aufgrund ihrer hydrophoben Ketten verstärkt mit den Ketten der Templatmoleküle in Wechselwirkung treten und so etwas in die Micellen gezogen werden<sup>141</sup>.

Die zweite Option zur Synthese von organisch modifizierten mesoporösen Materialien durch „Co-Kondensation“ beruht auf einer Reaktion im sauren Medium. Da in diesem Fall die Silicaprecursor in einer kationischen Form vorliegen, wird dieser Syntheseweg im Allgemeinen mit der Bezeichnung S<sup>+</sup>X<sup>-</sup> abgekürzt. S<sup>+</sup> bezieht sich wie bei der ersten Methode auf kationische organische Salze wie Tetraalkylammoniumsalze, X<sup>-</sup> ist in diesem Fall jedoch das anorganische Gegenion wie zum Beispiel ein Halogenid. Der unter den sauren Bedingungen entstehende kationische Silicaprecursor wird mit I<sup>+</sup> bezeichnet. Bei dieser Syntheseroute entstehen oft lamellare oder kubische Phasen<sup>139,142</sup>. Die Synthese von hexagonalen Phasen ist jedoch ebenso möglich<sup>143</sup>. Die Stärken dieser Methode liegen in der Bildung von dünnen Filmen<sup>144</sup> und der Bildung von mesoporösen Monolithen<sup>145</sup>.

Die dritte Option bezieht sich auf die Verwendung von neutralen Silicaprecursoren und der Micellenbildung durch neutrale Amine<sup>138</sup>. Die Syntheseroute führt jedoch häufig zu ungeordneten Strukturen mit wurmartigen Kanälen, aber einer wohl definierten Porenradienverteilung<sup>146</sup>. Dabei bieten sich zwei Optionen zur neutralen Synthese von organisch modifizierten mesoporösen Materialien an. Erstere bezieht sich auf den teilweisen Ersatz der Silicaquelle und des Templats durch ein Organosilan, welches über eine Alkylkette verfügt, die annähernd so lang wie die Kette des Templats ist<sup>147</sup>. Die zweite Option wird eher bei der Verwendung kurzkettiger Organosilane herangezogen. Bei ihr werden die neutralen Silicaquellen, wie zum Beispiel Tetraethylorthosilicat (TEOS) durch die Organosilan-Moleküle ersetzt<sup>148</sup>. Als einer der Nachteile dieser Reaktion lässt sich die Abnahme in Porenradius und Porenvolumen mit der Zunahme an Organosilankomponente im fertigen Material anführen. Auch eine Abnahme in Ordnung und Porosität der Materialien ist zu beobachten. Vorteil der Methode ist aber die leichte

Extrahierbarkeit der Template aufgrund der geringen Wechselwirkung mit der generierten organisch modifizierten Silicamatrix.

Die vierte und letzte Methode lehnt sich entfernt an die Synthese von Materialien wie SBA-15 an. Bei dieser kommt ein neutrales Templat zum Einsatz, üblicherweise ein Polymer wie Triton-X100 oder verwandte Materialien<sup>149</sup>. Die neutralen Silicaquellen werden durch TEOS beziehungsweise Trialkoxyorganosilane repräsentiert. Das strukturdirigierende Agens wird als  $N^0$  bezeichnet, die Silicaquelle als  $S^0$ . Die dabei erhaltenen Materialien weisen die Eigenschaft auf, mit zunehmender Konzentration an organischer Beladung eine Schrumpfung der Elementarzelle zu erleiden<sup>150</sup>.

Die durch „Co-Kondensation“ eingeführten Gruppen unterscheiden sich kaum von denen, die über „post-synthesis-grafting“ an den Wänden von mesoporösem Silica verankert wurden. Es wurden 3-Chloropropyl-<sup>151</sup>, 3-Aminopropyl-<sup>152</sup>, 3-Mercaptopropyl-<sup>153</sup> und ähnliche Funktionalitäten eingeführt. Jedoch konnten durch die Methode auch einige neue Moleküle wie Imidazol<sup>154</sup>, phosphorhaltige Komponenten<sup>155</sup>, Methacrylderivate<sup>156</sup> und Farbstoffe<sup>157</sup> direkt an die Oberfläche gebunden werden. Auch die Polyfunktionalisierung der Silicaoberfläche konnte durch den Einsatz von Eduktgemischen in der Syntheselösung erreicht werden. Üblicherweise wurden hierzu Gemische aus TEOS, 3-Aminopropylsilan und aliphatischen beziehungsweise aromatischen Alkoxysilanen eingesetzt<sup>158</sup>. Bei diesen multifunktionellen Festkörpern konnte jedoch keine so hohe Kontrolle über die Verteilung der funktionellen Gruppen erreicht werden, wie in den in Kapitel 1.3.1 beschriebenen Fällen des „post-synthesis-grafting“. Dies gilt jedoch nicht für die Verteilung nur einer organischen Spezies in den mesoporösen Festkörpern. Hierbei wird durch die „Co-Kondensation“ eine wesentlich homogenere Verteilung der funktionellen Gruppen erreicht. Ferner liegt die Anzahl der an den internen Oberflächen verankerten Molekülen bei weitem höher als im Falle des „post-synthesis-grafting“. Weiterhin kann die Menge der verankerten organischen Gruppen durch „Co-Kondensation“ wesentlich leichter kontrolliert werden als durch „post-synthesis-grafting“. Unbestrittener Vorteil der Grafting-Methode ist jedoch neben der besser definierten Struktur des Materials die wesentlich höhere Stabilität gegen die Hydrolyse<sup>159</sup>.

Bei sämtlichen bisher besprochenen Materialien handelte es sich um „mikrokristallines“ Material. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Synthese von mesoporösen Nanopartikeln und deren Funktionalisierung. Für diese

Zwecke bietet sich die Synthese durch „Co-Kondensation“ an, da die Bedingungen zur Entfernung des Templates der Silicamatrix vor dem „post-synthesis-grafting“ zu harsch sind, um die Stabilität von Silica-Nanopartikeln zu gewährleisten. Bei den hohen Calciniertemperaturen würden die Silica-Partikel unweigerlich sintern und zu mikrokristallinem Material verbacken werden. Im Falle der „Co-Kondensation“ hingegen wird das Templat durch Extraktion entfernt, sodass die Partikel stets in Lösung gehalten werden können und ein Sinterprozess vermieden werden kann. Erste Arbeiten hierzu publizierte im Jahr 2000 die Gruppe um R. K. Singh<sup>160</sup>. Die synthetisierten Partikel verfügten jedoch noch nicht über eine organische Modifizierung. Dieser Schritt lies jedoch nicht lange auf sich warten. Bereits 2002 publizierte die Gruppe um C. Y. Lai die ersten organisch modifizierten mesoporösen Silicapartikel<sup>161</sup>. Auch bekannte Namen tauchten bald in den Publikationen zu nanokristallinen organisch modifizierten mesoporösen Materialien auf<sup>162</sup>. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der gezielten Kontrolle der organischen Modifizierung in den nanokristallinen Materialien<sup>163</sup> und der Anwendungen dieser Materialien in der Katalyse<sup>164</sup> und der Sensorik<sup>165</sup>.

### 1.3.3 Organische Modifizierung durch metallorganische Reagenzien

Die beiden im vorhergehenden Text beschriebenen Methoden „post-synthesis-grafting“ und „Co-Kondensation“ sind seit Beginn der 90er Jahre für die Anwendung zur Modifizierung mesoporöser Silicate bekannt und hinreichend untersucht. Eine Methode, die zu Beginn des 21. Jahrhunderts erstmals auftauchte, lehnt sich an ein bereits bekanntes Prinzip aus der Modifizierung von gewöhnlichem Silica an. Bei der ursprünglichen Technik werden die Oberflächensilanole mittels  $\text{CCl}_4$  oder Thionylchlorid chloriert, um anschließend durch Grignard-Reagenzien unter der Ausbildung von Si-C-Bindungen umgesetzt zu werden<sup>166,167</sup>. Die neue Methode, erstmals durch K. Yamamoto und T. Tatsumi publiziert, basiert auf der Veresterung der Oberflächensilanole mit Alkoholen wie Ethanol oder Methanol<sup>168</sup>. Diese Si-O-C-Bindungen werden in einem zweiten Schritt durch den nucleophilen Angriff eines Grignard-Reagenz unter Bildung einer neuen Si-C-Bindung gespalten.

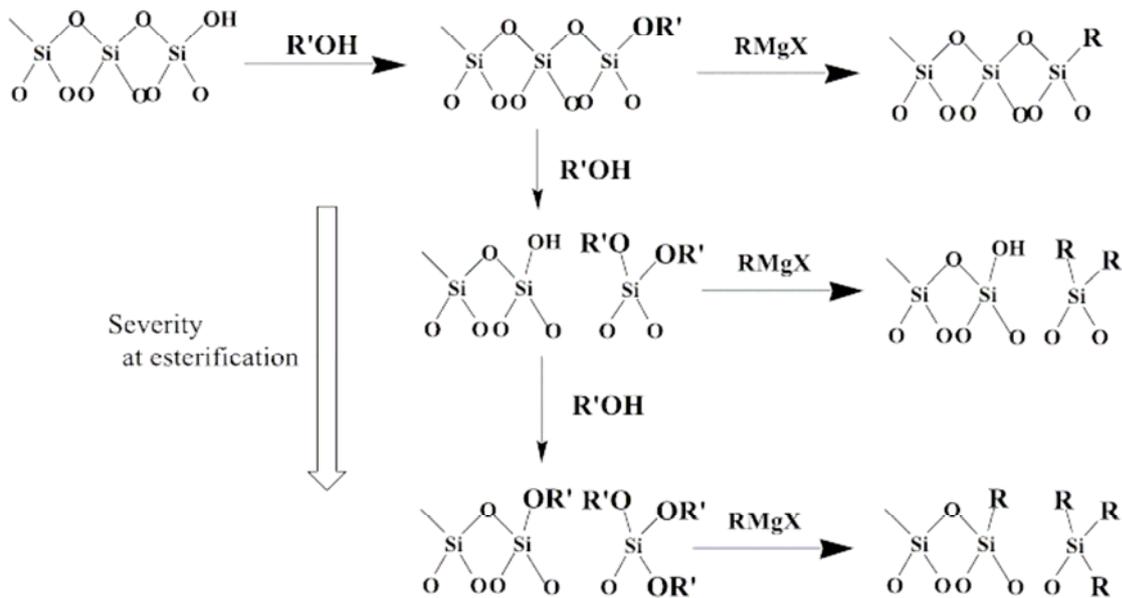


Abb. 1.7 Modifizierung von mesoporösem Silica durch metallorganische Reagenzien<sup>169</sup>

Trotz des immensen Vorteils der Vermeidung von toxischen Nebenprodukten wie zu Beispiel Phosgen, die bei der ursprünglichen Chlorierung anfallen, bringt diese Methode auch einige Nachteile mit sich. Einer dieser Nachteile beruht in der zweistufigen Reaktionsfolge. Der erste Schritt besteht in der Veresterung, der zweite Schritt besteht in der Umsetzung mit dem metallorganischen Reagenz. Folglich werden hier ein Schritt mehr als im „post-synthesis-grafting“ und sogar zwei Schritte mehr als im Falle der „Co-Kondensation“ benötigt. Der zweite Nachteil beruht auf dem Auftreten von mehrfach alkylierten Siliziumspezies. Dieses Problem wird durch die harschen Reaktionsbedingungen (Rückfluss) bei der Umsetzung mit dem Grignard-Reagenz erklärt<sup>169</sup>. Es wird vermutet, dass das metallorganische Reagenz Si-O-Si-Bindungen bricht und somit mehrfach alkylierte Siliziumatome entstehen können.

An diesem Reaktionstyp setzt auch die hier in den folgenden Kapiteln vorgestellte Arbeit an. Unter Verwendung metallorganischer Reagenzien soll eine schonende und effiziente Methode entwickelt werden, um ein „mikrokristallines“ mesoporöses Silicat wie MCM-41 organisch zu modifizieren, zu funktionalisieren und die Anwendungen der derart synthetisierten anorganisch-organischen-Hybridmaterialien zu zeigen.

## 1.4 Anorganisch-organische Hybridkatalyse

Da die Katalyse in anorganisch-organischen Hybridmaterialien einen Schwerpunkt in den in dieser Arbeit vorgestellten Anwendungen mesoporöser Materialien darstellt, soll im Folgenden ein Überblick über die Entwicklung und die Möglichkeiten der Organo-Katalyse in mesoporösen Silicaten gegeben werden.

### 1.4.1 Allgemeine Einführung in die Thematik

Die Katalyse in mesoporösen Silicaten lässt sich grob in drei Bereiche einteilen. Der weitaus größte Teil der publizierten Arbeiten beschäftigt sich mit rein anorganischen Katalysatoren. Dazu werden Metalle, häufig als Halogenid-<sup>170</sup> oder Alkoholat-Komplexe<sup>171</sup> an der Silicaoberfläche absorbiert und durch Calcinierung in die reaktive Spezies umgewandelt<sup>172</sup>. Eine andere Methode beruht auf dem teilweisen Ersatz der Siliziumatome durch Metallatome<sup>173</sup>. Dies kann Ladungsüberschüsse erzeugen, die durch Gegenionen ausgeglichen werden müssen<sup>174</sup>. Die katalytischen Prozesse in denen diese Komposit-Materialien eingesetzt werden, finden häufig bei hohen Temperaturen und in der Gasphase statt<sup>175,176</sup>.

Der zweite Teilbereich der Katalyse in mesoporösen Silicaten stellt einen Übergangsbereich zwischen rein anorganischen und anorganisch-organischen Komposit-Materialien dar. Die aktiven Zentren bestehen in diesen Materialien in den meisten Publikationen aus metallorganischen Komplexen, bei denen ein Übergangsbeziehungsweise ein Seltenerdmetall das katalytische Zentrum bildet. Die Katalysatoren werden sowohl in gewöhnlichen als auch in enantioselektiven Prozessen eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Verankerung eines Derivates eines Grubbs-Katalysators<sup>177</sup> und eines chiralen Salenkomplexes<sup>178</sup> in den Poren mesoporöser Materialien. Die homogenen Grubbs-Katalysatoren erreichten in diesem Jahr durch die Verleihung des Nobelpreises neue Berühmtheit.

Der dritte Teilbereich der Katalyse in mesoporösen Silicaten beruht auf der rein organischen Katalyse der in den Poren verankerten Verbindungen. Die homogene Organokatalyse ist ein seit vielen Jahren mit zunehmender Intensität erforschtes Gebiet der Chemie, seit vor über 30 Jahren die Grundsteine zur enantioselektiven Katalyse durch Hajos und Eder gelegt wurden<sup>179,180</sup>. Ihre Arbeiten basierten auf dem Einsatz von Aminosäuren wie L-Prolin zur intramolekularen Michael-Addition unter Bildung des Wieland-Miescher-Ketons, eines der wichtigsten Edukte für die Synthese von Steroiden und Terpenen<sup>181</sup>. In aktuellen Arbeiten zeigte sich, dass L-Prolin auch

andere Reaktionen wie die Aldol-Reaktion<sup>182</sup>, die Mannich-Reaktion<sup>183</sup> und die  $\alpha$ -Aminierung von Aldehyden<sup>184</sup> enantioselektiv katalysieren kann. Derartige Verbindungen sind im höchsten Maße interessant für die Verankerung in mesoporösen Silicaten, da sie eines der größten Probleme der metallkatalysierten Reaktionen elegant umgehen. Dieses Problem basiert auf sogenannten „Leaching“-Prozessen. Geträgerte Metallkatalysatoren führen immer das Risiko mit sich, Metallzentren während der Katalyse zu verlieren und auf diese Art einerseits das Produkt zu verunreinigen und andererseits die Aktivität des Katalysators herabzusetzen.

In den Poren von mesoporösem Silica verankerte Organokatalysatoren lassen sich nach ihrer Funktionalität in drei Gruppen unterteilen. Dies wären basische Katalysatoren, saure Katalysatoren und multifunktionelle Katalysatoren.

#### 1.4.2 Basenkatalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Materialien

Basische Katalysatoren beruhen vornehmlich auf der kovalenten Verankerung von primären, sekundären oder tertiären Aminen an der Silicaoberfläche. Die so synthetisierten basischen anorganisch-organischen Hybridkatalysatoren wurden in erster Linie in Reaktionen wie der Aldol-<sup>185,186</sup> und der Nitroaldolreaktion<sup>187</sup> eingesetzt. In beiden Fällen konnten Ausbeuten von über 80 Prozent bei einer gleichzeitigen Selektivität von über 97 Prozent erreicht werden.

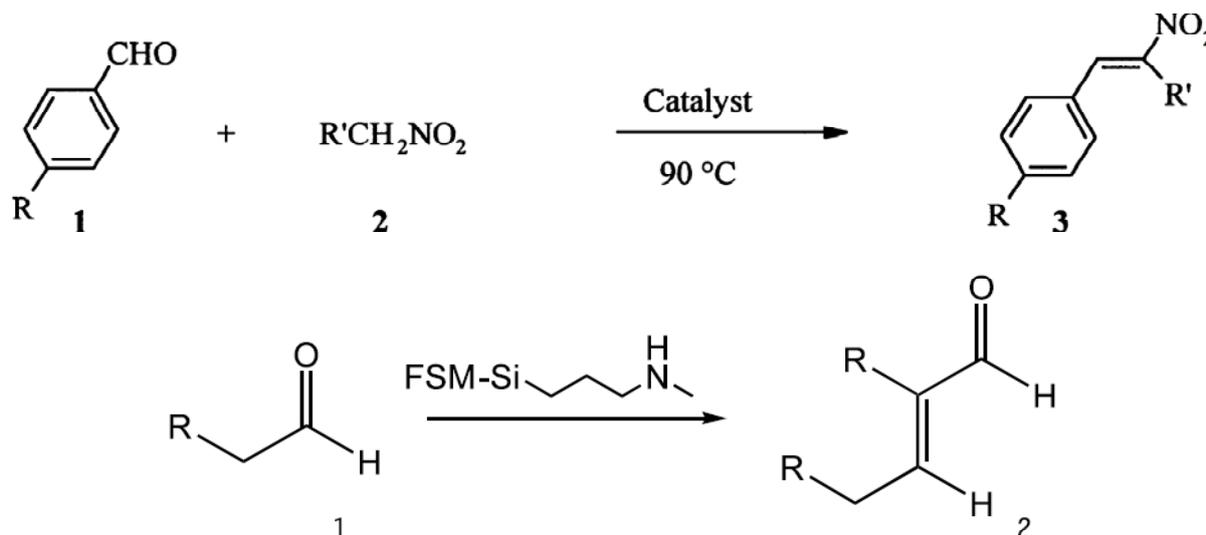


Abb. 1.8 Katalytische Prozesse auf der Basis von anorganisch-organischen-Hybridmaterialien (obere Abbildung: Nitroaldolreaktion<sup>187</sup>, untere Abbildung : Aldolreaktion<sup>186</sup>)

Die Katalyse fand hierbei an sekundären Aminen statt, da sich primäre und tertiäre Amine als nicht geeignet erwiesen. Die Autoren postulierten aus diesen Beobachtungen, dass es sich bei dem Mechanismus der Reaktion um einen Enamin-Mechanismus handeln muss, da dieser bei sekundären Aminen klar bevorzugt ist. Alle Katalysatoren konnten ohne Verlust wiedergewonnen werden und in neuen katalytischen Zyklen eingesetzt werden. Obwohl eine große Auswahl an chiralen Aminen aus dem „chiral pool“ zur Verfügung stehen würde, wurden bis heute keine enantioselektiven basenkatalysierten Reaktionen in mesoporösem Silica publiziert. Chinchona-Alkaloide und Aminosäuren sind keine rein basischen Katalysatoren und werden daher später in diesem Kapitel behandelt.

### 1.4.3 Säure-Katalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Katalysatoren

Saure Katalysatoren machen bisher den weitaus größeren Anteil an Organokatalysatoren in mesoporösem Silica aus. Die katalytisch aktive Funktionalität basiert hierbei auf verankerten Benzolsulfonsäuren, Propylsulfonsäuren und perfluorierten Sulfonsäuren. Sie finden sich in diversen mesoporösen Silicaten wie zum Beispiel SBA-15<sup>188</sup>, FSM-16<sup>189</sup> oder auch PMO's<sup>190</sup> (periodic mesoporous organosilicas) wieder. Sämtliche Sulfonsäuren mit der Ausnahme der perfluorierten Sulfonsäure wurden durch Oxidation aus den Mercaptanen<sup>191</sup> beziehungsweise durch elektrophile Addition an den aromatischen Kern erzeugt<sup>190</sup>. Die Bandbreite der Reaktionen, für die sie eingesetzt wurden, reicht von Veresterungen<sup>192</sup> über die Fries-Umlagerung<sup>188</sup>, die Veretherung<sup>193</sup>, die Claisen-Schmidt-Reaktion<sup>194</sup>, die Acetalisierung bis hin zu Friedel-Crafts-Acylierungen<sup>195</sup>.

Die Acidität der Benzolsulfonsäure wurde für das PMO-Derivat anhand der Pinakol-Umlagerung getestet<sup>190</sup>. Dabei zeigte sich, dass der organisch modifizierte Festkörper wesentlich effizienter war als zum Beispiel Amberlyst-15 oder H-ZSM5. Er blieb bezüglich des Umsatzes nur knapp hinter konzentrierter Schwefelsäure zurück. Ähnliche Aciditäten konnten für die übrigen in mesoporösen Silicaten verankerten Benzolsulfonsäuren beobachtet werden. Für Benzolsulfonsäure verankert in SBA-15 konnte gezeigt werden, dass das Material aufgrund der Säurestärke der Benzolsulfonsäure einen wesentlich aktiveren Katalysator für die Fries-Umlagerung darstellt als Propylsulfonsäure im gleichen mesoporösen Festkörper<sup>188</sup>. Dennoch sind Propylsulfonsäuren in mesoporösen Silicaten hervorragend geeignet, um als saure Katalysatoren zu wirken. Als Beispiel lässt sich die Verwendung von

Propylsulfonsäure als acider Katalysator für die Acetalisierung von Ketonen und Aldehyden heranziehen<sup>189</sup>. Die Umsätze liegen bei dieser Reaktion weitgehend über 90 Prozent. Auch in Veresterungen erwiesen sich die Propylsulfonsäure-modifizierten mesoporösen Materialien als äußerst effizient. Dabei erwiesen sich die Katalysatoren als weitgehend unabhängig vom Substrat. Die Veresterung erfolgte sowohl bei kurzkettigen Carbonsäuren wie Essigsäure als auch langkettigen Carbonsäuren wie zum Beispiel Fettsäuren mit Ausbeuten an Estern von deutlich über 90 Prozent<sup>192</sup>. Obwohl im Falle der gemischten Etherbildung aus Methanol und Isopropanol über Propylsulfonsäuren in SBA-15 die Aktivität etwas hinter den Standard-Katalysatoren wie Amberlyst-35, Nafion-H oder Montmorillonit zurückblieb, war die Selektivität hingegen hervorragend<sup>193</sup>. Bei den Standard-Katalysatoren lag die Selektivität für den Methyl-butylether bei 30 – 67 Prozent, im Falle des modifizierten SBA-Materials jedoch bei 100 Prozent. In der Claisen-Schmidt-Reaktion lag die Reaktivität des modifizierten mesoporösen Silicats mehr als drei mal höher als für einen Zeolithen des Typs HY<sup>194</sup>. Ein mit Propylsulfonsäure modifiziertes mesoporöses Silicat liefert auch eine interessante Alternative zu den üblicherweise verwendeten Katalysatoren für die Darstellung von Bisphenol-A, einem wichtigen Zwischenprodukt bei der Synthese von Epoxyharzen und anderen Polymeren, wie etwa Amberlite-120<sup>196</sup>. Der Katalysator auf Basis des mesoporösen Oxids bleibt etwa um sechs Prozent hinter dem polymergetragerten Katalysator zurück, die Selektivität ist jedoch gleich, wenn nicht sogar mit 91 Prozent um 2 Prozent besser als Amberlite-120<sup>196</sup>. Die wirkliche Stärke des organisch-anorganischen Hybridkatalysators liegt jedoch in der höheren thermischen Stabilität und darin, dass die anorganische Gerüststruktur unabhängig vom Lösemittel ein offenes Porensystem bietet – im Unterschied zu der bei Harzträgern beobachteten Quellung im Lösemittel. Eine Besonderheit stellt der Katalysator zur Friedel-Crafts-Acylierung dar<sup>195</sup>. Der perfluorierte Katalysator wurde direkt bereits als Sulfonsäure durch „Co-Kondensation“ in den Festkörper eingeführt. Die bei der Friedel-Crafts-Acylierung erreichten Umsätze bei der Reaktion von 2-Methylfuran mit Aceton entsprechen zwar den Werten für literaturbekannte Katalysatoren, die Beladung des heterogenen Katalysators ist aber um bis zu 15 Prozent geringer<sup>195</sup>.

#### 1.4.4 Naturstoff-Katalyse in anorganisch-organischen Hybrid-Materialien

Einem anderen Ursprung entstammen die Katalysatoren auf Naturstoffbasis. Dazu zählen die in den Poren mesoporöser Silicate verankerten Alkaloide Cinchonidin und Cinchonin<sup>197,198</sup>, die Aminosäure L-Prolin<sup>199</sup>, als Tropinonderivat die Verbindung Fluorotropinon<sup>200</sup> und der MacMillan-Katalysator<sup>201</sup>, ein chirales Imidazolidon auf Basis natürlicher Aminosäuren<sup>202</sup>. Die Alkaloide vom Cinchona-Typ wurden in der katalytischen enantioselektiven Michael-Addition<sup>197</sup> und in der Desymmetrierung von meso-Anhydriden durch Hydrolyse eingesetzt<sup>198</sup>. L-Prolin wurde in der asymmetrischen Aldol-Reaktion eingesetzt<sup>199</sup>. Fluorotropinon wurde in der stereoselektiven Epoxidierung von Alkenen verwendet<sup>200</sup>. Der geträgerte MacMillan-Katalysator wurde in der stereoselektiven Diels-Alder-Reaktion getestet<sup>202</sup>.

Im Falle der Michael-Addition unter Verwendung der Cinchona-Alkaloide musste sowohl eine deutlich verringerte Reaktivität als auch eine wesentlich geringere Enantioselektivität im Vergleich zum homogen geführten katalytischen Prozess in Kauf genommen werden. Das gleiche Problem trat auch für die asymmetrische Hydrolyse von meso-Anhydriden durch verankerte Cinchona-Alkaloide auf. Die Autoren vermuteten die Ursache in der passivierenden Wechselwirkung zwischen den katalytisch wirksamen Alkaloiden und verbliebenen Oberflächensilanolen des mesoporösen Silicats.

Ein analoges Verhalten konnte auch für die asymmetrische Aldolreaktion katalysiert durch geträgertes L-Prolin beobachtet werden. Als Testreaktion wurde wie in der Publikation zur homogen geführten Reaktion<sup>182</sup> die Reaktion zwischen 4-Nitrobenzaldehyd und Aceton durchgeführt. Die Ausbeuten lagen nur bei etwa 70 Prozent der homogen geführten Reaktion, die Enantioselektivität sank von 76 Prozent ee für den homogenen Katalysator auf 36 Prozent ee für den heterogenen Katalysator. Um eine eventuelle Wechselwirkung mit der Silicaoberfläche auszuschließen, wurde die Oberfläche mit Hexamethyldisilazan passiviert. Dennoch konnte keine Verbesserung an Ausbeute und Selektivität erreicht werden.

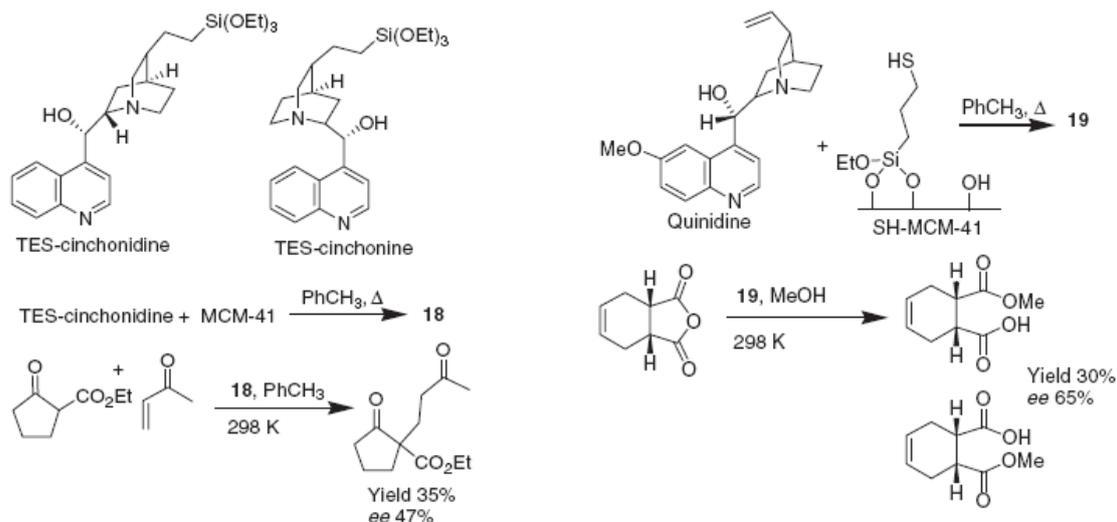


Abb. 1.9 Katalytische Michael-Addition<sup>197</sup> (linke Seite) und katalytische Desymmetrierung<sup>198</sup> (rechte Seite) vermittelt durch geträgerte Cinchona-Alkaloide

Anders liegt der Fall bei der enantioselektiven Epoxidierung von Alkenen mit dem verankerten Katalysator Fluorotropinon. Für diese Reaktion konnte ein Umsatz und eine Enantioselektivität ermittelt werden, die dem homogen geführten Prozess in nichts nachsteht. Allerdings sind zur Erreichung dieses Ziels im Falle der heterogen geführten Reaktion längere Reaktionszeiten und ein größerer Zusatz an oxidierendem Additiv nötig. Die Ausbeuten liegen für den heterogenen Prozess zwischen 95 und 100 Prozent bei einer Enantioselektivität von 62 Prozent. Um dieses Ergebnis zu erreichen, musste ausschließlich die Reaktionsdauer und die Menge an oxidierendem Additiv verdoppelt werden.

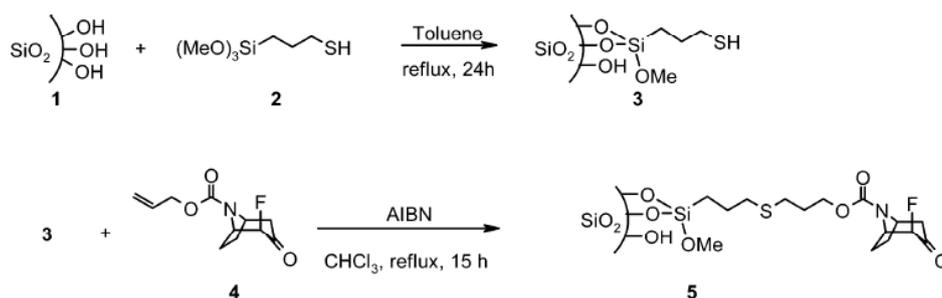


Abb. 1.10 Syntheseroute und Struktur des Fluorotropinon-Katalysators zur stereoselektiven Epoxidierung von Alkenen<sup>200</sup>

Im Falle der katalytischen Diels-Alder-Reaktion auf Basis des verankerten MacMillan-Katalysators konnten ebenfalls ausgezeichnete Umsätze und Enantioselektivitäten erreicht werden. Bei einem Einsatz von nur 3.3 Molprozent an Katalysator konnten Umsätze von bis zu 91 Prozent und Enantioselektivitäten von bis zu 90 Prozent

erreicht werden. Die Umsetzungen mit verschiedenen Dienen und Dienophilen zeigten, dass die Umsetzungen sehr stark abhängig vom Substrat sind.

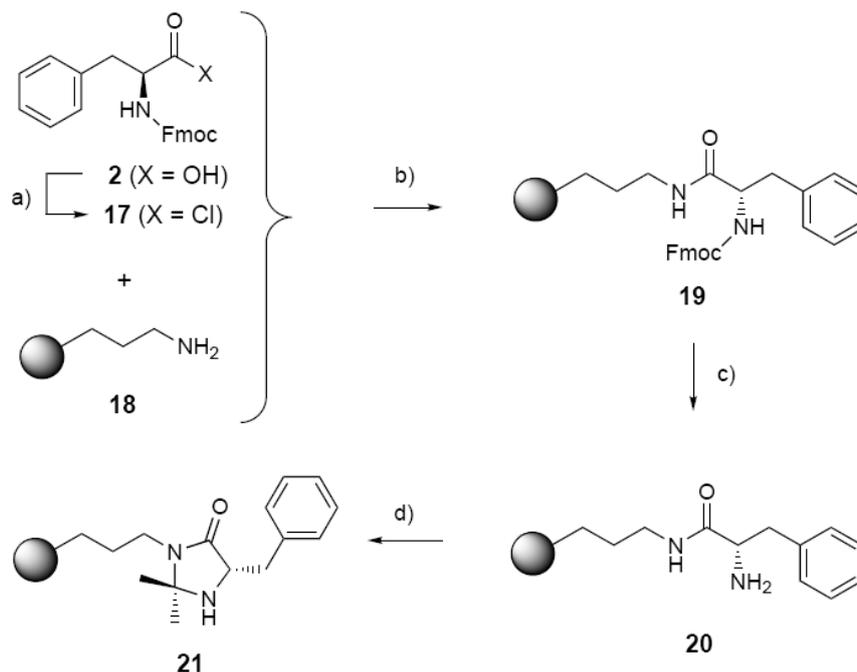


Abb. 1.11 Schema der Synthese des MacMillan-Katalysators zur stereoselektiven Diels-Alder-Reaktion<sup>202</sup>

## 1.5 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun eine neue Reaktion zur organischen Modifizierung mesoporöser Silicate entwickelt werden. Die Schwerpunkte liegen hierbei auf einer Optimierung der Reaktionsbedingungen gegenüber den klassischen Methoden „post-synthesis-grafting“ und „Co-Kondensation“ hinsichtlich Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Konzentration der organischen Spezies. Unter dem Einsatz der neu entwickelten Methode gilt es im Anschluss zu zeigen, inwiefern die Bandbreite an organischen Funktionalitäten im mesoporösen Festkörper durch die Synthesemethode gegenüber den in dieser Hinsicht begrenzten konventionellen Methoden gesteigert werden kann. Mit Hilfe moderner Reaktionen der organischen Chemie soll im Folgenden eine weitere Modifizierung der verankerten organischen Funktionalitäten zum Aufbau komplexer Strukturen in den Poren von MCM-41 erreicht werden. Zum Abschluss sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie die durch die neue Methode organisch modifizierten mesoporösen Materialien in

---

aktuellen Anwendungen eingesetzt werden können und wie sie sich in diesen Verfahren bewähren. Die Arbeit gliedert sich hierbei in folgende Teilbereiche:

- Synthese und Charakterisierung von MCM-41. In diesem Teilprojekt ist eine Hochskalierung des Syntheseansatzes zur Darstellung von MCM-41 enthalten.
- Entwicklung einer neuen Reaktion zur organischen Modifizierung mesoporöser Silicate. Dieses Teilprojekt umfasst auch Untersuchungen hinsichtlich der Optimierung der Reaktionsbedingungen und des sterischen Einflusses der Moleküle in den Poren des mesoporösen Festkörpers.
- Organische Funktionalisierung des mesoporösen Materials MCM-41 durch die neu entwickelte Reaktion. In den einzelnen Kapiteln werden Methoden zur Einführung von Mehrfachbindungssystemen und funktionellen Aromaten vorgestellt. Zu diesem Teilprojekt zählt auch die Folgemodifizierung organisch funktionalisierter Festkörper zum Aufbau komplexer Strukturen.
- Anwendungen der organisch modifizierten porösen Festkörper in modernen Applikationen der Nanotechnologie. Hierzu zählen Anwendungen in der Organo-Katalyse am Beispiel der Michael-Addition, der Entwicklung einer Modellsubstanz für ein photochemisch induziertes „Triggered-release-Produkt“ zur Freisetzung von Substanzen aus den Poren der Matrix und die Verwendung der organisch modifizierten anorganischen Wirtsstruktur zur Synthese von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln.

## 1.6 Literatur

- [1] [www.swissre.com](http://www.swissre.com), *Swiss Re publication series*, **2004**, 4
- [2] [www.zyvex.com/nanotech/feynman.html](http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html)
- [3] N. Taniguchi, "*On the Basic Concept of Nano-Technology*", Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, *Part II*, Japan Society of Precision Engineering, **1974**
- [4] K. E. Drexler, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1981**, 8(9), 5275
- [5] K. E. Drexler, *Engines of creation*, B&T, ANCHOR BOOKS, **1990**
- [6] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, 1. Auflage, **1992**
- [7] [www.merck.com](http://www.merck.com)
- [8] [www.tno.nl](http://www.tno.nl)
- [9] [www.nanoscape.de](http://www.nanoscape.de)
- [10] [www.acrymed.com](http://www.acrymed.com)
- [11] [www.intel.com/technology/magazine/silicon/moores-law-0405.pdf](http://www.intel.com/technology/magazine/silicon/moores-law-0405.pdf)
- [12] F. Brunetti, E. Tamburri, A. Reale, A. Di Carlo, P. Lugli, S. Orlanducci, M. L. Terranova, A. Fiori, *IEEE-NANO 2004*, Fourth IEEE Conference on Nanotechnology, Muenchen, Germany, Aug. 16-19, **2004**, 498
- [13] F. C. Grozema, Y. A. Berlin, L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122(44), 10903
- [14] D. Porath, G. Cuniberti, R. Di Felice, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, *Condensed Matter*, **2004**
- [15] [www.buhlergroup.com/Docs/20228DE.pdf](http://www.buhlergroup.com/Docs/20228DE.pdf)
- [16] [www.buhlergroup.com/Docs/25184DE.pdf](http://www.buhlergroup.com/Docs/25184DE.pdf)
- [17] M. Schulenburg, Nanotechnologie – Innovationen für die Welt von morgen, *BMBF Onlinepublikation*, **5/2004**
- [18] [www.suedchemie.com](http://www.suedchemie.com)
- [19] [www.treibacher.com](http://www.treibacher.com)

- 
- [20] [www.nano-solutions.de](http://www.nano-solutions.de)
- [21] [www.electrovac.com](http://www.electrovac.com)
- [22] S. Waddington, *Venture Capital Magazine*, **11/2002**, 4
- [23] [www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php](http://www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php)
- [24] W. Luther, N. Malanowski, G. Bachmann, A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, A. Zweck, *Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt - Innovations- und Technikanalyse, Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH*, **2004**, 53
- [25] IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 578
- [26] H. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, 427, 523
- [27] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. 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
- [28] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988
- [29] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 58(1), 3
- [30] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73(2), 381
- [31] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 275
- [32] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L.-M. Peng, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(20), 3876
- [33] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 269, 1242
- [34] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17718
- [35] Y. Wang, C. Ma, X. Sun, H. Li, *Nanotechnology Focus*, **2005**, 91
- [36] E. Makovicky, *Rev. Miner. Geochem.*, **2005**, 57, 403

- 
- [37] Z. Luan, D. Zhao, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1250
- [38] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, *261*, 1299
- [39] S. H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *44-45*, 153
- [40] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, *180*, 623
- [41] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317
- [42] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324
- [43] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024
- [44] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9611
- [45] S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1998**, *282*, 1302
- [46] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2491
- [47] J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. McCullen, C. T. Kresge, *The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials, Molecular Sieves*; Springer-Verlag: Berlin, **1998**, *Vol. 1*, 97
- [48] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1993**, *2*, 27
- [49] S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2089
- [50] M. E. Davis, S. L. Burkett, *Zeolites*, **1995**, *12*, 33
- [51] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710
- [52] Q. Cai, F. Z. Cui, X. H. Chen, Y. Zhang, Z. S. Luo, *Chem. Lett.*, **2000**, *9*, 1044
- [53] C. G. Wu, T. Bein, *Chem. Commun.*, **1996**, *8*, 925
- [54] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1993**, *2*, 17

- 
- [55] F. Schüth, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1306
- [56] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.*, **1997**, 168, 194
- [57] S. Kawi, M. W. Lai, *Chem. Commun.*, **1998**, 13, 1407
- [58] H. P. Lin, C. Y. Mou, *J. Cluster Sci.*, **1999**, 10, 271
- [59] R. Ryoo, J. M. Kim, *Chem. Commun.*, **1995**, 711
- [60] L.Y. Chen, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *Microporous Mater.*, **1997**, 12, 323
- [61] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, **2000**, 6, 624
- [62] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104(34), 8279
- [63] Y.-S. Ooi, R. Zakaria, A. R. Mohamed, S. Bhatia, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2005**, 84(2), 295
- [64] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **1997**, 5, 469
- [65] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 297
- [66] J. S. Beck, *Method for Synthesizing Mesoporous Material*, U.S. Patent 5,057,296, **1991**
- [67] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147
- [68] A. Corma, Q. Kan, M. Navarro, J. Perez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2123
- [69] R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12(10), 3027
- [70] J. Yao, H. Wang, K.-Y. Chan, L. Zhang, N. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 82, 183
- [71] S. P. Naik, S. Yamakita, M. Ogura, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 75, 51
- [72] H.-L. Huang, H. P. Wang, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2005**, 144, 307
- [73] V. Nieminen, H. Karhu, N. Kumar, I. Heinmaa, P. Ek, A. Samoson, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6(15), 4062

- 
- [74] X. Dong, L. Wang, G. Jiang, Z. Zhao, T. Sun, H. Yu, W. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 240(1-2), 239
- [75] R. Kumar, A. Ghosh, C. R. Patra, P. Mukherjee, M. Sastry, *Nanotech. Catal.*, **2004**, 1, 111
- [76] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, D. Brunel, F. Fajula, S. Heinisch, G. Cretier, J.-L. Rocca, *Chem. Mater.*, **2004**, 16(9), 1725
- [77] C. Liu, J. Wang, B. Li, *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**, 351(5), 409
- [78] W. Lin, H. Frei, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(11), 4929
- [79] M. A. Ioneva, G. K. Newman, J. H. Harwell, *AIChE Symposium Series*, **1995**, 309, 40-8
- [80] T. S. Autrey, A. Gutowska, Y. Shin, L. Li, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, **2005**, 15
- [81] V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi, N. Lingappan, *Can. J. Chem.*, **2004**, 82(5), 631
- [82] A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Lett.*, **2002**, 84(1-2), 37
- [83] T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsuki, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 236(1-2), 99
- [84] K. R. Kloetstra, M. van Laren, M. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 1211
- [85] D. Trong On, S. V. Nguyen, V. Hulea, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 57(2), 169
- [86] Z. Y. Yuan, W. Zhou, Z. L. Zhang, J. Q. Liu, J. Z. Wang, H. X. Li, L. M. Peng, *Surf. Interface Anal.*, **2001**, 32(1), 193
- [87] S.-H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2004**, 10(6), 1015
- [88] Z. Shan, J. C. Jansen, C. Y. Yeh, P. J. Angevine, T. Maschmeyer, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, **2003**, 36., *Cont.-in-part of U.S. Pat. Appl.* **2002**, 74, 263
- [89] A. Wang, L. Ruan, Y. Teng, X. Li, M. Lu, J. Ren, Y. Wang, Y. Hu, *J. Catal.*, **2005**, 229(2), 314
- [90] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(1), 161

- 
- [91] C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2005**, 15, 1990
- [92] A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, M. Iglesias, F. Sanchez, *Catal. Lett.*, **2002**, 82(3-4), 237
- [93] C. M. Pradier, F. Rodrigues, P. Marcus, M. V. Landau, M. L. Kaliya, A. Gutman, M. Herskowitz, *Appl. Catal. B*, **2000**, 27(2), 73
- [94] H. Zhang, S. Xiang, C. Li, *Chem. Commun.*, **2005**, 9, 1209
- [95] K. Wan, Q. Liu, C. Zhang, *Mater. Lett.*, **2003**, 57(24-25), 3839
- [96] D. Cao, Z. Shen, J. Chen, X. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 67(2-3), 159
- [97] H. Ito, E. Akiyama, T. Kawakami, H. Yokota, *Trans. Mater. Res. Soc. Jap.*, **2003**, 28(3), 793
- [98] C. Thoelen, J. Paul, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, 11(24), 4819
- [99] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32(18), 2749
- [100] C.-M. Yang, H.-S. Sheu, K.-J. Chao, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12(2), 143
- [101] V. R. Choudhary, S. K. Jana, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 184(1-2), 247
- [102] M. Wark, Y. Rohlfing, Y. Altindag, H. Wellmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5(23), 5188
- [103] A. A. Eliseev, D. F. Gorozhankin, D. D. Zaitsev, A. V. Lukashin, A. V. Knotko, Y. D. Tretyakov, P. Goernert, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 290-291, 106
- [104] C. G. Wu, T. Bein, F. Beuneu, S. Esnouf, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)*, **1994**, 35(1), 323
- [105] C. G. Wu, T. Bein, *Science*, **1994**, 264(5166), 1757
- [106] G. Li, S. Bhosale, T. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(32), 3818
- [107] F. Schueth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(31), 3604
- [108] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, 12(19), 1403

- 
- [109] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3589
- [110] G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3102
- [111] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, **1996**, 1961
- [112] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 467
- [113] B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shephard, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden, M. D. Mantle, *Chem. Commun.*, **1999**, 1167
- [114] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, **1997**, 1769
- [115] Y. V. Subba Rao, D. E. De Vos, T. Bein, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, **1997**, 355
- [116] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, B. G. Teubner, Stuttgart, **3. Auflage**, **1993**
- [117] B. Lebeau, J. Patarin, C. Sanchez, *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.*, **2004**, *6 (2)*, 298
- [118] M. Benitez, G. Bringmann, M. Dreyer, H. Garcia, H. Ihmels, M. Waidelich, K. Wissel, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70 (6)*, 2315
- [119] A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, O. Lev, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15 (35-36)*, 3663
- [120] W. Xu, Y. Liao, D. L. Akins, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106 (43)*, 11127
- [121] C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2005**, *15*, 1990
- [122] M. Lasperas, N. Bellocq, D. Brunel, P. Moreau, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9 (17)*, 3053
- [123] W. M. Van Rhijn, D. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, **1998**, 317
- [124] R. J. P. Corriu, L. Datas, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chem. Commun.*, **2001**, 763
- [125] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roeser, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104 (15)*, 3532

- [126] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.*, **2004**, 956
- [127] I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8050
- [128] J. P. K. Reynhardt, Y. Yang, A. Sayari, H. Alper, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4095
- [129] E. J. Acosta, S. C. Carr, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Adv.Mater.*, **2004**, *16*, 985
- [130] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 1132
- [131] V. Dufaud, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9403
- [132] S. Huh, J. W. Wiench, B. G. Trewyn, S. Song, M. Pruski, V. S. Y. Lin, *Chem. Commun.*, **2003**, 2364
- [133] S. Huh, H.-T. Chen, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1010
- [134] W.-H. Zhang, X.-B. Lu, J.-H. Xiu, Z.-L. Hua, L.-X. Zhang, M. Robertson, J.-L. Shi, D. S. Yan, J. D. Holmes, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 544
- [135] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today*, **2002**, *73*, 139
- [136] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.*, **1996**, 1367
- [137] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4090
- [138] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, **1996**, 1961
- [139] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147
- [140] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2300
- [141] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3285
- [142] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317
- [143] F. Babonneau, L. Leite, S. Fontlupt, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 175
- [144] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **1997**, *389*, 364
- [145] B. Lebeau, C. E. Fowler, S. R. Hall, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2279

- [146] W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **1999**, *182*, 156
- [147] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 188
- [148] M. Koya, H. Nakajima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *117*, 243
- [149] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, *37*, 41
- [150] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.*, **1998**, 1775
- [151] Q. Xu, W. Dong, H. Li, L. Li, S. Feng, R. Xu, *Solid State Sci.*, **2003**, *5 (5)*, 777
- [152] M. Algarra, M. V. Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, J. Jimenez-Jimenez, *Chemosphere*, **2005**, *59 (6)*, 779
- [153] L. Huang, S. Kawi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **2004**, *77 (2)*, 295
- [154] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, **1997**, 1769
- [155] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1999**, *t2*, 35
- [156] K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 665
- [157] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 161
- [158] D. J. Macquarrie, *Green Chem.*, **1999**, 195
- [159] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, *12 (19)*, 1403
- [160] R. Vacassy, R. J. Flatt, H. Hofmann, K. S. Choi, R. K. Singh, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *227 (2)*, 302
- [161] V. S. Y. Lin, C.-Y. Lai, *Abstracts of Papers*, 224th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 18-22, **2002**
- [162] S. Hermans, S. Sadasivan, C. M. G. Judkins, B. F. G. Johnson, S. Mann, D. Khushalani, *Adv. Mater.*, **2003**, *15 (21)*, 1853
- [163] D. R. Radu, C.-Y. Lai, J. Huang, X. Shu, V. S. Y. Lin, *Chem. Commun.*, **2005**, *10*, 1264
- [164] H.-T. Chen, S. Huh, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.Y. Lin, *Abstracts of Papers*, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March, **2005**
- [165] K. Moller, J. Kobler, T. Bein, *in Präparation*

- [166] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, **2000**, 101
- [167] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, **1998**, 853
- [168] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, **2000**, 6, 624
- [169] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44-45, 459
- [170] K.-T. Li, C.-C. Lin, *Catal. Today*, **2004**, 97 (4), 257
- [171] M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 486
- [172] X. Wang, H. Xu, X. Fu, P. Liu, F. Lefebvre, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 238 (1-2), 185
- [173] B. R. Jermy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A*, **2005**, 288 (1-2), 25
- [174] N. Lang, A. Tuel, *Chem. Mater.*, **2004**, 16 (15), 2969
- [175] M. C. Carrion, B. R. Manzano, F. A. Jalon, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. A: General*, **2005**, 288 (1-2), 34
- [176] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *Catal. Lett.*, **2005**, 99 (3-4), 141
- [177] K. Melis, D. De Vos, P. A. Jacobs, F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A*, **2001**, 169, 47
- [178] V. Ayala, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 221, 201
- [179] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.*, **1971**, 83, 492
- [180] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 1615
- [181] N. Cohen, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 412
- [182] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2395
- [183] B. List, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9336
- [184] B. List, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5656
- [185] Y. Kubota, T. Tatsumi, *Abstracts of Papers*, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, **2005**
- [186] K.-I. Shimizu, E. Hayashi, T. Inokuchi, T. Kodama, H. Hagiwaraa Y. Kitayama, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 9073

- [187] G. Demicheli, R. Maggi, A. Mazzacani, P. Righi, G. Sartoria, F. Bigi, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2401
- [188] R. Grieken, J. A. Melero, G. Morales, *Appl. Catal. A*, **2005**, 289, 143
- [189] K.-I. Shimizu, E. Hayashi, T. Hatamachi, T. Kodama, T. Higuchi, A. Satsuma, Y. Kitayama, *J. Catal.*, **2005**, 231, 131
- [190] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1839
- [191] Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 230, 85
- [192] V. S. Y. Lin, D. R. Radu, H.-T. Chen, *Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **2005**, 50 (1), 306
- [193] J. G. C. Shen, R. G. Herman, K. Klier, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106 (39), 9975
- [194] K. Wilson, A. F. Lee, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, *Appl. Catal. A*, **2002**, 228, 127
- [195] D. J. Macquarrie, S. J. Tavenera, M. A. Harmer, *Chem. Commun.*, **2005**, 2363
- [196] D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.*, **2004**, 223, 152
- [197] A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, M. Iglesias, F. Sanchez, *Catal. Lett.*, **2002**, 82, 237
- [198] F. Bigi, S. Carloni, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, G. Tanzi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182–183, 533
- [199] D. Dhar, I. Beadham, S. Chandrasekaran, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2003**, 115, 365
- [200] G. Sartori, A. Armstrong, R. Maggi, A. Mazzacani, R. Sartorio, F. Bigi, B. Dominguez-Fernandez, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 3232
- [201] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4243
- [202] S. A. Selkälä, J. Tois, P. M. Pihko, A. M. P. Koskinen, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344 (9), 941

**2 Charakterisierung**

2	Charakterisierung .....	42
2.1	Sorption .....	43
2.1.1	Die Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode .....	43
2.1.2	Die Kelvingleichung und die BJH-Theorie .....	45
2.1.3	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	46
2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	47
2.2.1	Physikalischer Hintergrund .....	47
2.2.2	Substanzidentifizierung .....	48
2.2.3	Partikelgrößenbestimmung .....	48
2.2.4	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	48
2.3	Schwingungs-Spektroskopie .....	49
2.3.1	Infrarot-Spektroskopie .....	49
2.3.2	Raman-Spektroskopie .....	50
2.3.3	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	51
2.4	UV-Vis-Spektroskopie .....	51
2.4.1	Theoretischer Hintergrund des Messprinzips .....	51
2.4.2	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	52
2.5	NMR-Spektroskopie .....	53
2.5.1	NMR-Spektroskopie in Lösung .....	53
2.5.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	54
2.5.3	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	55
2.6	Elektronen-Mikroskopie .....	55
2.6.1	Rasterelektronen-Mikroskopie .....	56
2.6.2	Transmissionselektronen-Mikroskopie .....	56
2.6.3	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	57
2.7	Thermische Analyse .....	57
2.7.1	TGA-Messungen .....	57
2.7.2	DSC-Messungen .....	58
2.7.3	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	58
2.8	Dynamic-Light-Scattering .....	58
2.8.1	Theoretischer Hintergrund des Messprinzips .....	58
2.8.2	Gerätebeschreibung und Messbedingungen .....	59
2.9	Literatur .....	60

Nano-Materialien und nanostrukturierte Materialien offerieren häufig besondere optische, elektronische oder mechanische Eigenschaften. Diese gewinnbringenden Eigenschaften führen aber auch zu einigen Problemen in der Analytik dieser neuen Werkstoffe. Zu den Analytik-Methoden, in denen am häufigsten Probleme auftreten, zählen die Röntgenpulverdiffraktometrie und die Absorptionsspektroskopie. Die geringe Teilchengröße führt häufig zu einer so starken Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm, sodass die Verbindungen nicht mehr indiziert werden können. Die Charakterisierung durch Methoden der Absorptionsspektroskopie scheitert häufig an den zu geringen Konzentrationen der Nanopartikel in Komposit-Materialien. Folglich ist es erforderlich, zu einer vollständigen Charakterisierung der Feststoffe eine große Bandbreite an Analysemethoden einzusetzen. Die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden sind im Folgenden aufgeführt. Die einführenden Texte verstehen sich nicht als vollständige Erklärung der jeweiligen Methode, sondern setzen vielmehr den bereits fachkundigen Leser voraus. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden sind detailliert beschrieben. Sollten Abweichungen davon aufgetreten sein, sind diese explizit in den jeweiligen Kapitel der Arbeit angeführt.

## **2.1 Sorption**

Die Sorptionsanalyse zählt zu den Standardmethoden der instrumentellen Oberflächen-Analytik. Mit ihr kann untersucht werden, welche Mengen eines Analytgases bei definierten Drücken und definierter Temperatur an der Oberfläche eines Festkörpers adsorbiert beziehungsweise desorbiert werden. Anhand der Messdaten können Aussagen über die Textur und Größe der Oberfläche erhalten werden. Die Entwicklung dieser Analysemethode basiert auf Arbeiten von I. Langmuir aus dem Jahre 1916<sup>1</sup>, der ein kinetisches Modell des Adsorptionsprozesses auf Oberflächen entwickelte. Auf dieser Grundlage wurden diverse Verfeinerungen der Analysemethode entwickelt, von denen die BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und die BJH-Methode zur Bestimmung des Porenradius die gebräuchlichsten sind.

### **2.1.1 Die Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode**

Die Methode zur Bestimmung der Oberfläche eines Festkörpers nach der Methode von S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller<sup>2</sup> beruht auf ähnlichen, aber erweiterten

Annahmen wie die ursprüngliche Theorie von I. Langmuir (1916). Bei letzterer wird die Oberfläche des Festkörpers als eine Menge von identischen Sorptionsplätzen behandelt, auf denen sich eine Monolage an Analyt-Molekülen bildet. Im Gleichgewicht stimmt die Anzahl der Teilchen, welche desorbiert werden mit der Anzahl der Teilchen, die adsorbiert werden, überein. Die Häufigkeit eines Zusammenstoßes eines Analytteilchens mit der Oberfläche, die Wahrscheinlichkeit einer resultierenden Adsorption und die Wahrscheinlichkeit einer folgenden Desorption werden durch die kinetische Gastheorie und die Thermodynamik beschrieben. In Abhängigkeit von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur erhält man so die Langmuir-Gleichung.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{B_p}{1 + B_p} \quad (2.1)$$

- $n$ : Menge an Adsorbat  
 $n_m$ : Monolayer-Kapazität  
 $p$ : Druck  
 $B$ : Konstante

Die Konstante B wird als empirische Größe verwendet, da es neben den Größen isostere Adsorptionseenthalpie und Temperatur in der Praxis nicht möglich ist, die enthaltenen Parameter zu berechnen.

Die Theorie von Langmuir übergeht jedoch einen ganz wesentlichen Punkt des realen Sorptionsprozesses. So geht in die Gleichung nicht die Adsorption auf bereits adsorbierten Monolagen ein. Um diese Problematik zu lösen, mussten S. Brunauer et al. einer Reihe von zusätzlichen Vereinfachungen treffen.

- Die Adsorptionseenthalpie aller Lagen mit Ausnahme der ersten Monolage ist identisch und entspricht der Kondensationseenthalpie.
- Für alle Lagen mit Ausnahme der ersten herrschen die selben Adsorptions- und Desorptionsbedingungen.
- Bei Erreichen des Sättigungsdampfdrucks geht die Anzahl der Adsorbatlagen gegen unendlich.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen erhält man die BET-Gleichung und daraus über die Monolagen-Kapazität die Größe der Oberfläche des Festkörpers.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C(p/p^0)}{(1-p/p^0)(1+C-p/p^0)} \quad (2.2)$$

- $p$ : Dampfdruck des Adsorptivs  
 $p_0$ : Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs  
 $n$ : Menge an Adsorbat  
 $n_m$ : Monolagen-Kapazität  
 $C$ : Konstante

Die in Gleichung 2.2 auftretende Konstante  $C$  wird in der Praxis durch den Ausdruck in Gleichung 2.3 genähert.

$$C = e^{(q_A - q_L)/RT} \quad (2.3)$$

- $q_A$ : Adsorptionseenthalpie  
 $q_L$ : Kondensationsenthalpie  
 $R$ : Allgemeine Gaskonstante  
 $T$ : Temperatur

Die BET-Theorie besitzt aber einige Einschränkungen. Sie gilt nicht für mikroporöse Stoffe und führt außerdem zu einer Unterschätzung der Größe der Oberfläche für mesoporöse Verbindungen. Diese Fehlkalkulation der Oberfläche liegt an einer zunehmenden räumlichen Hinderung der Adsorption mit abnehmenden Porenradius.

### 2.1.2 Die Kelvingleichung und die BJH-Theorie

Die Thermodynamik bietet die Basis für die Kelvin Gleichung (Gl.2.4). Unter Verwendung dieser Gleichung ist es möglich, die Porenradien meso- und makroporöser Verbindungen zu bestimmen. Die Porenradien werden aus den Hysteresenästen der Sorptionsisothermen ermittelt. Hierzu wird der relative Druck  $p/p_0$  zum reduzierten Radius einer Flüssigkeitssäule in Relation gesetzt. Der reduzierte Radius ist durch Gleichung 2.5 gegeben.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT r_m} \quad (2.4)$$

- $p$ : Druck  
 $p_0$ : Sättigungsdampfdruck  
 $\gamma$ : Oberflächenspannung  
 $V_L$ : Molares Volumen  
 $R$ : Allgemeine Gaskonstante  
 $T$ : Temperatur  
 $r_m$ : Reduzierter Radius

$$\frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (2.5)$$

$r_1$  und  $r_2$  entsprechen den Krümmungsradien der Oberfläche

Der zentrale Punkt der Kelvin Gleichung ist der für den Gleichgewichtsfall über einer konkaven Fläche geringere Dampfdruck im Vergleich zu dem Sättigungsdampfdruck. Dieses Phänomen führt zur Kapillarkondensation. Sie beginnt in einer offenen zylinderförmigen Röhre an den Wänden, folglich entspricht  $r_1=r_z$ .  $r_2$  hingegen ist unendlich groß und führt somit zu einem reduzierten Radius von  $r_m=2r_z$ . Beginnt aus einem völlig gefüllten Zylinder die Desorption, so gilt  $r_1=r_2=r_z$  und damit entspricht der reduzierte Radius  $r_m=r_z$ . Dies führt zur Hysterese in porösen Substanzen, da die Adsorption bei  $2r_z$  beginnt, die Desorption hingegen erst bei  $r_z$ .

Die Bestimmung der Porenradien durch die Kelvin Gleichung ist jedoch ungenau. Zum einen setzt sich die Gasmenge, die adsorbiert beziehungsweise desorbiert wird nicht nur aus der Kapillarkondensation zusammen, sondern beinhaltet auch Gas Mengen aus der Änderung der restlichen Oberflächenbelegung. Zum anderen berücksichtigt die Kelvin Gleichung nicht den realen Porenradius, sondern den Kernradius, der sich aus dem Porenradius vermindert um die Dicke der Adsorbatlage ergibt. Die Kelvin Gleichung wurde durch E. P. Barrett, L. G. Joyner und P. H. Halenda optimiert<sup>3</sup>. Ihnen gelang es, die Menge an Gas, die nicht aus der Kapillarkondensation stammt, über die Länge des Porensystems und die Oberfläche der Porenwände zu bestimmen. Die beiden unbekannt Größen Länge und Oberfläche der Poren wurden erhalten, indem Barrett et al. davon ausgingen, dass die Poren bei einem relativen Druck von üblicherweise  $p/p_0=0.95$  gefüllt sind. Auf diese Weise konnte im Folgenden mit Kenntnis der Dicke der Adsorbatlage bei dem jeweiligen Druck aus dem Kernradius der reale Porendurchmesser bestimmt werden.

### 2.1.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen

Die Sorptions-Isothermen wurden mit einem NOVA 4000e Surface Area & Pore Size Analyser der Firma Quantachrome aufgezeichnet. Die Messung erfolgte mit Stickstoff (5.0) bei einer Temperatur von  $-196^\circ\text{C}$ . Die spezifische Oberfläche wurde durch eine 30-Punkt BET-Messung in einem Druckbereich kleiner  $p/p_0=0.3$  gemessen. Die Adsorption der Isotherme wurde beginnend bei  $p/p_0=0.025$  mit 70 Messpunkten bis zu  $p/p_0=0.991$  und die Desorption beginnend bei  $p/p_0=0.991$  in 70 Teilschritten bis zu

einem Druck von  $p/p_0=0.025$  aufgezeichnet. Die Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichts betrug 30 Sekunden, die Drucktoleranz betrug  $p/p_0=0.05$ .

## 2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

### 2.2.1 Physikalischer Hintergrund

Die Röntgenbeugung wird zur Strukturbestimmung kristalliner Festkörper herangezogen. Dabei werden Beugungsmuster analysiert, die bei der Durchdringung der Festkörper durch die eingesetzte Röntgenstrahlung entstehen. Die in den Beugungsmustern auftretenden Reflexpositionen beruhen auf der Beugung der Strahlung an den Netzebenen eines Kristalls. Die Positionen der Reflexe lassen sich hierbei durch die Braggsche Gleichung bestimmen.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

$n$ : Geradzahlige Variable

$\lambda$ : Wellenlänge

$d$ : Netzebenenabstand

$\theta$ : Einfallswinkel

Die Intensität des jeweiligen Reflexes ergibt sich aus dem komplex konjugierten Produkt des Strukturfaktors. Dieser lässt sich aus dem Streufaktor von Atomen der Elementarzelle und deren Lage berechnen.

$$F_{hkl} = \sum_j (f_j e^{i\delta_j}) \quad (2.7)$$

$F$ : Strukturfaktor

$hkl$ : Millerindizes

$f$ : Streufaktor eines Atoms

$\delta$ : Phasendifferenz

Im Gegensatz zu Einkristall-Diffraktogrammen ist der Informationsgehalt der Pulver-Diffraktometrie wesentlich verringert. Dies erklärt sich für die Pulveraufnahmen zum einen aus dem Verlust von zwei der drei Winkel, die in der Einkristall-Messung eine räumliche Information vermitteln, zum anderen erfolgt häufig eine Überlagerung der beim Einkristall getrennten Reflexe, was die Strukturlösung erheblich erschwert. Um dennoch Strukturlösungen aus den Datensätzen zu erhalten, wird häufig die Rietveldmethode angewandt. Bei ihr erfolgt in einem iterativen Prozess die

Verfeinerung eines Strukturmodells, bis das simulierte Diffraktogramm mit dem gemessenen Diffraktogramm übereinstimmt.

### 2.2.2 Substanzidentifizierung

Die Hauptanwendung der Pulverdiffraktometrie liegt in der Zuordnung synthetisierter Substanzen zu bekannten Verbindungen anhand von Datenbanken. Die Zuordnung erfolgt hierbei sowohl über die Position der Reflexe als auch über die Intensitätsverhältnisse der Reflexe zueinander.

### 2.2.3 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgröße mikro- und nanoskaliger Partikel kann aus den Daten eines Pulverdiffraktogramms gewonnen werden. Hierbei wird ausgenutzt, dass Reflexe eine umso größere mittlere Halbwertsbreite besitzen, umso kleiner der Partikel ist, an dem die Beugung erfolgt. Zur Berechnung der mittleren Halbwertsbreite findet im allgemeinen die Scherrer Gleichung ihre Anwendung.

$$\tau = k \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

$\tau$ : Kristallitgröße

$k$ : Konstante

$\lambda$ : Wellenlänge

$\beta$ : Halbwertsbreite

$\theta$ : Beugungswinkel

Der Konstante  $k$  wird üblicherweise der Wert 0.9 zugeordnet. Von der berechneten Halbwertsbreite muss jedoch noch die gerätespezifische Halbwertsbreite abgezogen werden. Diese erhält man aus der Messung eines hochkristallinen Materials auf dem Gerät. Die Verbreiterung eines Reflexes kann jedoch auch durch Temperaturänderung oder Spannungen im Kristall hervorgerufen werden.

### 2.2.4 Gerätebeschreibung und Messbedingungen

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme organisch modifizierter mesoporöser Silicate wurden auf einem Scintag XDS 2000 Pulverdiffraktometer unter Verwendung der  $\text{Cu-K}\alpha$ -Linie der Wellenlänge 0.15405nm aufgezeichnet. Das getrocknete Pulver wurde als dünne Schicht in einem PMMA-Probenhalter gegeben und die Reflexe zwischen

$2^\circ$  und  $7^\circ 2\theta$  mit einem Intervall von  $0.01^\circ 2\theta$  und einer Scangeschwindigkeit von  $0.75^\circ 2\theta$  pro Minute aufgezeichnet.

Die Pulverdiffraktogramme metallhaltiger mesoporöser Silicate wurden auf einem Scintag XDS 2000 Pulverdiffraktometer unter Verwendung der Cu- $K_\alpha$ -Linie der Wellenlänge  $0.15405\text{nm}$  aufgezeichnet. Das getrocknete Pulver wurde als dünne Schicht in einem PMMA-Probenhalter gegeben und die Reflexe zwischen  $10^\circ$  und  $45^\circ 2\theta$  mit einem Intervall von  $0.01^\circ 2\theta$  und einer Scangeschwindigkeit von  $0.60^\circ 2\theta$  pro Minute aufgezeichnet.

## 2.3 Schwingungs-Spektroskopie

Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Es bestehen zwei Möglichkeiten, solche Molekülschwingungen oder -rotationen zu messen. Die erste Methode beruht auf der direkten Messung der Absorption als Infrarot-Spektrum, die zweite und indirekte Methode basiert auf der Aufzeichnung der Streustrahlung im Raman-Spektrum.

### 2.3.1 Infrarot-Spektroskopie

Viele funktionelle Gruppen organischer Moleküle und anorganische Festkörper zeigen charakteristische Schwingungen in einem umgrenzten Bereich des Infrarotspektrums. Dieser Bereich liegt üblicherweise zwischen  $4000$  und  $400\text{cm}^{-1}$ . Die Bezeichnung der Abszisse erfolgt in Wellenzahlen, da sie der Frequenz der absorbierten Strahlung und dadurch auch der absorbierten Energie direkt proportional sind. Die Lage der Banden lässt sich häufig durch die Anwendung des Hookeschen Gesetzes, des Morsepotentials und der Schrödingergleichung direkt berechnen. Eine allgemeine Auswahlregel hilft dabei vorherzusagen, ob diese theoretisch berechneten Banden auch auftreten. Die Regel besagt, dass sich das Dipolmoment während der Schwingung ändern muss, damit die Bande infrarot-aktiv ist. Dass die Absorption nur bestimmte Molekülschwingungen und nicht das ganze Molekül betrifft sorgt in Kombination mit der einfachen Probenpräparation und der schnellen Aufnahmetechnik mittels FTIR-Spektroskopie dafür, dass die Infrarotspektroskopie zu den leistungsfähigsten Werkzeugen der Analytik organisch modifizierter Nanomaterialien zählt. Neben den qualitativen Informationen lassen sich auch quantitative Aussagen aus den Messdaten gewinnen. In Analogie zur UV-Vis-

Spektroskopie beschreibt das Lambert-Beer-Gesetz den Zusammenhang zwischen absorbierter Strahlung und Stoffkonzentration. Dies gilt jedoch nur für kleine Konzentrationen. Da die Messung an Festkörpern auch noch mit Problemen wie Streuung und Reflexion behaftet ist, eignet sie sich nur für halbquantitative IR-Messungen.

### 2.3.2 Raman-Spektroskopie

Unter dem Raman-Effekt versteht man die inelastische Streuung von Licht an Materie<sup>4</sup>. Das Phänomen beruht auf der Abgabe von Energie der Photonen an die inneren Bewegungsmoden eines Moleküls/Festkörpers beziehungsweise einer Entnahme von Energie aus angeregten Moden. Die daraus resultierenden Frequenzen werden als Stokes-Linien (kleinere Frequenzen) und Anti-Stokes-Linien (höhere Frequenzen) bezeichnet. Zwischen diesen Frequenzbereichen liegt die Rayleigh-Bande, welche der Frequenz der Primär-Strahlung entspricht. Da bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand vorliegen, sind die Stokes-Banden häufig intensiver als die Anti-Stokes-Banden. Ob Moleküle Raman-aktiv sind und hiermit ein Raman-Spektrum zeigen, wird anhand von Auswahlregeln ermittelt. Allgemein gilt, dass für ein zentrosymmetrisches Molekül alle antisymmetrischen Schwingungen verboten sind – man spricht vom Alternativ-Verbot. Eine Normalschwingung ist Raman-aktiv, wenn sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert.

$$\int \psi_v^0 \alpha \psi_v^f d\tau \neq 0 \quad (2.9)$$

$\psi$ : Wellenfunktion

$\alpha$ : Polarisierbarkeit

Die Intensität einer Ramanbande ist proportional zum Quadrat der Polarisierbarkeit mit der Normalkoordinate  $q$ .

$$I \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 \quad (2.10)$$

$I$ : Intensität

$\alpha$ : Polarisierbarkeit

$q$ : Normalkoordinate

Folglich ist die Ramanspektroskopie besonders für Kohlenstoffgerüste und wenig polare Bindungen geeignet.

### 2.3.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen

Infrarot-Aufnahmen wurden an einem Bruker Equinox 55s mit FRA106/S-Modul aufgenommen. Etwa fünf Milligramm der Proben wurden innig mit trockenem Kaliumbromid im Verhältnis 1:10 verrieben. Der Probenhalter mit einem Durchmesser und einer Tiefe von vier Millimetern wurde locker mit dem Gemisch befüllt und in der Probenkammer justiert. Die Proben wurden im „Diffuse-Reflectance-Modus“ (DRIFT) vermessen. Aus den Reemissionswerten wurde die Kubelka-Munk-Funktion  $F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2/2R_\infty$  berechnet, die unter bestimmten Bedingungen proportional zur Konzentration der Absorber ist. und so ein Transmissionsspektrum erhalten. Die Messungen erfolgten bei einer Auflösung von  $4\text{cm}^{-1}$  mit 200 Scans pro Probe.

Ramanspektren wurden an einem Bruker Fourier-Ramanspektrometer Equinox 55s mit FRA106/S-Modul aufgezeichnet. Für die Messung wurden die Proben in eine Stahlform mit einem Durchmesser und einer Tiefe von wenigen Millimetern gepresst. Das Spektrum der organisch modifizierten mesoporösen Silica-Proben wurde bei einem Probenfocus von zwei Millimetern mit einer Intensität von 100 Milliwatt für je 1000 Scans gemessen. Proben mit Metallgehalt wurden mit 10000 Scans gemessen. Sollten Messbedingungen davon abgewichen sein, wurde dies im jeweiligen Diskussionsteil explizit vermerkt.

## 2.4 UV-Vis-Spektroskopie

### 2.4.1 Theoretischer Hintergrund des Messprinzips

Eine Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen zeigen eine Absorption elektromagnetischer Strahlung oberhalb von 180nm. Diese Absorption basiert bei organischen Molekülen auf einer Anregung aus dem elektronischen Grundzustand eines Moleküls in einen angeregten Zustand, was für gewöhnlich mit einer Änderung der Bindungsabstände, Bindungswinkel und der Elektronenverteilung einhergeht. Die mitangeregten Molekülschwingungen können aufgrund von Wechselwirkungen mit Lösemittelmolekülen häufig nicht aufgelöst werden. Üblicherweise werden nach quantenmechanischen Gesichtspunkten Übergänge von bindenden in antibindende

Orbitale registriert, seltener sind daran nichtbindende Orbitale beteiligt. Hierzu zählen die intensiven  $\pi\pi^*$ -Übergänge, die weniger intensiven  $n\pi^*$ -Übergänge und die weit unterhalb 200nm liegenden  $n\sigma^*$ - und  $\sigma\sigma^*$ -Übergänge. Die unterschiedliche Intensität der Absorptionsbanden beruht darauf, dass Elektronenübergänge Symmetriebedingungen unterliegen. Die Verschiebung von Banden zu längeren (bathochrom) oder kürzeren Wellenlängen (hypsochrom) hingegen beruht auf dem Einfluss der Lösemittelpolarität beziehungsweise der veränderten Substitution durch Elektronendonoren beziehungsweise -akzeptoren.

In anorganischen Verbindungen hingegen beruht die Absorption elektromagnetischer Strahlung häufig auf d-d-Übergängen beziehungsweise Charge-Transfer-Übergängen (CT-Übergänge)<sup>5</sup>. d-d-Übergänge basieren auf dem Übergang eines Elektrons vom HOMO in das LUMO des Moleküls. Sie treten üblicherweise in Komplexen der Metalle des d-Blocks auf. Aus ihnen kann man Rückschlüsse über Bindungsverhältnisse und Oxidationsstufe des zentralen Metallatoms ziehen. Um die Übergänge zuzuordnen, kann man nach erfolgter Symmetrieanalyse die Tanabe-Sugano-Diagramme heranziehen<sup>6</sup>. Die Intensität der Übergänge wird durch diverse Regeln bestimmt. Dazu zählen die Spin-Auswahlregeln, die Spin-Bahn-Kopplung und die Laporte-Regel. Die sehr intensiven CT-Übergänge liegen häufig im UV-Bereich des Spektrums. Bei den CT-Übergängen unterscheidet man zwischen Ligand-Metall-CT-Übergängen (LMCT) und Metall-Ligand-CT-Übergängen (MLCT). Die Farbigkeit von einigen der gebräuchlichsten Farbpigmente wie etwa Cadmiumgelb, Zinnober oder Ocker beruhen auf CT-Übergängen. Da die angeregte Form im CT-Übergang einen sehr polaren Zustand darstellt, ist sie häufig sehr empfindlich gegen Solvatochromie.

#### 2.4.2 Gerätebeschreibung und Messbedingungen

UV-VIS-Messungen wurden auf einem Varian Cary 50 6nr Einstrahl-UV-VIS-Spektrometer durchgeführt. Kolloidale Lösungen wurden in Quarzküvetten gegen das entsprechende Lösemittel als Standard vermessen. Pulverproben wurden gegen den Weiß-Standard Bariumsulfat vermessen. Die Messungen erfolgten im Bereich zwischen 200 und 850 Nanometern bei einer Spaltbreite von 2 Nanometern und einer Scangeschwindigkeit von 100 Nanometern pro Minute.

## 2.5 NMR-Spektroskopie

### 2.5.1 NMR-Spektroskopie in Lösung

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie zählt zu den zahlreichen Methoden der Absorptionsspektroskopie. Das Resonanzspektrum entsteht durch Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die magnetischen Atomkerne, die sich in einem statischen äußeren Magnetfeld befinden. Zu diesen Atomkernen zählen alle, die eine ungerade Zahl von Neutronen oder Protonen aufweisen, wie zum Beispiel die Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ . Besonders günstig erweisen sich Kerne mit einem Kernspin von  $I=1/2$ . Dies begründet durch die Messanordnung. Die magnetischen Kerne der Probe befinden sich in einem statischen Magnetfeld, in dem sie durch die Magnetquantenzahl  $m_I$  verschiedene Möglichkeiten zur Orientierung besitzen. Durch Einstrahlung eines hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes, dessen Feldvektor senkrecht zum statischen Feld steht, kann eine Umorientierung der Achsen erzwungen werden, wodurch Energie aus dem Hochfrequenzfeld absorbiert wird. Man spricht vom Resonanzfall oder auch Kernresonanz. Der Zusammenhang aus Energie und magnetischen Moment ergibt sich aus folgender Gleichung.

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu_I H_0}{I} \quad (2.11)$$

$\Delta E$ : Änderung der Energieaufnahme

$h$ : Plancksche Wirkungsquantum

$\nu$ : Frequenz

$\mu_I$ : Magnetisches Kernmoment

$H_0$ : Äußeres Magnetfeld

$I$ : Kernspin

Die Absorption von Energie aus dem Hochfrequenzfeld lässt sich als Änderung des Stroms zur Erzeugung des Wechselfeldes messen. Die maximale Auflösung liegt für die Resonanzen der Wasserstoffs heute bei etwa 0.1Hz bei einer typischen unteren Erfassungsgrenze von  $10^{18}$  Atomkernen.

Die Abschirmung der Kerne durch eine Elektronenhülle und der Einfluss der benachbarten Kerne und ihrer Elektronenhüllen sorgt dafür, dass die Position der Resonanzsignale gegenüber den nicht abgeschirmten Kernen zu größeren Feldstärken verschoben ist. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung

bezeichnet (chemical shift). Als Maßzahl kann man die Differenz zwischen der Resonanzfrequenz und der Frequenz eines internen Standards, wie zum Beispiel Tetramethylsilan, verwenden. Um eine dimensionslose Zahl für die Verschiebung zu erhalten, wird der Wert noch durch den Wert  $\nu_0$  der eingestrahlten Frequenz geteilt. Die erhaltenen Zahlenwerte liegen in der Größenordnung zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-7}$ , sodass man die Einheiten als ppm klassifiziert (parts per million= $10^{-6}$ ). Routinemäßig werden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgezeichnet. Jedoch sind theoretisch alle weiteren Kerne messbar, die einen geeigneten Kernspin aufweisen.

### 2.5.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren in Hochauflösung werden in der NMR-Spektroskopie normalerweise durch die Puls-Fourier-Transform-Technik (PFT) erhalten. Ein annähernd so gute Qualität bei der Aufzeichnung von Festkörper-NMR-Spektren zu erreichen, erweist sich aus mehreren Gründen als schwierig. Hierbei wären als erstes die Dipol-Dipol- und Quadrupol-Feldgradienten-Wechselwirkungen anzuführen. Für eine Messung in Lösung mitteln sich diese heraus. Im Falle der Messung von Festkörpern hingegen führen diese Wechselwirkungen zu starken Linienverbreiterungen und so zu einer Überlagerung der Signale. Problematisch erweisen sich auch die langen Spin-Gitter-Relaxations-Zeiten von Kernen wie  $^{13}\text{C}$  und die daraus resultierenden sehr langen Messzeiten. Für polykristalline und amorphe Festkörper ergibt sich eine Verbreiterung der Linien im Spektrum durch die großen Verschiebungsanisotropien im Festkörper. Das größte Problem stellen die dipolaren Kopplungen durch den Raum dar, die im Vergleich zur NMR-Messung in Lösung für stark verbreiterte Banden sorgen. Ein Lösung bietet sich aufgrund der Winkelabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der dipolaren Kopplung an. Die Probe muss hierzu um eine Achse rotieren, die mit dem magnetischen Feld  $B$  den „magischen Winkel“ von  $\theta=54.73^\circ$  einschließt. Dies führt dazu, dass die dipolare Kopplung verschwindet, der Verschiebungstensor dem Wert für die Flüssigmessung entspricht und man so ein hochaufgelöstes MAS-NMR-Spektrum erhält. Skalare Kopplungen und Reste der dipolaren Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$ -Kernen können durch Protonen-Breitband-Entkopplung mit hoher Leistung eliminiert werden. Die langen Spin-Gitter-Relaxationsszeiten können durch „Cross polarization“ umgangen werden. Dies führt nebenbei zu intensiveren Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

### 2.5.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf den Geräten Jeol EX 400 beziehungsweise Jeol GSX 270 aufgezeichnet. Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan ( $\delta^1\text{H}=0.00\text{ppm}$ ,  $\delta^{13}\text{C}=0.00\text{ppm}$ ) beziehungsweise als sekundärer Standard das Lösungsmittel Methylenchlorid ( $\delta^1\text{H}=5.32\text{ppm}$ ,  $\delta^{13}\text{C}=53.5\text{ppm}$ ) verwendet. Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

$^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DSX avance 500 FT-NMR-Spektrometer mittels Crosspolarisation aufgezeichnet. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan ( $\delta^{13}\text{C}=0.00\text{ppm}$ ) verwendet. Für die Aufzeichnung von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurde ein 7mm Probenkopf verwendet. Die Spektren wurden mit einer Feldstärke von 11.2T bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurden bei 39.7MHz mit  $30^\circ$  Pulsen und einer Delaytime von 90 Sekunden gemessen. Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren wurden bei 50.3MHz mit einer Kontaktzeit von  $750\mu\text{s}$  und einer Pulsfolge von 2.5s gemessen. Die Rotorfrequenz betrug in allen Fällen 8.2kHz.

## 2.6 Elektronen-Mikroskopie

Lichtmikroskope erweisen sich im Hinblick auf die Analytik von Nanomaterialien in den meisten Fällen als nicht ausreichend. Die Auflösung der Lichtmikroskope ist resultierend aus der Abbe'schen-Gleichung durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts auf Objekte mit einer Größe über etwa einen halben Mikrometer beschränkt.

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (2.12)$$

- $\Delta d$ : Kleinster Abstand zweier Punkte des Objekts
- $\lambda$ : Wellenlänge
- $n$ : Brechungsindex der Probe
- $\alpha$ : Halber Öffnungswinkel des fokussierten Lichtkegels

Für die Analytik von Nanomaterialien ist es aber erforderlich, Auflösungen im Bereich zwischen einem und 200 Nanometern zu erreichen. Um in diese Dimensionen vorzustoßen, ist es nötig Elektronenstrahlen zu verwenden, die eine erheblich kleinere Wellenlänge aufweisen.

$$\lambda = h \cdot \sqrt{(2meV)} \quad (2.13)$$

$\lambda$ :	Wellenlänge
$h$ :	Plancksches Wirkumsquantum
$m$ :	Masse eine Elektrons
$e$ :	Ladung eines Elektrons
$V$ :	Beschleunigungsspannung

Um die Strahlung zu fokussieren werden anstelle der optischen Linsen im Lichtmikroskop elektromagnetische Linsen eingesetzt. Für Größenordnungen zwischen 50 und 1000 Nanometern wird üblicherweise die Rasterelektronen-Mikroskopie eingesetzt, für Bereiche unter 50 Nanometern kommt die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie zum Einsatz.

### 2.6.1 Rasterelektronen-Mikroskopie

Die Aufnahmen am Rasterelektronen-Mikroskop basieren auf der Messung rückgestreuter Elektronen. Da hierdurch eine Abbildung mit hoher Tiefenschärfe und Ortsauflösung erzielt werden kann, erhält man ein direktes dreidimensionales Abbild der Oberfläche und der Morphologie der Probe.

### 2.6.2 Transmissionselektronen-Mikroskopie

Eine der Stärken der Transmissions-Elektronenmikroskopie liegt in der sehr hohen erreichbaren Auflösung im atomaren Bereich. Daraus resultieren Informationen über die kristallographische Anordnung der Atome in der zu analysierenden Probe, ihren Ordnungsgrad und eventuell auftretende Defekte und die Indizierung kristalliner Materialien durch Elektronenbeugung. Die hierbei erreichte Auflösung hängt zwar prinzipiell nur von der Beschleunigungsspannung ab, wird jedoch durch die Fehler der magnetischen Linsen moderner Mikroskope auf etwa 0.1 bis 0.2 Nanometer beschränkt. Der auf einen schmalen Bereich fokussierte Elektronenstrahl führt dazu, dass sich polykristalline Proben im Gegensatz zur konventionellen Pulverdiffraktometrie in jeder kristallinen Zone einzeln indizieren lassen. Ausschlaggebend für die Qualität ist auch der Streufaktor der betrachteten Atome. Schwere Atome wie zum Beispiel Gold erscheinen im „Bright-field-image“ des Mikroskops wesentlich dunkler als etwa Silicastrukturen.

### **2.6.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen**

Die REM-Aufnahmen wurden alle an einem Jeol JSM 6500F Mikroskop aufgezeichnet. Die Probe wurde präpariert, indem circa 1 Milligramm Substanz auf einen mit Kohlenstofffilm beklebten Metallstempel aufgebracht wurde. Der Probenhalter wurde im Sputtergerät mit einer dünnen Kohlenstoffschicht beschichtet und anschließend zur Messung in das Mikroskop überführt.

Die TEM-Aufnahmen wurden alle an einem Jeol JEM 2010 Transmission-Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200kV aufgezeichnet. Zur Probenpräparation wurde circa 1 Milligramm Substanz in 5 Milliliter Ethanol im Ultraschallbad für 30 Minuten suspendiert. Von dieser nahezu kolloidalen Lösung wurde ein Tropfen auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfernetz aufgebracht, das als Probenträger in das Mikroskop eingeschleust wurde.

## **2.7 Thermische Analyse**

### **2.7.1 TGA-Messungen**

Thermische Analyse bezeichnet als Oberbegriff eine Vielzahl von Messverfahren, mit denen eine physikalische oder chemische Eigenschaft einer Substanz oder eines Substanzgemisches in Abhängigkeit von der Temperatur beziehungsweise der Zeit gemessen wird. Die Thermische Analyse wird in den Materialwissenschaften routinemäßig eingesetzt, um Materialien wie Legierungen, Keramiken, Polymere, Gläser oder Kompositmaterialien zu charakterisieren<sup>7</sup>. Als eines der wichtigsten Verfahren kann man die Thermogravimetrische Analyse ansehen (TGA). Bei dieser Messmethode werden Proben einer kontrollierten Aufheiz- beziehungsweise Abkühlrate unterworfen und die dabei auftretenden Masseänderungen registriert. Um eine Reproduzierbarkeit der Daten zu gewährleisten, werden die Messungen in einer definierten Gasatmosphäre mit einem konstanten Gasfluss oder unter Vakuum ausgeführt. Da die exakte Temperaturbestimmung während der Probenmessung schwierig ist, muss zuvor eine Kalibrierung mit einer Referenzsubstanz durchgeführt werden. Die analytischen Anwendungen der TGA liegen besonders in den materialwissenschaftlichen Themen thermische Stabilität, Oxidationsbeständigkeit, Zersetzungskinetik, Phasenzusammensetzung und thermische Alterung.

### **2.7.2 DSC-Messungen**

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) basiert auf der quantitativen Messung von Wärmeströmen bei der jeweiligen Temperatur. Die Messung bezieht sich auf die Differenz des fließenden Wärmestroms zwischen Heizelement und Referenz und des Wärmestroms zwischen Heizelement und Probe. So lassen sich parallel zur TGA-Messung Informationen über Reaktions- beziehungsweise Zersetzungsenthalpien gewinnen. Neben der Messung thermodynamischer Daten lassen sich auch Kinetik und Ablauf einer Reaktion untersuchen. Üblicherweise wird zur DSC-Messung die Wärmefluss-Methode eingesetzt, bei der sich die Probe und die Referenz im gleichen Kalorimeter unter identischen Bedingungen befinden. Die Messung der Wärmeströme erfolgt über Thermoelemente. Aufgrund der Empfindlichkeit ist eine gründliche Kalibrierung notwendig.

### **2.7.3 Gerätebeschreibung und Messbedingungen**

Die Messung der Proben erfolgt an einem STA 440 C TG/DSC der Firma Netzsch. Zur Messung wurden je 10 Milligramm der zu messenden Probe in einen Korundtiegel eingewogen. Die TGA-/DCS-Messung der Probe erfolgte bei einer Heizrate von 10°C pro Minute in einer Atmosphäre von synthetischer Luft. Die Flussrate des zugeführten Luftgemisches betrug 25ml pro Minute. Sämtliche Messungen wurden bis zu einer Temperatur von 900°C durchgeführt.

## **2.8 Dynamic-Light-Scattering**

### **2.8.1 Theoretischer Hintergrund des Messprinzips**

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) - auch als quasi-elastische Lichtstreuung (QLS) oder Photonenkorrelationsspektroskopie bekannt - lassen sich Aussagen über die Größenverteilung der Partikel in einer kolloidalen Lösungen treffen. Der Effekt der Lichtstreuung in kolloidalen Lösungen wurde erstmals von Tyndall im Jahre 1871 beschrieben. Er entdeckte, dass die Streuintensität mit der vierten Potenz der Wellenlänge wächst.

Zur Charakterisierung von Partikelgrößen kleiner 100nm kommt die dynamische Lichtstreuung zum Einsatz. Hierbei wird die zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität detektiert, die von der zeitlich variablen Teilchendichte abhängt verursacht durch die Brownsche Bewegung<sup>89</sup>. Ein entscheidender Punkt an der

Theorie ist die Aussage, dass kleine Teilchen im gegebenen Lösemittel schneller diffundieren als große Teilchen. Folglich bestimmt man durch die dynamische Lichtstreuung den Diffusionskoeffizienten beziehungsweise dessen Verteilung. Unter der Annahme, dass die diffundierenden Teilchen sphärisch sind erhält man über die Stokes-Einstein-Gleichung<sup>10</sup> die hydrodynamischen Radien der Teilchen.

$$D = \frac{kT}{6\pi a \eta} \quad (2.14)$$

- $D$ : Diffusionskoeffizient
- $k$ : Boltzmann-Konstante
- $T$ : Temperatur
- $a$ : Teilchenradius
- $\eta$ : Viskosität des Mediums

Da kolloidale Teilchen in Wasser über eine diffuse Ionendoppelschicht verfügen, ist der gemessene Durchmesser etwas größer als der tatsächliche Durchmesser des Teilchens. Eine weitere Aussage aus den Daten der DLS-Messung lässt sich bezüglich der Größenverteilung der Partikel im System geben. Eine qualitative Beurteilung erfolgt nach dem Polydispersionsindex (PDI). Monodisperse Systeme haben einen PDI kleiner 0.1, alle anderen Systeme sollten nach Anzahl oder Massen gewichtet werden, um zu bestimmen, in welchem Verhältnis die verschiedenen großen Teilchen zueinander vorliegen.

### 2.8.2 Gerätebeschreibung und Messbedingungen

Die kolloidalen wässrigen Lösungen der Nano-Metalle und Nano-Metalloxide wurden vor der Messung für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Messung erfolgte in einem ALV-NIBS/HPPS High Performance Particle Sizer in PMMA-Küvetten für 120 Sekunden. Die Daten wurde mit der gerätespezifischen Software ausgewertet. Gewichtungen nach Masse oder Partikelzahl wurden nur angegeben, falls die Messergebnisse von der ungewichteten Messung abweichen.

## 2.9 Literatur

- [1] I. Langmuir, *Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1966**
- [2] S. Brunbauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309
- [3] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373
- [4] V. Raman, *Nobel Lectures, Physics 1922-1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1965**
- [5] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, **1997**
- [6] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.*, **1954**, 9, 753
- [7] P. K. Gallagher, *Thermoanalytical Methods*, Kapitel 7, 491; in R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Hrsg.), *Characterization of Materials*, Part I, Materials Science and Technology, Vol. 2A, VCH, Weinheim, **1992**
- [8] N. A. Clark, J. H. Lunacek, G. B. Benedek, *Am. J. Phys.*, **1970**, 38, 575
- [9] D. T. Gillespie, *Am. J. Phys.*, **1993**, 61, 1077
- [10] P. W. Atkins, *Memofix Physikalische Chemie: kurz und bündig von A-Z*, VCH, Weinheim, **1996**

### 3 Synthese der mesoporösen Matrix

3	Synthese der mesoporösen Matrix .....	61
3.1	Einleitung .....	61
3.1.1	Einführung in die Thematik.....	61
3.1.2	Zielsetzung.....	62
3.2	Experimenteller Teil.....	62
3.2.1	Synthese der Referenzprobe von MCM-41 .....	62
3.2.2	Hochskalierung des Referenzansatzes von MCM-41 .....	62
3.3	Diskussion der Ergebnisse.....	63
3.3.1	Synthese und Analytik der Referenzprobe von MCM-41 .....	63
3.3.2	Hochskalierung des Ansatzes für MCM-41 .....	66
3.4	Zusammenfassung.....	70
3.5	Literatur .....	71

#### 3.1 Einleitung

##### 3.1.1 Einführung in die Thematik

Seit der ersten Synthese von MCM-41 durch J.S.Beck et al.<sup>1</sup> wurden zahlreiche Arbeiten publiziert, die sich mit der Synthese von mesoporösen Silicaten beschäftigen. Zu den bekannteren Materialien zählen MCM-41<sup>2</sup> und MCM-48<sup>3</sup>, SBA-15<sup>4</sup>, FSM-16<sup>5</sup> und KIT-1<sup>6</sup>. Hinzu kommen etliche Arbeiten über die Variabilität innerhalb eines mesoporösen Systems durch die Zusammensetzung der Precursor-Lösungen<sup>7</sup>, den Zusatz von Additiven<sup>8</sup> oder Veränderungen der Reaktionsbedingungen<sup>9</sup>. Nahezu sämtliche Arbeiten wurden von universitären Forschungsgruppen publiziert. Hervorstechendes Merkmal dieser Publikationen ist die synthetisierte Menge an mesoporösem Material. Alle beschriebenen Ansätze bewegen sich im Labormaßstab in Mengen unter 10g. Eine Ausnahme bildet die aktuelle Produktion von „Fumed Silica“, einem vergleichbarem Material durch die Sigma-Aldrich-Cooperation. Das Material verfügt über einen Porenradius von etwa 3.9nm und wird in 5g und 25g Chargen zu einem Preis von 45€ pro Gramm angeboten (Stand 8/2005). Um jedoch vergleichbare Aussagen über verschiedene

organische Modifizierungen, katalytische oder optische Eigenschaften treffen zu können, ist es von elementarer Bedeutung, dass genügend identisches mesoporöses Material aus dem gleichen Reaktionsansatz zur Verfügung steht. Hierzu wäre es vonnöten, einen bekannten Reaktionsansatz so zu modifizieren, dass man Mengen im Kilogramm-Bereich synthetisieren kann.

### 3.1.2 Zielsetzung

Um eine optimale quantitative und qualitative Analyse der zu modifizierenden Materialien und ihrer Umsetzungen in katalytischen, medizinischen und in Exotemplating-Verfahren zu ermöglichen, soll eine bekannte Syntheseroute zur Darstellung von MCM-41 in den Kilogramm-Maßstab hochskaliert werden. Die Schwerpunkte liegen hierbei auf dem Erhalt der Struktur im Vergleich zur bekannten Literaturvorschrift und der Möglichkeit zur raschen Produktion großer Mengen mesoporösen Materials.

## 3.2 Experimenteller Teil

### 3.2.1 Synthese der Referenzprobe von MCM-41<sup>10</sup>

2.40g (6.59mmol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) werden in 120ml (6.67mol) dest. Wasser unter Rühren suspendiert (200rpm/1h). Die Suspension wird mit 9.85ml (0.13mol) 25%-iger Ammoniaklösung versetzt und für weitere fünf Minuten gerührt (200rpm). Nachdem diese Suspension mit 10ml (45.1mmol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) versetzt wurde, wird die resultierende Suspension für 16h mit 200rpm bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wird filtriert und das Produkt je zweimal mit 50ml dest. Wasser und Methanol gewaschen. Der Feststoff wird für 16h bei 90°C an Luft getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in Portionen von circa einem Gramm in einem Rampenprofil im Luftstrom calciniert. Die Rate der Temperaturerhöhung beträgt 1°Cmin<sup>-1</sup> bis zu einer Temperatur von 550°C. Die Temperatur wird für fünf Stunden gehalten. Man erhält MCM-41 1 als farblosen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 2.5g (92.6% bezogen auf „Si“ in TEOS).

### 3.2.2 Hochskalierung des Referenzansatzes von MCM-41

Die Skalierung um den Faktor 500 wurde analog zur Vorschrift unter Punkt 3.2.1 ausgeführt. Die eingesetzten Mengen setzten sich aus 60l dest. Wasser, 4.92l 25%-

iger  $\text{NH}_3$ , 5l TEOS und 1.2kg CTAB zusammen. Um das Templat in Lösung zu bringen müssen 2.5l Ethanol zugesetzt werden. Die Templat-Lösung wird mit dem Ammoniak versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf von drei Minuten werden 5l TEOS zugesetzt. Die resultierende farblose Suspension wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und bei  $90^\circ\text{C}$  für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Material wird in Portionen von etwa 150g in einem normalen Calciniierungsöfen calciniert. Das Rampenprofil entspricht dem Profil in Kapitel 3.2.1. Man erhält MCM-41 2 als farblosen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 1198g (88.5% bezogen auf „Si“ in TEOS).

### 3.3 Diskussion der Ergebnisse

#### 3.3.1 Synthese und Analytik der Referenzprobe von MCM-41

Als erste Frage im Rahmen dieses Teilprojekts stellte sich die Frage, welches Rezept dafür geeignet war, um in den Kilogramm-Bereich hochskaliert zu werden. Bereits in früheren Arbeiten erwies sich eine Vorschrift von M. Grün<sup>11</sup> als hervorragend geeignet, um qualitativ hochwertiges MCM-41 herzustellen. Hierbei wird eine Templat-Synthese im basischen Medium eingesetzt. Die molaren Verhältnisse sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tab. 3.1 Molare Komposition zur Darstellung von MCM-41 1

TEOS	$\text{NH}_3$	CTAB	$\text{H}_2\text{O}$	Produkt
1	1.64	0.15	126	MCM-41

Die publizierte Vorschrift wird als Referenzmaterial synthetisiert, um den hochskalierten Ansatz qualitativ vergleichen zu können. Der erste Syntheseschritt beinhaltet die Darstellung der wässrigen Templat-Lösung durch Auflösen des Templates CTAB in destilliertem Wasser. Nach einer Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur löste sich das Templat und wurde mit einer konzentrierten Ammoniaklösung versetzt, um im Folgenden die Hydrolyse des Silica-Precursors Tetraethylorthosilicat (TEOS) zu ermöglichen. Bei der Zugabe von TEOS bildete sich sofort eine farblose Suspension, die über Nacht für 16 Stunden gerührt wurde. Die Suspension wurde filtriert, gewaschen, bei  $90^\circ\text{C}$  vorgetrocknet und in Mengen von circa zwei Gramm im Luftstrom bei  $550^\circ\text{C}$  für acht Stunden calciniert. Man erhielt 2.5

Gramm MCM-41 1 als farblosen Feststoff. Um die Qualität des Produkts zu überprüfen, wurden eine Stickstoffsorptionsanalyse, ein Pulverdiffraktogramm, Raman- und FTIR-Spektroskopie und REM- und TEM-Aufnahmen durchgeführt. Bei der Auswertung des Pulverdiffraktogramms ließen sich drei für MCM-41 typische Reflexe indizieren. Die zugehörigen Daten sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Tab. 3.2 Reflexindizierung und berechneter Porendurchmesser von MCM-41 1

hkl	$2\theta$ [°]	d [nm]	d [nm] <sup>12</sup>
100	2.32	3.80	3.79
110	4.00	2.21	2.20
200	4.61	1.92	1.90

Die Sorptionsdaten zeigten, dass das synthetisierte Material eine Isotherme vom Typ IV erzeugt, welche als charakteristisch für mesoporöse Materialien angesehen wird<sup>13</sup>. Das Material besaß eine spezifische Oberfläche von  $1276\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , einen Porendurchmesser von 2.39nm (BJH) und ein spezifisches Porenvolumen von  $0.94\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ .

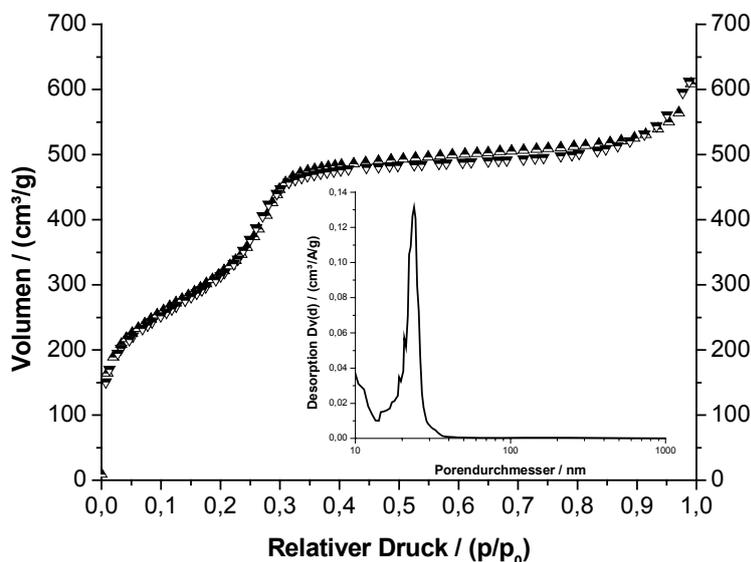


Abb. 3.1 Isotherme der Referenzsubstanz MCM-41 1 (Insert: Porendurchmesser)

Im Ramanspektrum zeigten sich keine signifikanten Banden abgesehen von leichten Streueffekten, die ein Maximum bei etwa  $3000\text{cm}^{-1}$  aufweisen. Im FTIR-Spektrum traten die charakteristischen breiten und intensiven Banden der asymmetrischen und

symmetrischen Si-O-Si-Valenzschwingungen bei  $\nu_a=1177\text{cm}^{-1}$ , bei  $\nu_a=1070\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_s=812\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_s=561\text{cm}^{-1}$  auf. Ferner konnte noch die Banden der terminalen Si-OH-Deformationsschwingung bei  $\delta=958\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Diese Daten stimmen mit publizierten Werte überein<sup>14</sup>.

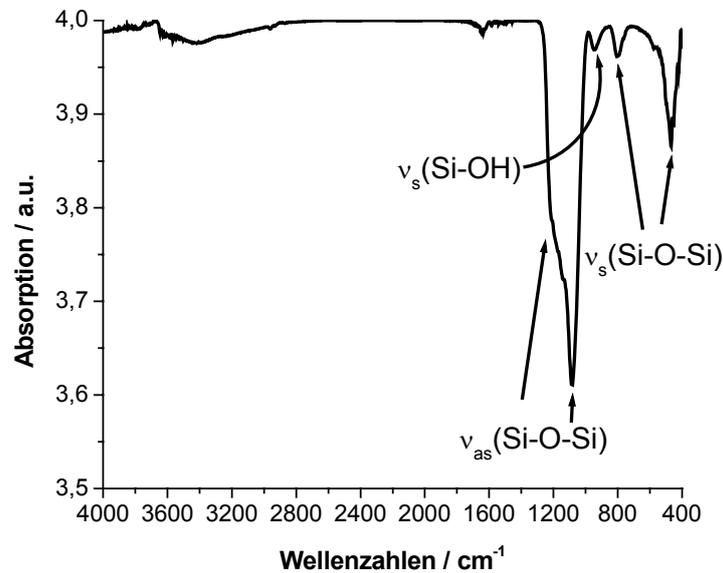


Abb. 3.2 FTIR-Spektrum der Referenzsubstanz MCM-41 1

Anhand der Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie wurden die Partikelgrößen der weitgehend sphärischen Partikel mit einer Größe zwischen  $0.5$  und  $1.5\mu\text{m}$  eingeordnet. Die Aufnahmen am TEM zeigten die typische hexagonale Anordnung

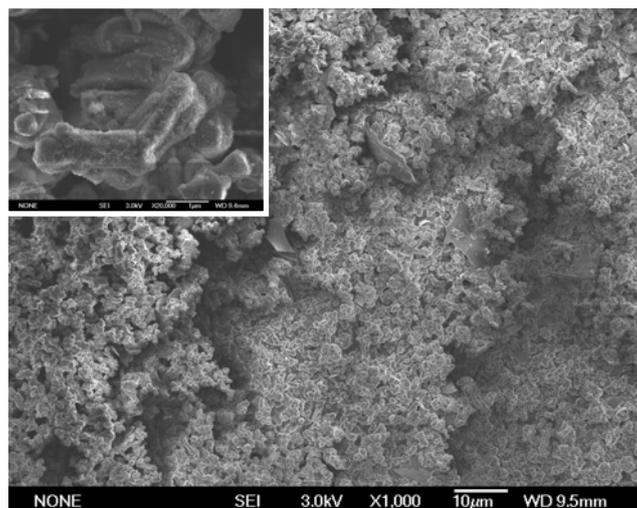


Abb. 3.3 REM-Aufnahmen des mesoporösen Materials MCM-41 1

der Poren von MCM-41. In Blickrichtung senkrecht zu den Poren erkennt man die parallele Anordnung der Poren, sodass sich aus der Kombination der Daten von

Pulverdiffraktometrie, Sorptionsanalyse, REM- und TEM-Aufnahmen ein zweidimensionales hexagonales mesoporöses System ergibt, welches typisch für MCM-41 ist.

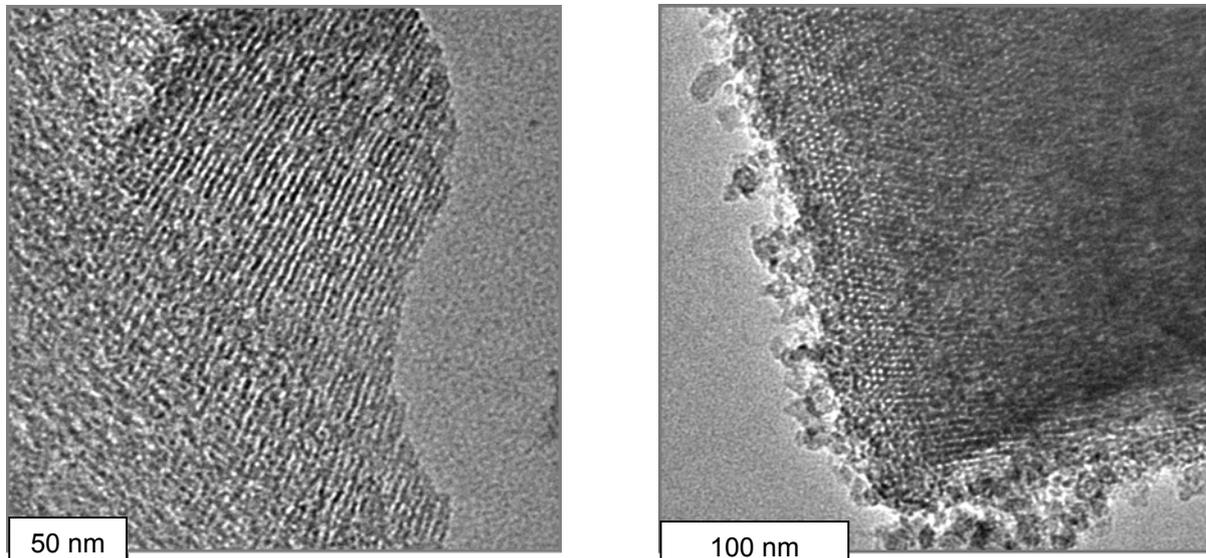


Abb. 3.4 TEM-Aufnahmen von MCM-41 1 senkrecht zur Porenrichtung (links) und in Porenrichtung (rechts)

### 3.3.2 Hochskalierung des Ansatzes für MCM-41

Bei der Aufskalierung der Synthese von MCM-41 ergaben sich diverse Probleme. Das erste Problem bestand in der Wahl eines geeigneten Synthesegefäßes. Im Vergleich zur Standardvorschrift von M. Grün musste der Ansatz um den Faktor 500 aufskaliert werden, um eine voraussichtliche Ausbeute von annähernd einem Kilogramm MCM-41 zu erreichen. Hieraus resultierten enorme Mengen an Lösemittel, Base und dem Silica-Precursor TEOS. Für den Ansatz wurden Mengen von 60 Liter dest. Wasser, 4.92 Liter 25%-iger Ammoniak, 5 Liter TEOS und 1.2kg CTAB berechnet. Um diese Mengen handhaben zu können, wurde der Ansatz in einer Feststofftonne im Abzug durchgeführt. Als Mischer kam ein konventioneller KPG-Rührer mit einem Teflon ummantelten Rührstab zum Einsatz. Bei der Durchführung der Synthese zeigte sich rasch ein zweites Problem. Im Gegensatz zu dem regulären Ansatz ging das Templat in der berechneten Menge Wasser nicht in Lösung. Auch eine Verlängerung der Rührzeit auf 15 Stunden führte nicht zu einer vollständigen Lösung des Templates in Wasser. Da die Bildung einer klaren Suspension jedoch zwingend für eine erfolgreiche Produktsynthese erforderlich war, wurde versucht, durch den Zusatz von Ethanol das Templat in Lösung zu bringen.

Nach dem Zusatz von zwei Litern Ethanol begann die Lösung sich aufzuklären. Nach dem Zusatz von einem weiteren halben Liter Ethanol war die Lösung vollkommen transparent. Nach weiteren 15 Minuten Rühren wurde die klare Lösung mit 4.92 Litern 25%-igem Ammoniak versetzt. Die klare Lösung wurde für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Verlauf von drei Minuten mit fünf Litern TEOS versetzt. Die resultierende farblose Suspension wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Filtration stellte das dritte Problem dar. Da schon die bei der im Anschluss an die Synthese durchgeführten Filtration anfallenden Abwässer neutralisiert und entsorgt werden mussten, wurde auf die beiden Waschvorgänge mit Wasser und Methanol verzichtet. Das erhaltene Produkt wurde für 16 Stunden bei 90°C getrocknet. Das so vorgetrocknete Produkt war trotz der langen Heizperiode nicht vollständig durchgetrocknet, da die Schichtdicke im Trockenbehälter bis zu 30 Zentimeter betrug. Dennoch wurde das Rohprodukt direkt calciniert. Der Calciniervorgang stellte ein weiteres Problem dar. Derartig große Mengen an Rohprodukt konnten nicht mehr in einem vertretbaren Zeitrahmen im Röhrenofen bei einer maximalen Probenmenge von drei Gramm calciniert werden. Folglich wurde das Rohmaterial in einem normalen Calciniervorgang im Abzug nach einem Rampenprofil calciniert. Die Heizrate betrug hierbei  $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  bis zu einer Temperatur von 550°C. Diese Temperatur wurde im Anschluß für fünf Stunden gehalten. Als Produkt konnten so pro Calciniervorgang 120g farbloser Feststoff erhalten werden. Um nun zu kontrollieren, welche Auswirkungen der Zusatz von Ethanol, der Wegfall der Waschprozedur und die Calcinierung im großen Maßstab auf die Art und die Qualität des Produktes hatten, wurde eine umfangreiche Analytik durchgeführt. Diese setzte sich aus Pulverdiffraktometrie, Sorptionsanalyse, Raman- und FTIR-Spektroskopie, REM- und TEM-Analyse zusammen. Im Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Referenzsubstanz MCM-41 **1** und einer Probe des hochskalierten Ansatzes MCM-41 **2** zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. In beiden Diffraktogrammen konnten die 100, 110 und 200 Reflexe indiziert werden. Die Abweichungen des 100-Reflexes der beiden Diffraktogramme lag mit  $\delta = \pm 0.3^{\circ}2\theta$  im Bereich der Messtoleranz. Dieses Ergebnis ließ einen ersten positiven Rückschluss auf eine erfolgreiche Synthese von MCM-41 zu. Die schwächeren 110 und 200 Reflexe könnten auf eine etwas geringere hexagonale Ordnung des Produktes hinweisen; dies scheinen die TEM-Aufnahmen zu bestätigen.

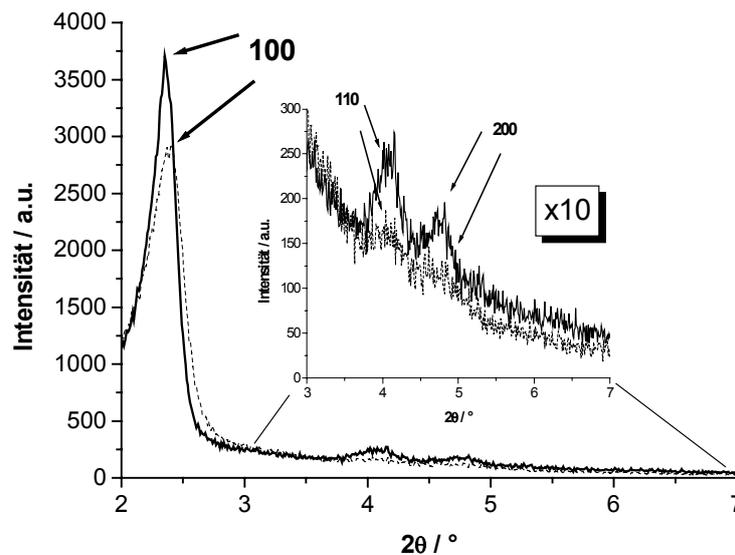


Abb. 3.5 Pulverdiffrakogramme der Referenzsubstanz MCM-41 1 (liniert) und einer Probe des hochskalierten Ansatzes MCM-41 2 (gestrichelt)

Dieses Ergebnis konnte durch einen Vergleich der Stickstoffsorptions-Daten bestätigt werden. Eine Probe des Materials besaß eine spezifische Oberfläche von  $1220\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , ein spezifisches Porenvolumen von  $0.91\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  und einen Porendurchmesser von  $2.37\text{nm}$ . Wie man Abbildung 3.6 entnehmen kann, ist die erhaltene Isotherme analog zu der Referenzsubstanz vom Typ IV, der charakteristisch für mesoporöse Materialien ist.

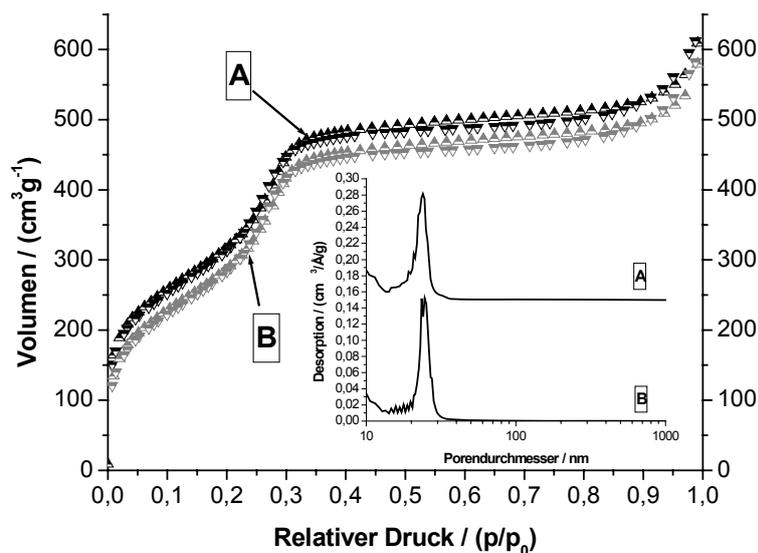


Abb. 3.6 Isothermen und Porendurchmesser (BJH) der Referenzsubstanz MCM-41 1 (A) und einer Probe des hochskalierten Ansatzes MCM-41 2 (B)

Mittels Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Templat durch den Calciniervorgang vollständig entfernt werden konnte. Im Infrarotspektrum konnte das Silicagerüst anhand der Banden der asymmetrischen und symmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen bei  $\nu_{as}=1178$  und  $\nu_{as}=1087\text{cm}^{-1}$  und den symmetrischen Streckschwingungen bei  $\nu_s=812\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_s=475\text{cm}^{-1}$  identifiziert werden (vgl. Abb.3.7). Ferner konnte noch die Bande bei  $\nu=955\text{cm}^{-1}$  als Streckschwingung der Si-OH-Gruppierung freier Oberflächensilanole zugeordnet werden.

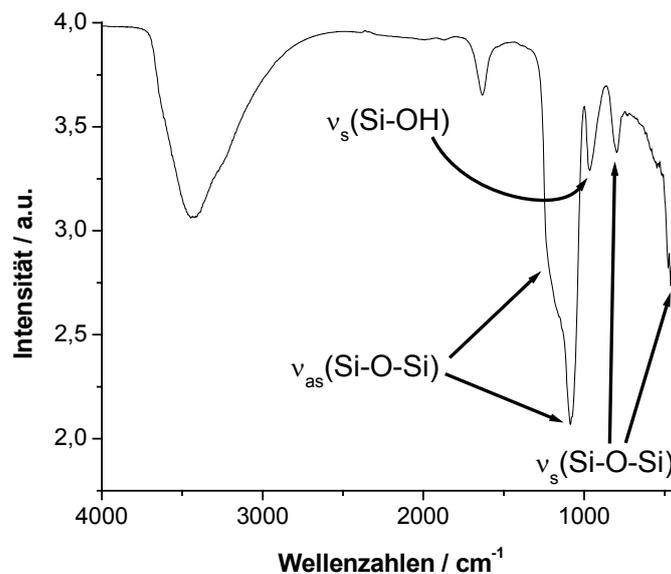


Abb. 3.7 IR-Spektrum des hochskalierten Ansatzes von MCM-41 2

Die Partikelmorphologie wurde mittels REM-Aufnahmen analysiert. Aus den Aufnahmen kann man auf eine Partikelgröße zwischen  $0,4\mu\text{m}$  und  $2,0\mu\text{m}$  schließen. Die Partikel sind größtenteils sphärisch, liegen jedoch teilweise auch in einer Tubuli-Form vor. Die Nanostrukturierung ließ sich durch TEM-Aufnahmen untersuchen. In ihnen sieht man die hexagonale Fernordnung der Kanäle in ihrer Verlaufsrichtung. In Blickrichtung senkrecht dazu erkennt man die parallele Anordnung der Poren im Festkörper mit einem mittleren Durchmesser von  $2,4\text{nm}$ . In Addition aller Messergebnisse kann man davon ausgehen, MCM-41 im Kilogramm-Maßstab synthetisiert zu haben.

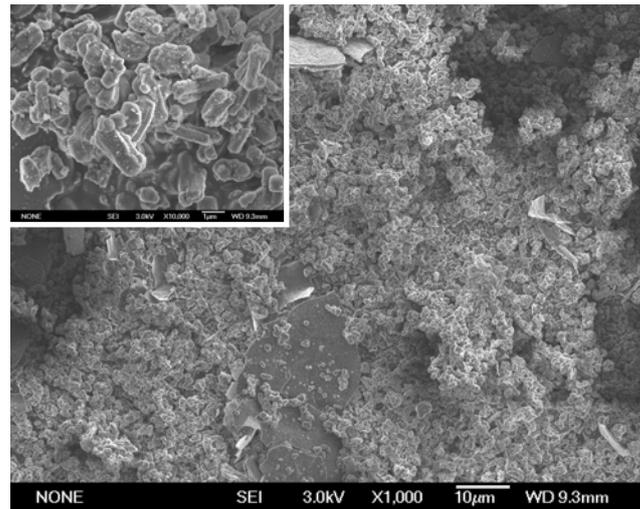


Abb. 3.8 REM-Aufnahmen der Partikelmorphologie des hochskalierten Ansatzes

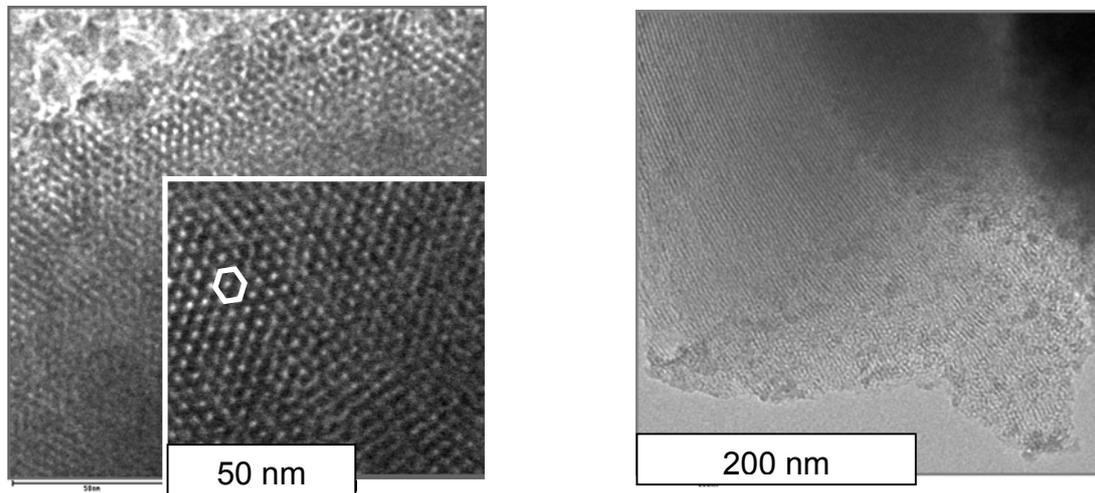


Abb. 3.9 TEM-Aufnahmen des mesoporösen Materials aus dem hochskalierten Ansatz

### 3.4 Zusammenfassung

Obwohl es gelang, die Vorschrift von M. Grün in den Kilogramm Bereich hoch zu skalieren und somit eine große Menge qualitativ hochwertiges MCM-41 zu erhalten, traten doch diverse Probleme zu Tage. Dies ist zum einen die schlechtere Löslichkeit des Templats in Wasser bei einer Aufskalierung um den Faktor 500. Dieser Effekt trat bereits, wie weitere Versuche zeigten, bei einer Hochskalierung um den Faktor 25 auf. Das Problem ließ sich nicht durch einen längeren Mischvorgang beheben. Da die Syntheselösung abgedeckt war, kann man ein zu rasches Verdunsten des Wasser ausschließen. Möglicherweise stört die mechanische Durchmischung mit einem Propeller die Micellenbildung in Wasser und verhindert so die Bildung einer klaren Lösung. Erst der Zusatz einer kleinen Menge Ethanol als Lösungsvermittler

fürhte zu dem gewünschten Ergebnis. Zum anderen war es im Labormaßstab schwierig, derartig große Flüssigkeitsmengen zu handhaben. Das Abwasser lässt sich zwar von den Templatresten durch Destillation abtrennen und nach erfolgter Neutralisation umweltverträglich entsorgen, dennoch stellte die Filtration und die Calcinierung ein gewisses Hindernis dar. Pro Filtriervorgang konnte maximal eine Menge von fünf Litern Lösung filtriert werden, was zu 15 Filtriergängen führte. Die Calcinierung wurde acht mal durchgeführt, um das gesamte Material vom Templat zu befreien. Da in der gesamten Synthese Ammoniak zum Einsatz kam, mussten alle Arbeiten im Abzug durchgeführt werden, was einen erheblichen apparativen Aufwand bedeutete. Letztendlich gelang es die Synthese in den Kilogramm-Maßstab hoch zu skalieren, eine weitere Aufskalierung scheint jedoch nach dieser Vorschrift nicht in einem normalen Forschungslabor möglich zu sein. Da es jedoch vom wissenschaftlichen Standpunkt essenziell erscheint, für alle Versuche einer Versuchsreihe über das gleiche Ausgangsmaterial zu verfügen, und das synthetisierte Material für über 400 Versuche reichte, ist die Skalierung auf ein Kilogramm für den Forschungsalltag in einem universitären Institut durchaus nützlich.

### 3.5 Literatur

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. 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
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710
- [3] J. S. Beck, C. T. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, *US Patent 5,108,725 to Mobil Oil Corporation*, **1992**
- [4] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater*, **2000**, *12*, 275
- [5] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988
- [6] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17718
- [7] P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40(15)*, 3237

- 
- [8] A. Sayari, Y. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 4835
- [9] Y. M. Setoguchi, Y. Teraoka, I. Moriguchi, S. Kagawa, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, *J. Porous Mater.*, **1997**, *4*, 126
- [10] S. Angloher, *Diplomarbeit*, LMU München, **2002**
- [11] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, *Coll. Surf. A*, **2001**, *187–188*, 109
- [12] T. R. Gaydhankar, U. S. Taralkar, R. K. Jha, P. N. Joshi, R. Kumar, *Catal. Commun.*, **2005**, *6*, 361
- [13] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, *Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, **1982**
- [14] M. E. De Goutam, A. Licciulli, L. Vasanelli, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11(12)*, 3326

## 4 Organische Modifizierung von MCM-41 durch metallorganische Reagenzien

4	Organische Modifizierung von MCM-41 durch metallorganische Reagenzien ..	73
4.1	Einleitung .....	73
4.1.1	Einführung in die Thematik.....	73
4.1.2	Zielsetzung.....	74
4.2	Experimenteller Teil.....	75
4.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien .....	75
4.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung von MCM-41 .....	75
4.2.3	Allgemeine Vorschrift zur direkten Alkylierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien .....	76
4.2.4	Übersicht über die synthetisierten Proben und ihre Nomenklatur .....	76
4.3	Diskussion der Ergebnisse.....	77
4.4	Zusammenfassung.....	90
4.5	Literatur .....	91

### 4.1 Einleitung

#### 4.1.1 Einführung in die Thematik

Die Entwicklung von mesoporösen Materialien des Typs M41S durch Beck et al. in 1992<sup>1,2</sup> führte zu einer raschen Entwicklung einer großen Bandbreite an periodischen mesoporösen Silicaten, die allesamt über eine zwei- beziehungsweise dreidimensionale Fernordnung der Poren verfügen und auf der Basis von sogenannten „Self-Assembly“-Synthesen hergestellt werden<sup>3,4,5,6</sup>. Von diesen Materialien wurde erwartet, dass sie eine bedeutende Rolle in der Entwicklung von neuen Katalysatoren und Schwermetall-Absorbern, der Immobilisierung von Enzymen, als Wirte für die Nanopartikelsynthese und als Ultrafiltrationsmembranen spielen<sup>7,8,9,10,11</sup>. In den meisten Fällen ist die Funktionalität dieser neuen Materialien direkt mit der organischen Modifikation der internen Oberfläche derselben gekuppelt. Um diese Modifikation zu erreichen, können drei Methoden angeführt werden. Der größte Anteil der Publikationen bewegt sich im Feld der nachträglichen Modifikation von bereits synthetisierten mesoporösen Materialien in Analogie zu den bekannten

Modifizierungen von Silica mit Organotrialkoxysilanen und verwandten Reagenzien<sup>12,13,14,15</sup>. Ein alternativer Ansatz basiert auf der Copolymerisation von Organosilanen mit einem Silica-Precursor unter Verwendung eines Templates<sup>16,17,18</sup>. Die modernste Modifizierungstechnik wurde 2000 von Yamamoto und Tatsumi präsentiert<sup>19,20</sup>. Sie demonstrierten in ihren Arbeiten den Nutzen metallorganischer Reagenzien zur Modifizierung der Oberfläche poröser Silicate mit organischen Molekülen. Obwohl diese Methode einen neuen und vielversprechenden Ansatz darstellte, traten auch eine Reihe von Nachteilen zu Tage. Als erster wäre die Verlängerung der Reaktionszeit zur Modifizierung der Oberfläche anzuführen. Verglichen mit den klassischen Methoden „Post-synthesis-grafting“ und „Cocondensation“ dauert die metallorganische Methode bis zu drei Mal länger. Der zweite Nachteil beruht auf der zweistufigen Reaktionsfolge. Im Gegensatz zu den klassischen Methoden verkompliziert die neue Syntheseroute den Prozess durch zusätzliche Schritte wie Filtration, Trocknung, Lösemittelaustausch und Waschprozesse. Das dritte Problem beruht auf der Generierung unterschiedlicher Silizium-Oberflächenspezies durch den verwendeten metallorganischen Prozess. Durch Messungen von <sup>29</sup>Si-MAS-NMR Spektren konnte gezeigt werden, dass neben den gewünschten Oberflächenatomen mit einem organischen Rest auch Atome mit zwei und drei organischen Resten vorkommen. Dies führt zu Oberflächen mit einer zufälligen Verteilung an Funktionalitäten, die möglicherweise nicht mit Applikationen in der Katalyse oder Sensorik vereinbar sind.

#### 4.1.2 Zielsetzung

Aufbauend auf den Arbeiten von Yamamoto und Tatsumi sollte eine einfache, rasche und ökonomisch effiziente Eintopfreaktion zur Modifizierung mesoporöser Oberflächen mit metallorganischen Reagenzien geschaffen werden. Die Schwerpunkte lagen hierbei auf einer einstufigen Reaktionsführung, einer deutlichen Verringerung der Reaktionszeit und auf einer gezielten Steuerung der entstehenden Oberflächenspezies.

## 4.2 Experimenteller Teil

### 4.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien

250mg MCM-41 werden für 16 Stunden am Ölpumpenvakuum bei 150°C getrocknet. Der abgekühlte Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre in 5ml n-Hexan (Butylgruppen) beziehungsweise 5ml THF (Allylgruppen) suspendiert und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die jeweilige Suspension wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Im Verlauf von drei Minuten werden je 1.25mmol n-BuLi beziehungsweise AllylMgBr zugetropft. Zur vollständigen Deprotonierung der Oberflächensilanole werden die Mischungen für eine Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden werden 1.25mmol (0.238g) Toluolsulfonylchlorid gelöst in 3ml THF zugetropft. Die farblosen Suspensionen werden für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um die Tosylgruppen zu substituieren werden je 1.25mmol n-BuLi beziehungsweise 1.25mmol AllylMgBr zugetropft und die Mischungen für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspensionen werden mit Methanol und Wasser hydrolysiert, filtriert und über Nacht bei 60°C an Luft getrocknet. Die erhaltenen Feststoffe werden mittels Soxhletextraktion (Methylenchlorid) gereinigt.

### 4.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung von MCM-41

250mg MCM-41 werden für 16 Stunden am Ölpumpenvakuum bei 150°C getrocknet. Der abgekühlte Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre in 5ml n-Hexan (Butylgruppen) beziehungsweise 5ml THF (Allylgruppen) suspendiert und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die jeweilige Suspension wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Im Verlauf von drei Minuten werden je 1.25mmol n-BuLi beziehungsweise 1.25mmol AllylMgBr zugetropft. Zur vollständigen Deprotonierung der Oberflächensilanole werden die Mischungen für eine Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden werden 1.25mmol (0.238g) Toluolsulfonylchlorid gelöst in 3ml THF zugetropft. Die farblosen Suspensionen werden für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird mit Methanol und Wasser hydrolysiert, filtriert und über Nacht bei 60°C an Luft getrocknet. Die Reinigung des farblosen Feststoffes erfolgt durch Soxhletextraktion mit Methylenchlorid.

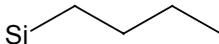
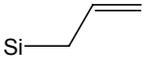
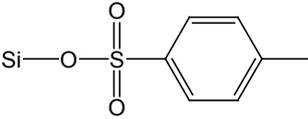
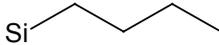
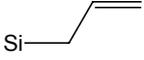
### 4.2.3 Allgemeine Vorschrift zur direkten Alkylierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien

250mg MCM-41 werden für 16 Stunden am Ölpumpenvakuum bei 150°C getrocknet. Der abgekühlte Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre in 5ml n-Hexan (Butylgruppen) beziehungsweise 5ml THF (Allylgruppen) suspendiert und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die jeweilige Suspension wird tropfenweise bei Raumtemperatur mit der 1.25mmol der metallorganischen Komponente (AllylMgBr, n-BuLi) versetzt und bei Raumtemperatur für vier Stunden gerührt. Der Feststoff wird mit Methanol und Wasser hydrolysiert, filtriert, mit je 100ml Wasser und Ethanol gewaschen und über Nacht bei 60°C an Luft getrocknet. Die Reinigung des farblosen Feststoffes erfolgt durch Soxhletextraktion mit Methylenchlorid.

### 4.2.4 Übersicht über die synthetisierten Proben und ihre Nomenklatur

Sämtliche für diesen Teil der vorliegenden Arbeit hergestellten Verbindungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt und mit einem Produkt-Code versehen, um sie im weiteren Text zuordnen zu können. Die Abkürzungen bauen hierbei aufeinander auf. Die Basis des Codes bildet das Material MCM. Modifizierungen werden als Abkürzung der Funktionalität vorangestellt. Als Beispiel lässt sich das mit einer Butylgruppe modifizierte mesoporöse Silicat BU.MCM **3** anführen.

Tab. 4.1 Nomenklatur und ergänzende Erläuterungen zu den synthetisierten Proben

Eintrag	Erläuterungen	Struktur	Produkt-Code
1	Tosyl-Zwischenstufe gemäß Vorschrift 4.2.1		BU.MCM <b>3</b>
2	Tosyl-Zwischenstufe gemäß Vorschrift 4.2.1		ALY.MCM <b>4</b>
3	Isolierung der Tosyl-Zwischenstufe gemäß Vorschrift 4.2.2		TOS.MCM <b>5</b>
4	Direkte Alkylierung gemäß Vorschrift 4.2.3		BU.MCM <b>6</b>
5	Direkte Alkylierung gemäß Vorschrift 4.2.3		ALY.MCM <b>7</b>

### 4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die bis 2003 bekannten Modifizierungen von Silicaten mit metallorganischen Reagenzien verlaufen in einer Zwischenstufe über die Chlorierung der Si-OH Gruppierung<sup>21</sup>. Neben den harschen Reaktionsbedingungen in speziellen Reaktoren wirkt sich auch die Entstehung von toxischen Nebenprodukten wie etwa Phosgen (MAK = 0.02ml/m<sup>3</sup>) negativ auf die Anwendbarkeit der Verfahren im Labormaßstab aus.

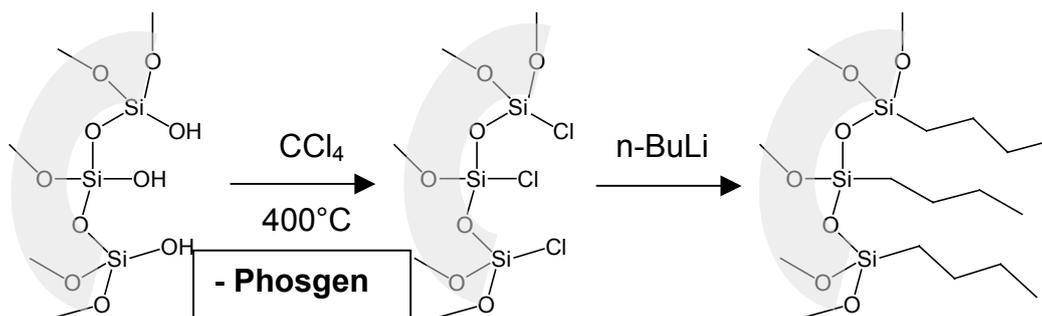


Abb. 4.1 Organische Modifizierung von Silica-Oberflächen durch Chlorierung und anschließende nukleophile Substitution durch metallorganische Reagenzien

Dies hatte zur Folge, dass der größte Teil organischer Modifizierungen von makro- und mesoporösen Silica mittels „Post-synthesis-grafting“ beziehungsweise „Cokondensation“ durchgeführt wurde. K.Yamamoto und T.Tatsumi letztendlich schafften es mit ihrem Ansatz, die metallorganischen Reagenzien für die Modifizierung mesoporöse Silicate unter Standard-Laborbedingungen verfügbar zu machen.

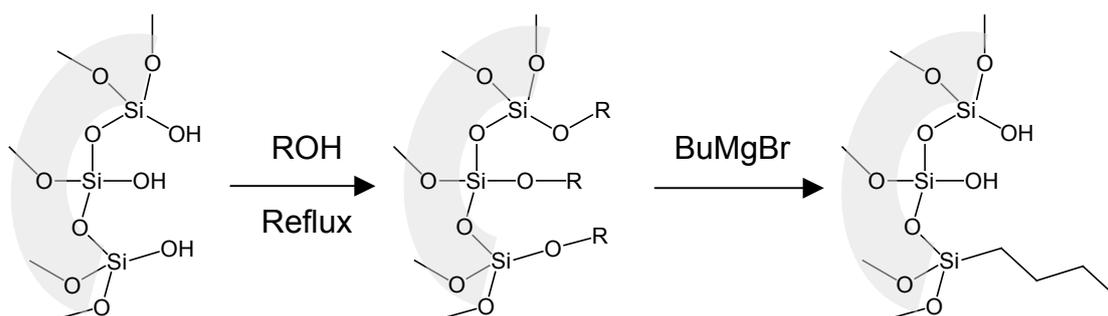


Abb. 4.2 Organische Modifizierung durch Veresterung und anschließende Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien

Der erste Schritt der Reaktionsfolge besteht aus einer Veresterung der Oberflächensilanole gefolgt von einer Reaktion zur Umsetzung der Silanolester mit metallorganischen Reagenzien. Beide Schritte werden unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Die Methode weist jedoch im Vergleich zum post-synthesis-grafting

Nachteile wie längere Reaktionszeiten, mehrere Reaktionsschritte und Produktgemische auf. Unser Ziel war es nun, eine Umsetzung metallorganischer Verbindungen mit einer mesoporösen Matrix unter milden Bedingungen, geringem zeitlichem Aufwand und in einem Reaktionsschritt durchzuführen.

Hierzu bedienten wir uns eines Reaktionsmechanismus der klassischen organischen Chemie. In Analogie zur Umsetzung einer Alkohol-Funktionalität mit einem Sulfonierungs-Reagenz wie beispielsweise Toluolsulfonylchlorid und anschließender nukleophiler Substitution der Sulfonylgruppe mit einem metallorganischen Carbanion<sup>22</sup> sollen die Oberflächensilanole von MCM-41 in einer Eintopfreaktion modifiziert werden.

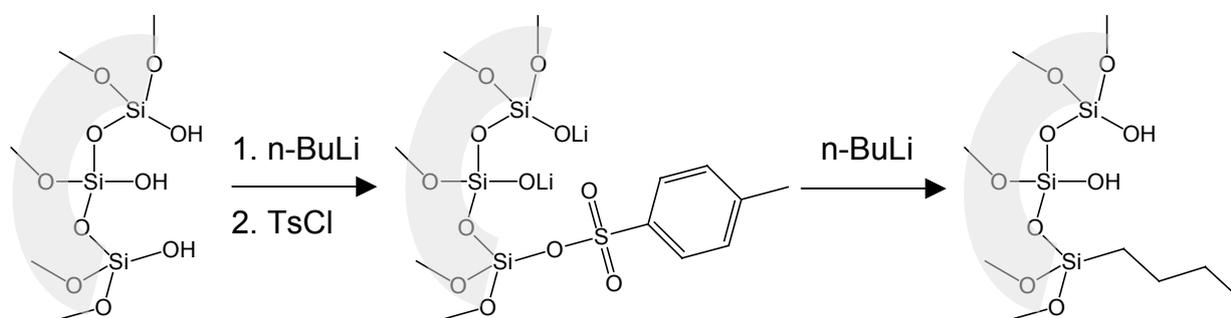


Abb. 4.3 Tosylierung und anschließende nukleophile Substitution mit einem metallorganischen Carbanion

Die Reaktionsfolge am Festkörper beginnt mit der Deprotonierung der Si-OH Gruppen der Silicaoberfläche. Mit wässrigen Basen, wie etwa Natronlauge konnte nicht gearbeitet werden, da diese die Gerüststruktur des porösen Silicats aufgelöst hätten. Daher wurden als organische Basen Organolithium-Verbindungen (n-Butyllithium) und Grignard-Verbindungen (AllylMgBr) eingesetzt. Dieses Konzept bot zweierlei Vorteile. Zum ersten sind Alkali- und Erdalkali-Organyle starke Basen ( $pK_a$  von n-BuLi=51) und sorgen so für eine vollständige Deprotonierung der Oberflächensilanole. Ferner sind die Basen identisch mit den später eingesetzten Nucleophilen – man vermeidet hierdurch ein unnötiges Produktgemisch. Die Konzentration der Base wurde in Anlehnung an eine Publikation von M.Grün gewählt<sup>23</sup>. In dieser wird die Konzentration von Oberflächensilanolen nach erfolgter Calciniierung bei 550°C für fünf Stunden mit  $5\text{mmol g}^{-1}$  angegeben. Daher wurden die Versuche mit einem Verhältnis von  $5\text{mmol}$  organischer Base zu  $1\text{g}$  MCM-41 **2** durchgeführt. Nach erfolgter Deprotonierung wurde die Suspension mit einer Lösung von Tosylchlorid in Hexan versetzt. Diese Mischung wurde zur Vervollständigung der Reaktion für drei Stunden bei RT gerührt. Das metallorganische Reagens wurde

direkt in die Suspension gegeben und für weitere fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension mit Methanol und Wasser hydrolysiert, filtriert und mittels Soxhletextraktion gereinigt. Die Struktur erwies sich nach dem Modifizierungs-Prozess als intakt. Dies lässt sich anhand von Pulverdiffraktometrie, TEM-Abbildung und Stickstoff-Sorptions-Analyse gut belegen. Sämtliche Reflexe des Pulverdiffraktogramms von BU.MCM **3** ließen sich in Übereinstimmung mit dem Edukt MCM-41 **2** der zweidimensionalen hexagonalen Struktur zuordnen (vgl. Abb.4.4). Diese Analyse deckt sich mit den Daten aus den TEM-Aufzeichnungen und der Porenradienverteilung aus der Sorptionsanalyse.

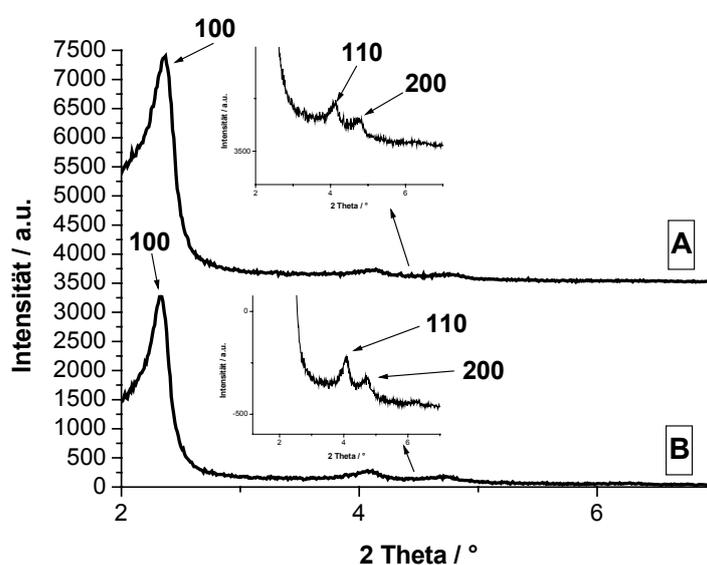


Abb. 4.4 Pulverdiffraktogramme des Silicats MCM-41 **2** (B) und des organisch modifizierten Festkörpers BU.MCM **3** (A)

Die spezifische Oberfläche des Edukts MCM-41 **2** ( $1220\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) nahm durch die organische Modifizierung auf  $965\text{m}^2\text{g}^{-1}$  für BU.MCM **3** beziehungsweise auf  $896\text{m}^2\text{g}^{-1}$  für ALY.MCM **4** ab. Das Porenvolumen verringerte sich durch die organische Beschichtung in den Poren der mesoporösen Matrix von  $0.91\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  (MCM-41 **2**) auf  $0.68\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  (BU.MCM **3**) und  $0.61\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  (ALY.MCM **4**). An der Abnahme des Porendurchmessers von  $2.37\text{nm}$  auf  $2.14\text{nm}$  beziehungsweise  $2.11\text{nm}$  zeigt sich die erfolgreiche Modifizierung der inneren Porenoberfläche von MCM-41 **2** mit organischen Gruppen.

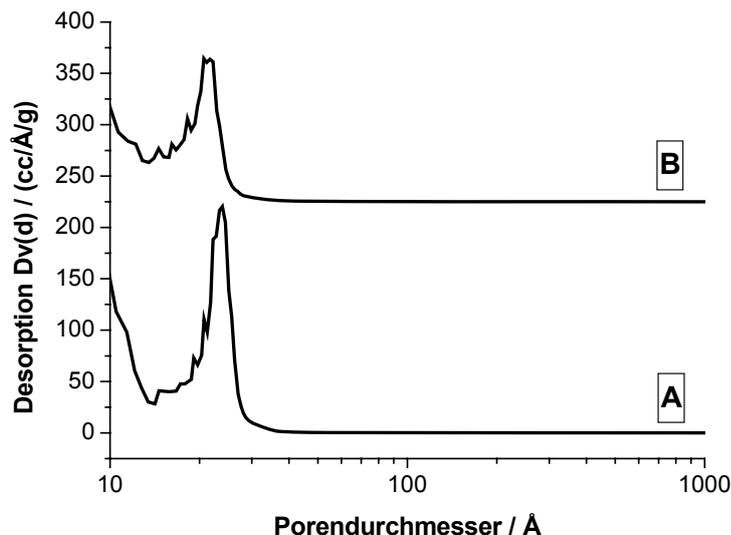


Abb. 4.5 Porendurchmesser von MCM-41 **2** (A) und BU.MCM **3** (B) bestimmt nach BJH<sup>24</sup>

Als rasche Methode zur qualitativen Bestimmung der neuen Oberflächenspezies boten sich die FTIR- und die Ramanspektroskopie an. In den Spektren erkennt man klar die C-H-Valenzschwingungen und die C-H-Deformationsschwingungen der CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppierungen bei  $\nu_{\text{CH}_2}=2905\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_3}=2856\text{cm}^{-1}$  und  $\delta_{\text{CH}}=1304\text{cm}^{-1}$ .

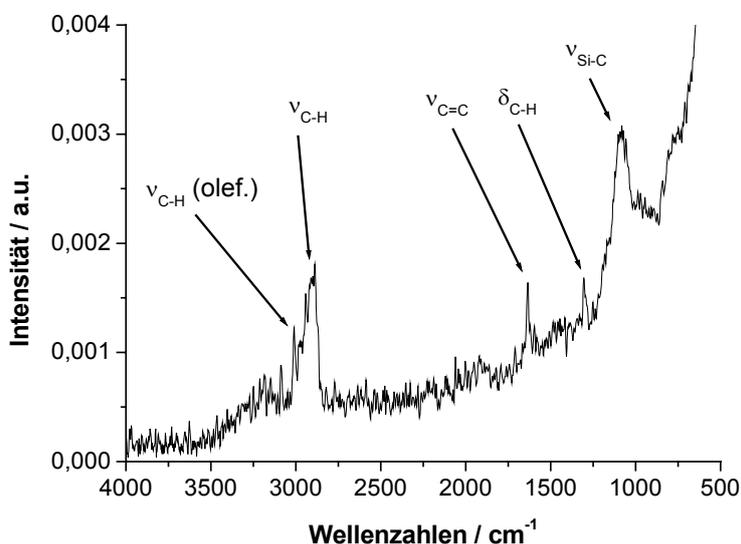


Abb. 4.6 Ramanspektrum der Verbindung ALY.MCM **3**

Für die mit AllylMgBr modifizierte Probe sieht man im Raman die olefinische C-H-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{CH}}=3009\text{cm}^{-1}$  und die C=C-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{C=C}}=1634\text{cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 4.6).

Als Beweis einer neu entstandenen direkten Si-C-Bindung kann man die Si-C-Valenzschwingung im Raman-Spektrum beziehungsweise FTIR Spektrum heranziehen.

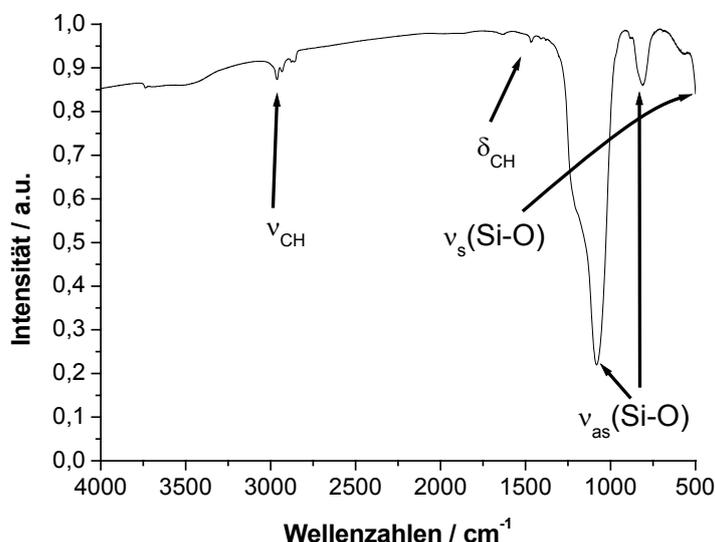


Abb. 4.7 FTIR-Spektrum der Verbindung BU.MCM **3**

Man erkennt im FTIR-Spektrum neben den asymmetrischen auch die symmetrischen Valenzschwingungen des Silicat-Gerüsts bei  $\nu_{as}(\text{SiOSi}) = 1072\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_s(\text{SiOSi}) = 806\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_s(\text{SiOSi}) = 561\text{cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 4.7).

Vollkommene Gewissheit bezüglich der direkten Modifizierung mit Butyl- beziehungsweise Allyl-Gruppen lieferten die Daten des Festkörper-NMR. Die Peaks im jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum konnten klar den jeweiligen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden (Tab.4.1).

Tab. 4.2 Verschiebung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum

Bezeichnung	Struktur	Verschiebung [ppm]			
		C1	C2	C3	C4
BU.MCM <b>3</b>		18.56	26.26	25.55	11.98
ALY.MCM <b>4</b>		11.74	130.77	114.17	-

Im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum traten neben den charakteristischen Peaks für  $\text{Q}^4$ - und  $\text{Q}^3$ -Siliziumatome ( $\text{Q}^4$ :  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ,  $\text{Q}^3$ :  $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ) der mesoporösen Silicatstruktur

neue Signale auf. Der Peak bei  $-65\text{ppm}$  ließ sich einer  $T^3$ -Spezies zuordnen ( $T^3$ :  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{CH}_n)$ ), der Peak bei  $-20\text{ppm}$  einer  $D^2$ -Spezies zuordnen ( $D^2$ :  $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{CH}_n)_2$ ) (vgl. Abb. 4.8).

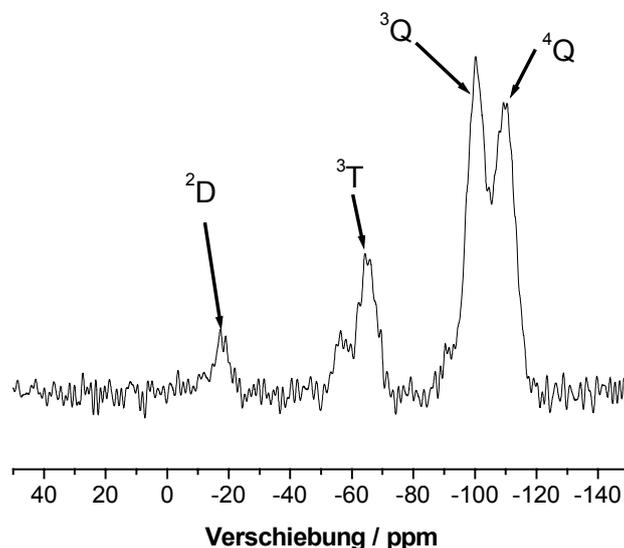


Abb. 4.8  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung BU.MCM 3

Diese Daten lieferten den endgültigen Beweis für eine erfolgreiche direkte Alkylierung von Siliziumatomen in mesoporösem Silica. Die Frage der Effizienz der Reaktion ließ sich am besten mittels Thermogravimetrischer Analyse bestimmen. Aus den Daten lassen sich zwei Informationen gewinnen. Zum einen lässt sich der Umsatz der Reaktion aus den Daten der TGA-Messung bestimmen, zum anderen erhält man durch die DSC-Messung eine Auskunft über die thermische Stabilität der hergestellten Verbindung. Der aus den TGA-Messungen erhaltene Umsatz der Alkylierungs-Reaktion der mesoporösen Matrix bezogen auf die eingesetzte Menge an organometallischer Komponente liegt bei 26% (Butylgruppe) beziehungsweise bei 25% (Allylgruppe). Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Gewichtsverlust der Probe in der TGA-Messung nach Abzug des Gewichtsverlustes durch Lösemittel- und Wasserreste durch die oxidative Verbrennung der verankerten organischen Komponente erfolgt. Aus dem Gewichtsverlust in Prozent kann man einen Gewichtsverlust in Milligramm berechnen, wenn man davon ausgeht, dass 100 Prozent einem Gramm Verbindung entsprechen. Bei einem Verlust von 10 Prozent erhält man einen Gewichtsverlust von 10 Milligramm, aus dem man über die Molare Masse der organischen Verbindung die thermisch abgebaute Stoffmenge berechnen kann. Aus dieser erhält man in Relation zur eingesetzten Stoffmenge an

metallorganischer Komponente die Ausbeute der Umsetzung in Prozent. Der nicht vollständige Umsatz lässt sich möglicherweise durch Hydrolyse im Festkörper beziehungsweise sterische Probleme begründen. Einen zu großen Überschuss des metallorganischen Reagenz kann man wohl aufgrund der Abschätzung des Verhältnisses von metallorganischem Reagenz zu der Konzentration der Oberflächensilanole nach M.Grün ausschließen. Vermutlich wurde ein Teil der metallorganischen Verbindungen durch verbliebene Wasserspuren im Festkörper hydrolysiert. Dies wäre jedoch ungewöhnlich, da die Methode der Trocknung – 150°C über Nacht am Ölpumpenvakuum – für gewöhnlich zur Probenpräparation für Sorptionsanalyse verwendet wird. Einen weiteren Punkt zur Diskussion bietet die sterische Betrachtung des postulierten Reaktionsablaufs. Aufgrund des sterischen Anspruches der Tosylgruppe konnte das jeweilige Nukleophil nicht mehr zum Zentrum der Reaktion vordringen und wurde so von der Oberfläche abgeschirmt. Dieses Argument wurde durch den Einsatz von Metansulfonylchlorid jedoch entkräftet. Trotz wesentlich geringerem sterischen Anspruch konnte keine wesentliche Steigerung in der Ausbeute erreicht werden. Folglich blieb dieses Problem für zunächst ungeklärt.

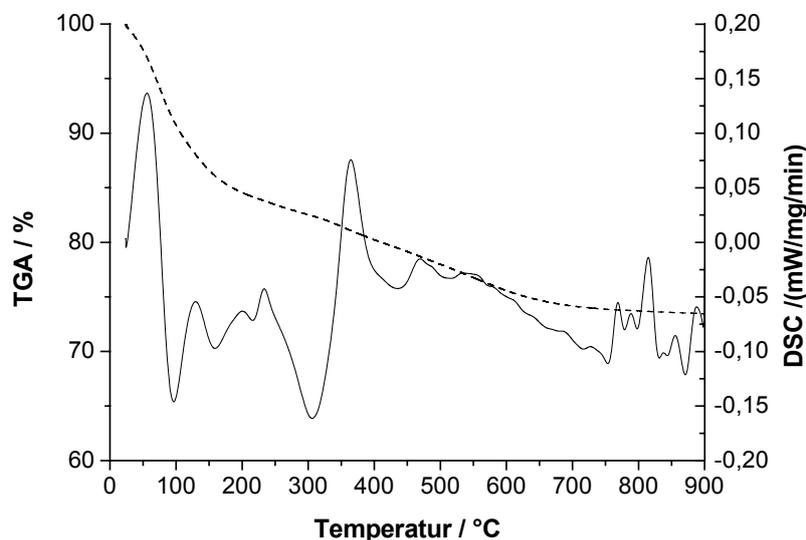


Abb. 4.9 TGA-/DSC-Messung der Verbindung BU.MCM 3 (DSC: Linie)

Die erreichten Beladungswerte von  $1.30\text{mmol g}^{-1}$  für BU.MCM 3 beziehungsweise  $1.25\text{mmol g}^{-1}$  für ALY.MCM 4 waren im Vergleich zu den klassischen Modifizierungsmethoden „Post-synthesis-grafting“ und „Cokondensation“ sehr gut<sup>25</sup>.

Die zweite Information aus den Daten der Thermogravimetrischen Analyse lieferten die Daten der DSC-Messung.

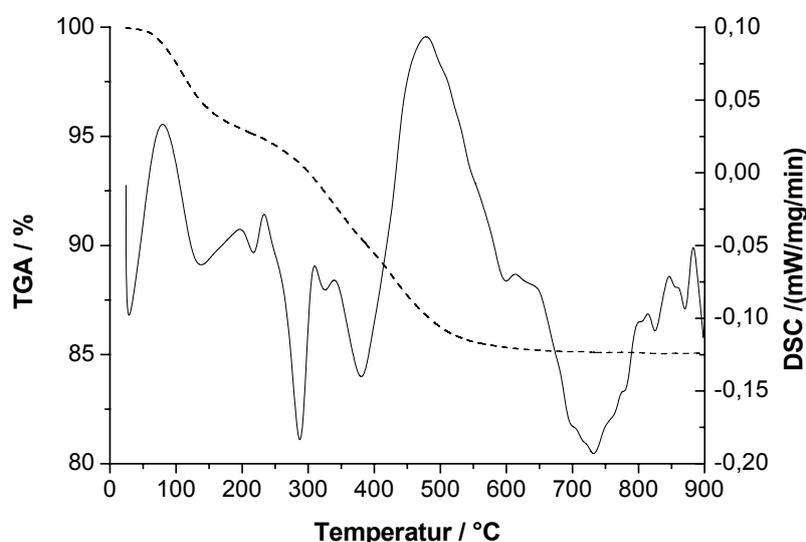


Abb. 4.10 TGA-/DSC-Messung der Verbindung ALY.MCM 4 (DSC: Linie)

Diese zeigen, dass die Oberflächenspezies bis etwa 300°C (Butylgruppe) beziehungsweise 290°C (Allylgruppe) stabil sind. Diese hohe thermische Stabilität ist Voraussetzung für zukünftige Anwendungen oder weitere Modifizierungen an den organischen Gruppen. Um den Reaktionsmechanismus der erfolgreich durchgeführten Reaktion über die sulfonierte Zwischenstufe zu beweisen, wurde versucht, das sulfonierte Produkt zu isolieren. Dies geschah analog zur Synthese der alkylierten Verbindungen BU.MCM 3 und ALY.MCM 4. Die Reaktion wurde jedoch nach dem Sulfonierungsschritt abgebrochen, indem kein Nukleophil zugegeben wurde, sondern die Reaktion durch Hydrolyse, Filtration und Waschen mit Wasser und Ethanol gestoppt wurde.

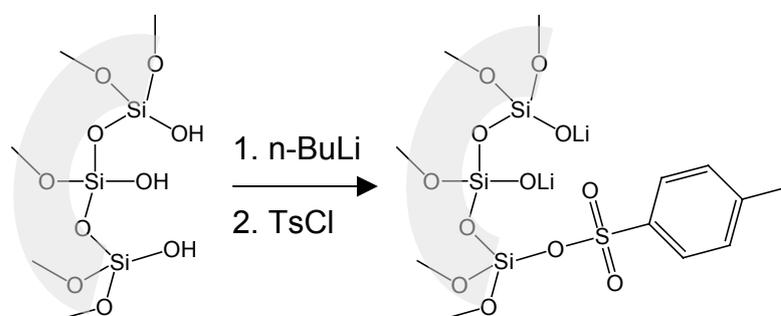


Abb. 4.11 Reaktionsschritt zur Isolierung der sulfonierten Zwischenstufe TOS.MCM 5

Das isolierte Produkt besaß die typischen Reflexe der hexagonal geordnete Struktur von MCM-41 2, eine spezifische Oberfläche von  $1004\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , ein Porenvolumen von

$0.72\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  und einen Porenradius von 2.14nm. Dies lässt den Schluss zu, dass die mesoporöse Struktur während der Modifizierung erhalten blieb.

Tab. 4.3 Indizierung und Sorptionsdaten der Verbindung TOS.MCM 5

Bezeichnung	XRD			Stickstoff-Sorptions-Analyse		
	Indizierung [100 / 110 / 210] [ $^{\circ}2\theta$ ]			BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
MCM-41 <u>2</u>	2.32	4.01	4.64	1220	2.37	0.91
TOS.MCM <u>5</u>	2.31	4.01	4.63	1004	2.14	0.72

Der Nachweis der Sulfonylgruppe und des Benzolkerns der verankerten Tosylgruppe mittels Spektroskopie erwies sich jedoch als schwierig. Weder die S=O-Valenzschwingungen im FTIR-Spektrum noch die aromatische C=C-Valenzschwingungen im Raman-Spektrum konnten nachgewiesen werden. Nach den Daten der Stickstoff-Sorptions-Analyse über die reduzierte spezifische Oberfläche und den verringerten Porenradius im Vergleich zum Ausgangsmaterial MCM-41 2, muss man aber davon ausgehen, dass die Wände der Poreninnenseite durch organisches Material beschichtet wurden. Darauf weisen unter anderem auch die aliphatischen C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen bei  $\nu = 2923\text{cm}^{-1}$  und  $\delta = 1451\text{cm}^{-1}$  hin. Aromatische C-H-Schwingungen konnten jedoch nicht detektiert werden. Um sicher zu gehen, dass die Erfassung der Tosylgruppe durch spektroskopische Methoden gewährleistet war, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Elementaranalyse bestätigte, dass die Probe keinen Schwefel enthielt. Folglich wurden in dem mesoporösen Material keine Toluolsulfonyl-Moleküle verankert.

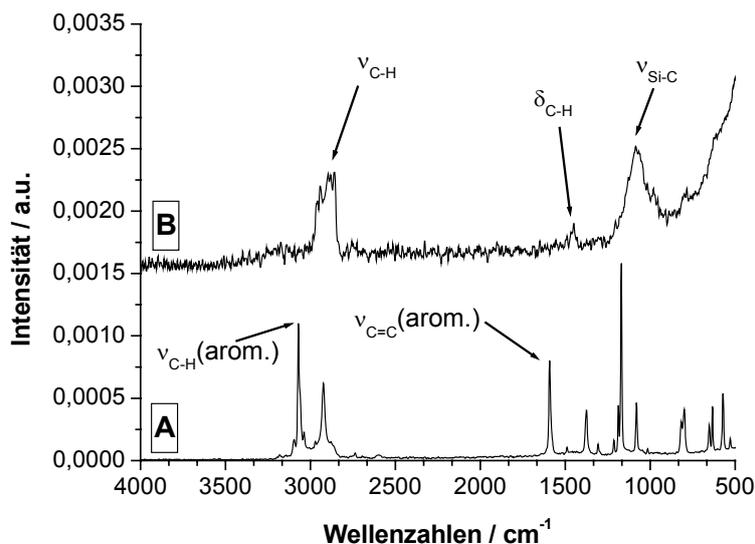


Abb. 4.12 FTIR-Spektren der Verbindungen TOS.MCM **5** (B) und Tosylchlorid (A)

So verblüffend das Ergebnis auch war, konnte doch auch durch mehrfache Wiederholung des Experiments nur das selbe Ergebnis erzielt werden. Aus diesen Resultaten ließ sich schließen, dass möglicherweise die organometallische Base direkt mit der Oberfläche des Silicagerüsts reagiert. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde eine Suspension von MCM-41 **2** in wasserfreiem THF bei Raumtemperatur mit n-Butyllithium umgesetzt und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde mit Ethanol hydrolysiert, filtriert und mit Wasser, Ethanol und Methylenchlorid gewaschen. Nach abschließender Reinigung mittels Soxhletextraktion wurde als erstes die Integrität der Struktur untersucht. Erneut konnte kein Verlust an Ordnung in der Struktur festgestellt werden. Sowohl Pulverdiffraktometrie als auch TEM-Spektroskopie zeigten ein hexagonal geordnetes System. Der Porendurchmesser aus den Sorptionsmessungen war für BU.MCM **6** im Vergleich zu MCM-41 **2** um 0.32 nm reduziert, die spezifische Oberfläche auf  $900.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gesunken und das Porenvolumen um 25.3% verkleinert. Ähnliche Daten konnten für die Umsetzung mit AllylMgBr erhalten werden. Für beide Materialien, BU.MCM **6** und ALY.MCM **7** ergab die Sorptionsmessung eine Isotherme vom Typ IV, welcher als charakteristisch für mesoporöse Materialien angesehen wird.

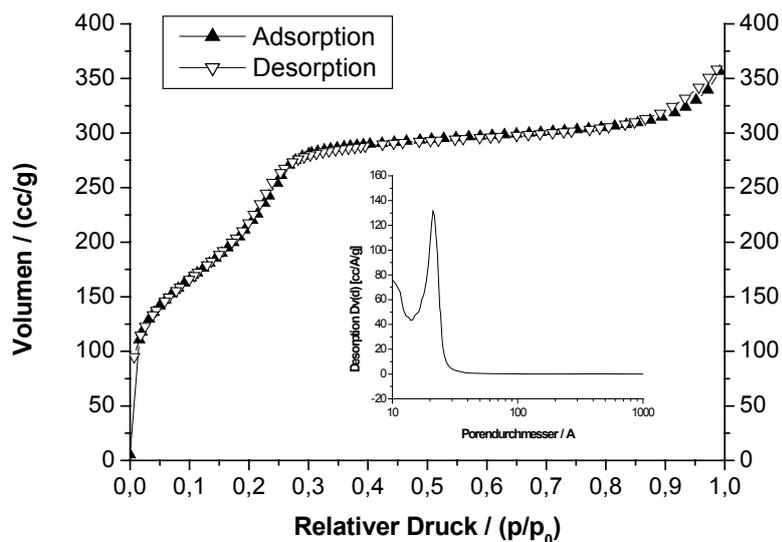
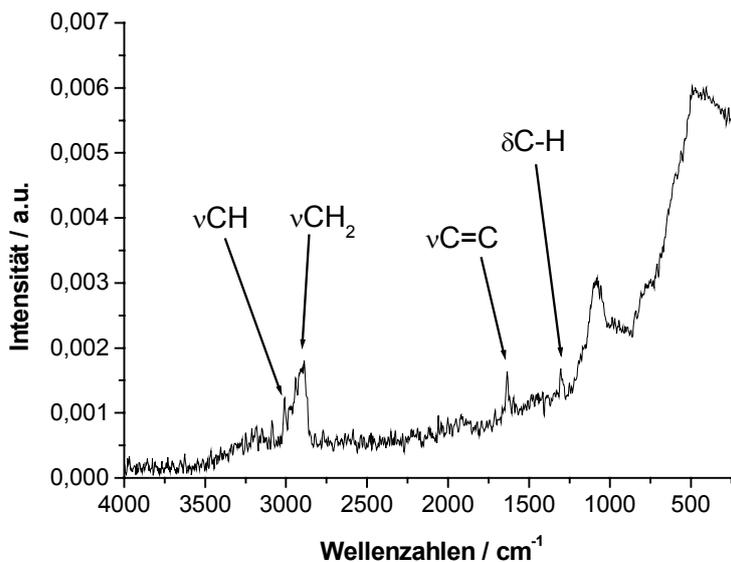
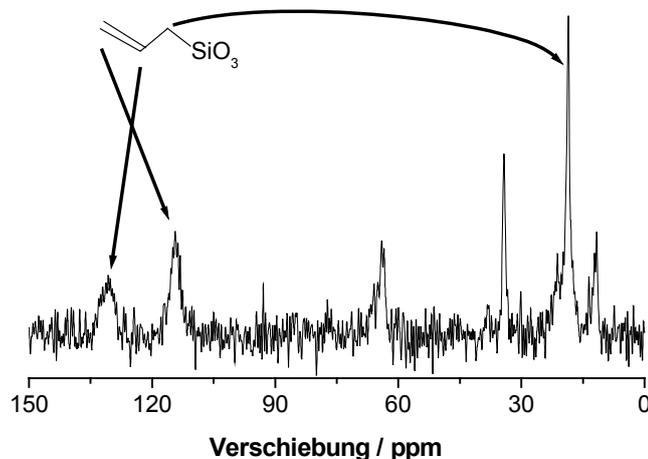


Abb. 4.13 Isotherme der Verbindung BU.MCM 6 (Insert: Porendurchmesser der Verbindung BU.MCM 6)

Dies lieferte einen klaren Hinweis auf eine Modifizierung der Porenoberfläche mit organischen Spezies. Diese Spezies ließen sich am Beispiel der Umsetzung mit AllylMgBr leicht mittels FTIR-, Raman-Spektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisieren. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der olefinischen C-H- und C=C-Bindungen der Allylgruppe waren in den Spektren zu erkennen ( $\nu_{\text{C-H}} = 3008\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}} = 1631\text{cm}^{-1}$ , vgl. Abb. 4.14). Den endgültigen Beweis für eine direkte Reaktion der Organometall-Verbindungen mit Oberflächensiliziumatomen lieferte das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR. Die Peaks im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR ließen sich eindeutig T<sup>3</sup>- und D<sup>2</sup>-Spezies zuordnen, die neben den Gerüstatomen Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> vorlagen. Aus dem  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR Spektrum ging hervor, dass es sich um Allylgruppen handeln muss. Die Signale traten bei 114.7ppm (C3), 134.2ppm (C2) und 13.2ppm (C1) auf (vgl. Abb. 4.15). Dieses Ergebnis deckt sich mit den  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Daten, die bei der Umsetzung über die hypothetische Tosyl-Zwischenstufe erreicht wurden (vgl. Tab. 4.2).

Abb. 4.14 Ramanpektrum der Verbindung ALY.MCM 7Abb. 4.15 <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung ALY.MCM 7

Die Thermogravimetrische Analyse zeigte, dass die Beladungen mit organischen Gruppen nahezu mit der ursprünglichen Reaktion über die hypothetische Tosyl-Zwischenstufe identisch waren. Auch die Temperaturstabilität entsprach den mittels Sulfonierung erstellten Proben. Dieses Ergebnis legte die Vermutung nahe, dass Alkali- und Erdalkali-Organoverbindungen direkt mit den Siliziumatomen der Gerüststruktur ohne den Umweg über das sulfonierte Intermediat reagierten.

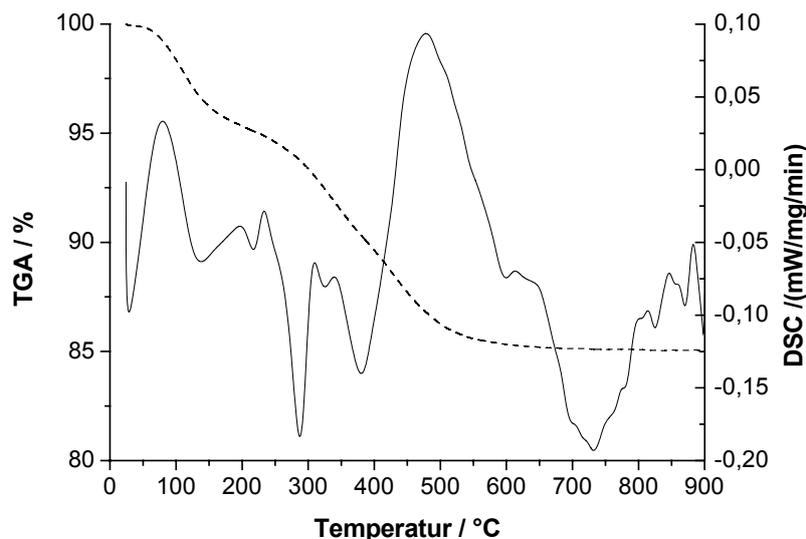


Abb. 4.16 TGA-/DSC-Messung der Verbindung ALY.MCM 7 (DSC: Linie)

Fraglich blieb nur der Mechanismus. Dieser Punkt konnte nicht vollständig geklärt werden. Es ist jedoch bekannt, dass die Silanolgruppen an der Oberfläche des Silicatgerüsts bei Erhöhung der Temperatur unter Selbstkondensation Wasser abspalten<sup>26</sup>. Die hierbei entstehenden Siloxanbrücken führen dazu, dass die daran beteiligten Siliziumatome elektronenarm sind und hiermit eine Lewis-Azidität aufweisen. B. A. Morrow und I. A. Cody zeigten in ihrer Arbeit, dass diese Brückenbindungen mit Lewisäuren wie  $\text{BCl}_3$  unter Auflösung der Brücke und Übernahme einer Lewisbase am Siliciumatom reagieren.

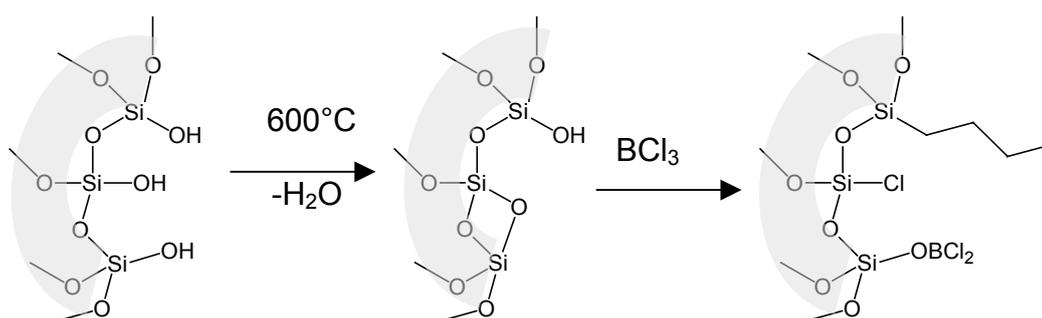


Abb. 4.17 Bildung einer Siloxanbrücke mit nachfolgender Reaktion mit einer Lewis-Säure

Die Lewisbase stellt in den hier vorgestellten Ergebnissen das jeweilige Carbanion der metallorganischen Reagenzien dar. Das Metall-Kation als Lewisäure koordiniert vermutlich im Übergangszustand sowohl den Sauerstoff der Siloxanbrücke als auch

das Carbanion des organischen Restes. Dies unterstützt die gesteuerte Addition der Lewisbase (Carbanion) an die Lewisäure (Siliziumatom).

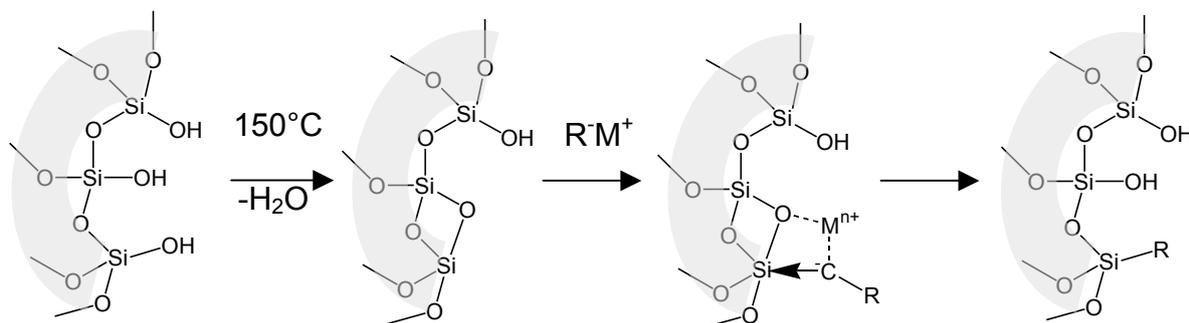


Abb. 4.18 Additions-Mechanismus eines Carbanions an das Siliziumatom einer Siloxanbrücke

Hieraus resultiert eine neue Silizium-Kohlenstoffbindung und ein Metallsilanolat, welches bei der anschließenden Hydrolyse in eine Silanolgruppe umgewandelt wird. Dies würde auch erklären, warum die Alkylierung der Oberfläche nicht auf den am Anfang dieses Kapitels postulierten Wert von  $5\text{mmol g}^{-1}$  steigen kann. Zum einen ist durch die Selbstkondensation die Zahl der reaktiven Siliziumatome auf maximal  $2.5\text{mmol g}^{-1}$  zu beziffern, zum anderen besteht noch die Möglichkeit der Hydrolyse eines gewissen Teils der metallorganischen Komponente durch verbliebene Oberflächensilanole oder nicht vollständig entfernte Wasserspuren.

#### 4.4 Zusammenfassung

Durch den Einsatz klassischer organischer Prinzipien wie etwa der nukleophilen Substitution gelang es, eine ebenso effiziente wie einfache Reaktion zur Modifizierung mesoporöser Silicate mit organischen Gruppen zu finden. Im Laufe der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Siliziumatome der Siloxanbrücken an der Oberfläche des Materials reaktiv gegenüber Carbanionen aus metallorganischen Verbindungen sind und auf diese Weise neue Silizium-Kohlenstoffbindungen eingehen. Abgesehen davon, dass die neue Reaktion wesentlich rascher und bei mildereren Temperaturen abläuft, als die herkömmlichen Methoden, bietet sie aufgrund ihrer Einfachheit Zugang zu diversen Modifizierungsmöglichkeiten mit organischen Gruppen. Diese sind größtenteils kommerziell erhältlich oder können im Labor synthetisiert werden<sup>27</sup>. Im Gegensatz zu der Publikation von K. Yamamoto und T. Tatsumi gelang es so, eine konkurrenzfähige Modifizierungstechnik für die organische Funktionalisierung mesoporöser Silicate zu entwickeln.

#### 4.5 Literatur

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(27), 10834
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710
- [3] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 275
- [4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988
- [5] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17718
- [6] J. S. Beck, C. T. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, *US Patent 5,108,725 to Mobil Oil Corporation*, **1992**
- [7] R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *125*(49), 14982
- [8] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(1), 212
- [9] M. C. R. Hernandez, J. E. M. Wejebe, J. I. V. Alcantara, R. M. Ruvalcaba, L. A. G. Serrano, J. T. Ferrara, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *80*(1-3), 25
- [10] F. Schueth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *42*(31), 3604
- [11] C. Boissiere, M. U. Martines, A. Larbot, E. Prouzet, *J. Membr. Sci.*, **2005**, *251*(1-2), 17
- [12] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **1995**, *378*(6553), 159
- [13] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*(6), 951
- [14] H. Provendier, C. C. Santini, J. M. Basset, L. Carmona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, (11), 2139
- [15] P. M. Visintin, R. G. Carbonell, C. K. Schauer, J. M. DeSimone, *Langmuir*, **2005**, *21*(11), 4816
- [16] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, **1997**, *18*, 1769

- [17] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*(10), 3665
- [18] M. Ganschow, M. Wark, D. Wohrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*(1), 161
- [19] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, **2000**, *6*, 624
- [20] K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *44-45*, 459
- [21] V. L. Budarin, J. H. Clark, A. A. Gorlova, N. A. Boldyreva, V. K. Yatsimirsky, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2000**, *62*(2), 349
- [22] H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*(10), 1240
- [23] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, *Coll. Surf. A*, **2001**, *187-188*, 109
- [24] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373
- [25] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(19), 1403
- [26] B. A. Morrow, I. A. Cody, *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*, 1995
- [27] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *43*(25), 3333

## 5 Optimierung der Reaktionsbedingungen der metallorganischen Modifizierung

5	Optimierung der Reaktionsbedingungen der metallorganischen Modifizierung	93
5.1	Einleitung	93
5.1.1	Einführung in die Thematik	93
5.1.2	Zielsetzung	94
5.2	Experimenteller Teil	94
5.3	Diskussion der Ergebnisse	94
5.3.1	Optimierung der Reaktionszeit	95
5.3.2	Optimierung der Reaktionstemperatur	98
5.3.3	Optimierung der eingesetzten Konzentration an Alkylierungsmittel	102
5.4	Zusammenfassung	105
5.5	Literatur	106

### 5.1 Einleitung

#### 5.1.1 Einführung in die Thematik

Seit der Entwicklung von MCM-41 durch Beck et al.<sup>1,2</sup> wurde eine stetig wachsende Anzahl von Publikationen zur organischen Modifizierung veröffentlicht<sup>3,4</sup>. Die Autoren präsentierten ihre Ergebnisse zu Themen wie Katalyse<sup>5</sup>, Sorption<sup>6</sup> oder optischen Anwendungen<sup>7</sup>. Um Materialien für diese Anwendungen zu synthetisieren, wurden in den Publikationen immer wieder zwei Methoden zur organischen Modifizierung von porösem Silica herangezogen<sup>8,9</sup>. Obwohl die beiden Methoden – „Post-synthesis-grafting“ und „Cokondensation“ so häufig zum Einsatz kamen, gibt es doch so gut wie keine Untersuchungen, um die Reaktionsbedingungen bei der organischen Modifizierung zu optimieren. Da der Schritt der organischen Modifizierung der Oberfläche aber häufig der bestimmende Schritt für den Aufbau komplexerer Strukturen in den Poren der Festkörper ist, sollte es durchaus von Interesse sein, mehr über diese erste Stufe zu erfahren. Dies trifft vor allem für die im vorherigen Kapitel vorgestellte Methode der direkten Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien zu<sup>10,11</sup>. Als eines der Ziele der neu entwickelten Synthesestrategie sollte ja eine Reaktion geschaffen werden, die bei gleicher

Strukturintegrität und Qualität und Quantität der organischen Modifizierung eine deutliche Verbesserung der Effizienz (und Kosten) gegenüber den klassischen Methoden bietet. Um dies zu gewährleisten, waren Untersuchungen hinsichtlich der Reaktionsbedingungen auf die strukturelle und funktionelle Qualität der Materialien erforderlich.

### 5.1.2 Zielsetzung

Der Schwerpunkt dieses Teilprojekts lag auf der Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen wie etwa Reaktions-Temperatur, Reaktions-Zeit und Konzentration des metallorganischen Reagens auf die strukturelle Integrität und die organische Funktionalität der entwickelten porösen Materialien.

## 5.2 Experimenteller Teil

250mg MCM-41 werden für 16 Stunden am Ölpumpenvakuum bei 150°C getrocknet. Der abgekühlte Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre in 5ml n-Hexan (Butylgruppen) beziehungsweise 5ml THF (Allylgruppen) suspendiert und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die jeweilige Suspension wird, sofern nötig, auf die entsprechende Temperatur gekühlt beziehungsweise erwärmt (vgl. Tab. 5.1-5.3). Zu dieser Suspension wird tropfenweise bei der entsprechenden Temperatur zwischen 1.25mmol und 5mmol der metallorganischen Komponente (AllylMgBr, n-BuLi) zugegeben und bei dieser Temperatur für die jeweils angegebene Zeit gerührt (vgl. Tab. 5.1-5.3). Der jeweilige Feststoff wird mit Methanol und Wasser hydrolysiert, filtriert, mit je 100ml Wasser und Ethanol gewaschen und über Nacht bei 60°C an Luft getrocknet. Die Reinigung des farblosen Feststoffes erfolgt durch Soxhletextraktion mit Methylenchlorid.

## 5.3 Diskussion der Ergebnisse

Um mehr über die neue Reaktion zu erfahren und um die Reaktionsbedingungen zu optimieren, wurden Untersuchungen der Reaktionsabhängigkeit bezüglich der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und der Konzentration der metallorganischen Spezies durchgeführt. Ziel war eine möglichst effiziente Reaktionsführung, die sowohl gemessen an der Ausbeute als auch hinsichtlich der Reaktionsbedingungen die klassischen Methoden übertrifft.

### 5.3.1 Optimierung der Reaktionszeit

Hierzu wurde als erstes untersucht, inwiefern die Reaktionszeit Einfluss auf die Struktur und die Beladung der Silica-Oberfläche nimmt. Der Parameter-Raum definiert sich bei dieser Versuchsreihe über die Konzentration an eingesetztem Alkylierungsmittel, der Reaktionstemperatur, der Lösemittelmenge und der Art des Lösemittels und der Reaktionszeit. Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich wird, werden alle Parameter mit Ausnahme der Reaktionszeit konstant gehalten. Die einzige Variation wurde für die Reaktionszeit durchgeführt. Sie wurde in sechs Schritten im Bereich zwischen zwei Stunden und 24 Stunden variiert. Diese Bedingungen werden sowohl für die Butyl- als auch die Allyl-Modifizierungen angewandt.

Tab. 5.1 Reaktionsbedingungen bei variierender Reaktionszeit

Eintrag	Alkylierungsmittel [Typ / mmol] <sup>a</sup>	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Lösemittel [Typ / mL]	Produkt
1	n-BuLi / 5	25	2	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>8</u></b>
2	n-BuLi / 5	25	4	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>6</u></b>
3	n-BuLi / 5	25	6	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>9</u></b>
4	n-BuLi / 5	25	8	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>10</u></b>
5	n-BuLi / 5	25	16	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>11</u></b>
6	n-BuLi / 5	25	24	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>12</u></b>
7	AllylMgBr / 5	25	2	THF / 20	ALY.MCM <b><u>13</u></b>
8	AllylMgBr / 5	25	4	THF / 20	ALY.MCM <b><u>7</u></b>
9	AllylMgBr / 5	25	6	THF / 20	ALY.MCM <b><u>14</u></b>
10	AllylMgBr / 5	25	8	THF / 20	ALY.MCM <b><u>15</u></b>
11	AllylMgBr / 5	25	16	THF / 20	ALY.MCM <b><u>16</u></b>
12	AllylMgBr / 5	25	24	THF / 20	ALY.MCM <b><u>17</u></b>

<sup>a</sup>Stoffmengenangaben beziehen sich auf eingesetztes Alkylierungsmittel pro Gramm MCM-41

Die Trends der Versuchsreihen werden aus den Daten der TGA-/DSC-Messungen und der Stickstoff-Sorptionsanalysen ermittelt. Aus den TGA-Daten erhält man den Grad der Modifizierung in Millimol organischer Komponente pro Gramm modifiziertes mesoporöses MCM-41. Aus den Sorptionsdaten wurde die Abnahme der spezifischen Oberfläche nach Brunauer (BET-Oberfläche)<sup>12</sup> ermittelt. Qualitative Aussagen über die erhaltenen Strukturen konnten für alle Versuchsreihen mittels Pulverdifraktometrie beziehungsweise TEM-Aufnahmen gewonnen werden. In den

Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die aus der Variation der Reaktionszeit für die Alkylierung mit AllylMgBr oder n-BuLi resultierenden Veränderungen bezüglich spezifischer Oberfläche und Beladung der Silica-Oberfläche ersichtlich. Beide weisen einen klaren Trend zur geringeren spezifischen Oberfläche gekoppelt mit einer höheren Beladung mit Zunahme der Reaktionszeit auf. Dies gilt sowohl für die Grignard- als auch die n-Butyllithiumverbindung. Die zunehmende Beladung und die daraus resultierende Verringerung der Oberfläche bei intakter Struktur lassen sich qualitativ mittels Pulverdiffraktometrie nachweisen. In Abbildung 5.3 sieht man klar einen Verlust an Kontrast im Pulverdiffraktogramm.

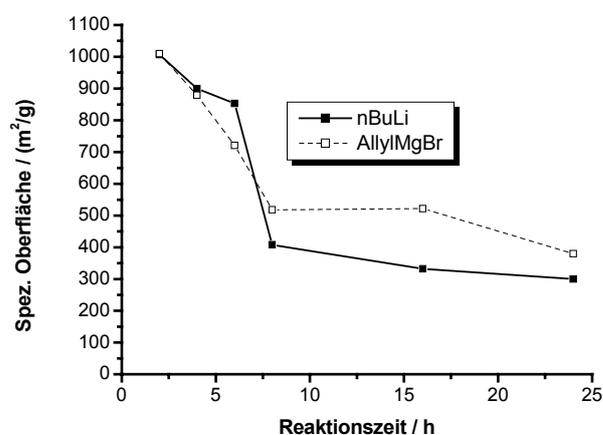


Abb. 5.1 Änderung der spezifischen Oberfläche mit der Reaktionszeit

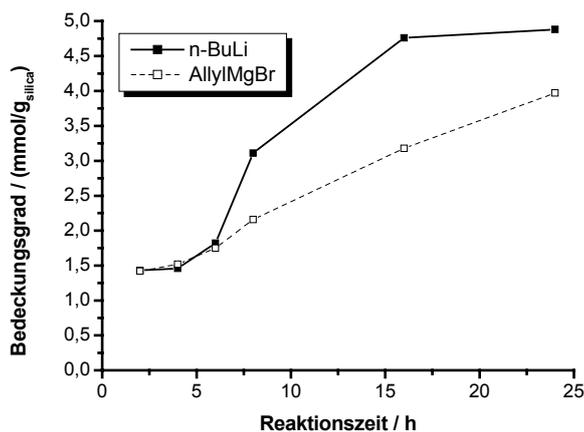


Abb. 5.2 Änderung des Bedeckungsgrades mit der Reaktionszeit

Dies beruht auf der zunehmenden Bedeckung der Porenwände, die so zu einem Kontrastverlust zwischen Pore und Porenwand führt. Wie man an der Vergrößerung in Abbildung 5.3 erkennen kann, ist der 100-Reflex nach 24 Stunden Reaktionszeit

noch vorhanden, jedoch von sehr geringer Intensität. Dass dieser Intensitätsverlust nicht an einen Verlust an struktureller Integrität des mesoporösen Hybridmaterials gekoppelt ist, zeigt sich in einem Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen des reinen Wirtsmaterials MCM-41 mit einem Material, dass nach vier Stunden Reaktionszeit isoliert wurde. Hier sieht man deutlich den Erhalt der mesoporösen Struktur. Die strukturelle Integrität nimmt jedoch mit zunehmender Reaktionszeit ab. Da in Bezug auf die Reaktionszeit offensichtlich ein gewisser Spielraum zur Verfügung steht, wird als Reaktionsdauer für weitere Untersuchungen eine Zeit von vier Stunden gewählt. Die Auswahl orientiert sich hierbei primär an einer hohen Oberfläche, einem der Hauptkriterien für katalytische, sensorische oder chromatographische Anwendungen. Die Beladung wurde dabei aber nicht außer Acht gelassen, sie ist mit  $1.31\text{mmol g}^{-1}$  für BU.MCM **6** beziehungsweise  $1.25\text{mmol g}^{-1}$  für ALY.MCM **7** immer noch weit mehr als akzeptabel.

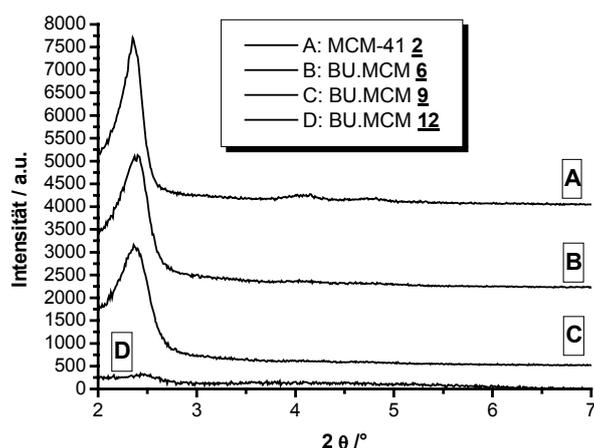


Abb. 5.3 Intensitätsänderung des 100-Reflexes von BU.MCM mit der Reaktionszeit, BU.MCM **6** (4h), BU.MCM **9** (6h), BU.MCM **12** (24h)

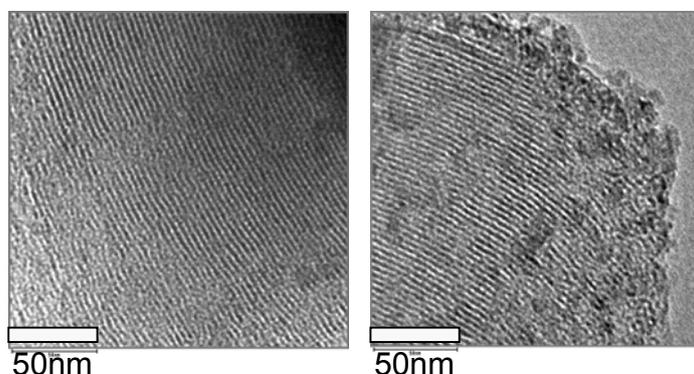


Abb. 5.4 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Wirtsmaterials MCM-41 **2** (links) und des modifizierten Materials BU.MCM **6** (rechts) nach vier Stunden Reaktionszeit

### 5.3.2 Optimierung der Reaktionstemperatur

Der zweite zu variierende Parameter war die Reaktionstemperatur. Im Vergleich zur Methode des „Post-synthesis-grafting“ brächte eine Senkung der Reaktionstemperatur nicht nur ökonomische Vorteile durch Einsparung von Kühlwasser und Heizquelle – auch der apparative Aufwand wäre durch Wegfall der Rückflussapparatur deutlich geringer. Ferner ließen sich auch temperaturempfindliche Verbindungen wie etwa Azide besser handhaben. Um diesen Punkt näher zu untersuchen, wurden die Reaktionsparameter Reaktionszeit, Konzentration des Alkylierungsmittels und Art und Menge des Lösemittels konstant gehalten. Die Reaktion wird bei fünf Temperaturen zwischen  $-78^{\circ}\text{C}$  auf  $+68^{\circ}\text{C}$  (Siedetemperatur von THF) durchgeführt. Die exakten Parameter sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tab. 5.2 Reaktionsbedingungen bei Variation der Reaktionstemperatur

Eintrag	Alkylierungsmittel [Typ / mmol] <sup>a</sup>	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Lösemittel [Typ / mL] <sup>b</sup>	Produkt
1	n-BuLi / 5	-78	4	Hexan / 20	Bu.MCM <b><u>18</u></b>
2	n-BuLi / 5	-20	4	Hexan / 20	Bu.MCM <b><u>19</u></b>
3	n-BuLi / 5	25	4	Hexan / 20	Bu.MCM <b><u>6</u></b>
4	n-BuLi / 5	68	4	Hexan / 20	Bu.MCM <b><u>20</u></b>
5	AllylMgBr / 5	-78	4	THF / 20	Aly.MCM <b><u>21</u></b>
6	AllylMgBr / 5	-20	4	THF / 20	Aly.MCM <b><u>22</u></b>
7	AllylMgBr / 5	25	4	THF / 20	Aly.MCM <b><u>7</u></b>
8	AllylMgBr / 5	68	4	THF / 20	Aly.MCM <b><u>23</u></b>

<sup>a</sup>Stoffmengenangaben beziehen sich auf eingesetztes Alkylierungsmittel pro Gramm MCM-41;

<sup>b</sup>Volumenangaben beziehen sich auf je 1.00g MCM-41

Die daraus resultierende Veränderungen hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und organischen Beladung der Oberfläche sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt. Die Reaktivität der metallorganischen Verbindungen ist so hoch, dass selbst bei sehr tiefen Reaktionstemperaturen ein Umsatz stattfindet. Der Trend der beiden Abbildungen zeigt jedoch klar, dass mit zunehmender Temperatur auch der Umsatz bis zu einer Beladung von  $4.2\text{mmol g}^{-1}$  ansteigt. Unter Rückflussbedingungen sinkt die spezifische Oberfläche aber so stark ab ( $331\text{m}^2\text{g}^{-1}$  für BU.MCM **20**), dass diese Reaktionstemperatur nicht als optimal angesehen werden kann.

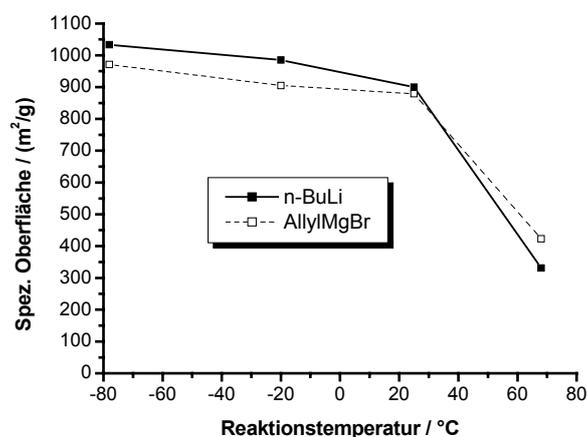


Abb. 5.5 Änderung der spezifischen Oberfläche mit der Reaktionstemperatur

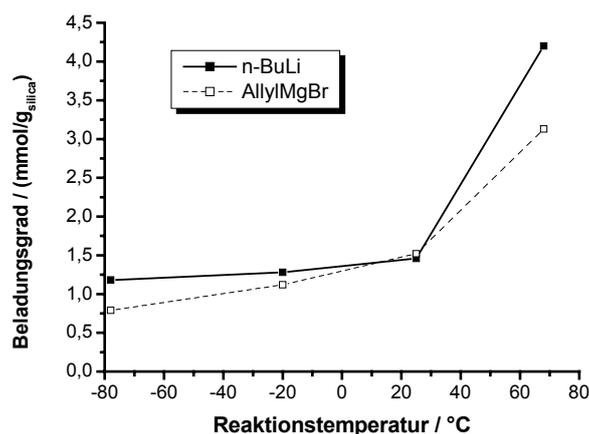


Abb. 5.6 Änderung des Bedeckungsgrades mit der Reaktionstemperatur

Vergleicht man die Reaktionen bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+25^{\circ}\text{C}$ , so zeigt sich ein nur marginaler Unterschied bezüglich spezifischer Oberfläche ( $\Delta_{\text{max}}=110\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) und Oberflächenbeladung ( $\Delta_{\text{max}}=0.58\text{mmol/g}$ ). Da die Tieftemperatur-Reaktionen zum Beispiel Trockeneis-Aceton Gemische als Kühlmittel erfordern, ist es aus ökonomischer Sicht naheliegend, die Reaktion bei Raumtemperatur durchzuführen. Einen weiteren Hinweis auf eine optimale Reaktionsführung liefert das Festkörper-NMR. In den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektren wird deutlich, dass die Bildung von Si-C Bindungen mit Steigerung der Temperatur zunimmt. Dies lässt sich am besten an den Spektren erkennen, die von Proben aufgezeichnet wurden, welche mittels n-BuLi modifiziert wurden. Bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  werden ausschließlich T<sup>3</sup>-

Spezies gebildet, dies jedoch in einem zu geringen Verhältnis zu den Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gerüstatomen, als dass man von einer effizienten Modifizierung sprechen kann. Steigert man die Temperatur auf -20°C, so zeigt sich eine Zunahme des Verhältnisses von T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Spezies zu den Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gerüstspezies. Weiterhin tritt ein kleiner Anteil an D<sup>2</sup>-Spezies (-20ppm) auf. Diese doppelt alkylierten Siliziumatome könnten sich für Anwendungen im katalytischen Bereich als nachteilig erweisen, da sie räumlich zu eng stehende reaktive Zentren zur Verfügung stellen.

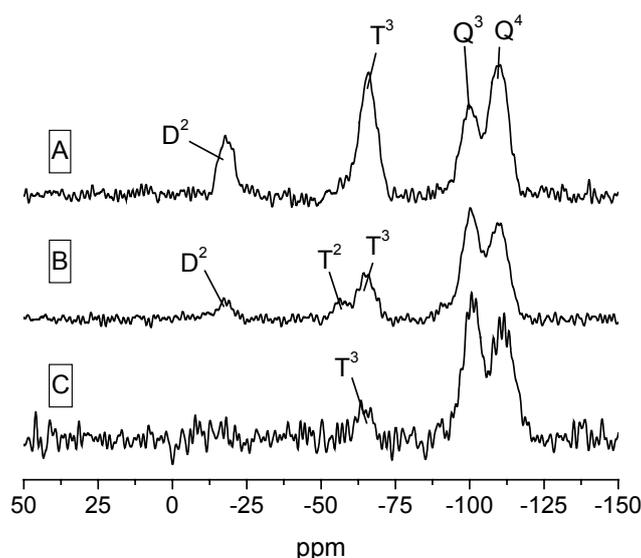


Abb. 5.7 Änderung der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren der Verbindung BU.MCM bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (C: -78°C, B: -20°C, A: +68°C)

Die Intensität des Peaks für die D<sup>2</sup>-Spezies nimmt unter Rückflussbedingungen stark zu. Da auch das Signal für die T<sup>3</sup>-Spezies stark anwächst, wäre diese Synthesebedingung durchaus für Proben geeignet, bei denen es ausschließlich auf eine dichte organische Beschichtung ankommt. Dabei müsste man jedoch in Kauf nehmen, dass die Integrität der mesoporösen Struktur unter Rückflussbedingungen deutlich abnimmt. Dies lässt sich zum einen an den Daten der Sorptionsanalyse und zum anderen an Pulverdiffraktogrammen der Proben Bu.MCM **6** (bei Raumtemperatur synthetisiert) und BU.MCM **20** (bei +68°C synthetisiert) ablesen. Man erkennt im Vergleich zwischen den organisch modifizierten Materialien BU.MCM **6** und BU.MCM **20** deutlich, dass die Intensität des 100-Reflexes abnimmt. Ferner lassen sich der 110- und der 200-Reflex in BU.MCM **20** nicht mehr indizieren (vgl. Abb. 5.8).

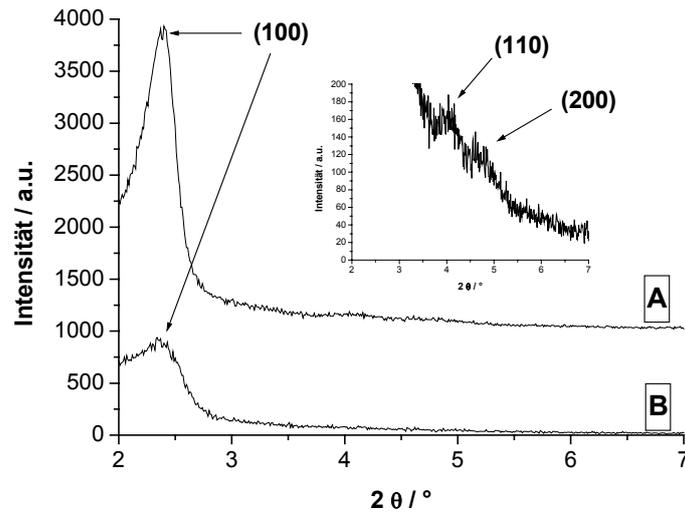


Abb. 5.8 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen BU.MCM 6 (A) und BU.MCM 20 (B) (Insert: Vergrößerung des Bereichs zwischen  $2^\circ$  und  $7^\circ$   $2\theta$  von Diffraktogramm A)

Dies spricht für eine Abnahme der Strukturintegrität des Gitters. Bestätigen lässt sich diese These durch Auswertung der Sorptionsdaten. Abgesehen von der deutlich reduzierten spezifischen Oberfläche und dem reduzierten Porenvolumen weist die Probe BU.MCM 20 im Vergleich zu BU.MCM 6 eine stark verbreiterte Porenradienverteilung auf. Da die wohl definierte Porenradienverteilung aber ein Charakteristikum der mesoporösen Materialien wie MCM-41 darstellt, kann man davon ausgehen, dass die Einheitlichkeit der Struktur unter Rückflussbedingungen teilweise gestört wurde.

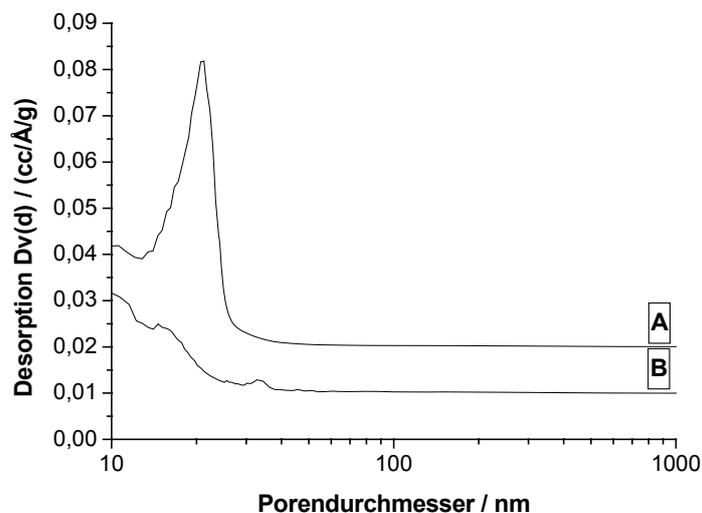


Abb. 5.9 Porenradienverteilung der Proben BU.MCM 6 (A) und BU.MCM 20 (B)

### 5.3.3 Optimierung der eingesetzten Konzentration an Alkylierungsmittel

Hiermit sind bereits zwei Parameter für die zukünftigen Versuche festgelegt. Der letzte noch ausstehende Parameter ist die Konzentration des Alkylierungsmittels. Da im weiteren Verlauf der Arbeiten auch funktionelle Moleküle eingeführt werden sollten, die unter Verwendung von n-Butyllithium beziehungsweise Grignardkomponenten metalliert werden mussten, war es nötig, die minimal erforderliche Menge an Alkylierungsmittel zu bestimmen. Hierzu wurden Konzentrationen zwischen 2.5mmol/g und 20mmol/g Alkylierungsmittel pro Gramm MCM-41 gewählt.

Tab. 5.3 Reaktionsbedingungen bei variierender Konzentration an Alkylierungsmittel

Eintrag	Alkylierungsmittel [Typ / mmol] <sup>a</sup>	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Lösemittel [Typ / mL] <sup>b</sup>	Produkt
1	n-BuLi / 2.5	25	4	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>24</u></b>
2	n-BuLi / 5	25	4	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>6</u></b>
3	n-BuLi / 10	25	4	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>25</u></b>
3	n-BuLi / 15	25	4	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>26</u></b>
4	n-BuLi / 20	25	4	Hexan / 20	BU.MCM <b><u>27</u></b>
5	AllylMgBr / 2.5	25	4	THF / 20	ALY.MCM <b><u>28</u></b>
6	AllylMgBr / 5	25	4	THF / 20	ALY.MCM <b><u>7</u></b>
	AllylMgBr / 10	25	4	THF / 20	ALY.MCM <b><u>29</u></b>
7	AllylMgBr / 15	25	4	THF / 20	ALY.MCM <b><u>30</u></b>
8	AllylMgBr / 20	25	4	THF / 20	ALY.MCM <b><u>31</u></b>

<sup>a</sup>Stoffmengenangaben beziehen sich auf eingesetztes Alkylierungsmittel pro Gramm MCM-41;

<sup>b</sup>Volumenangaben beziehen sich auf je 1.00g MCM-41

Wiederum lassen sich klare Trends in Zunahme der Beladung und Abnahme der spezifischen Oberfläche bei Zunahme der Konzentration an Alkylierungsmittel erkennen. Dass die Struktur dabei erhalten bleibt, zeigt eine Gegenüberstellung von Beladung der Porenoberfläche und die Physisorptionsdaten der synthetisierten Verbindungen (Abb. 5.10.). Sämtliche Isothermen weisen noch die typische Form einer Typ-IV Isotherme auf, die für mesoporöse Materialien wie MCM-41 charakteristisch ist.

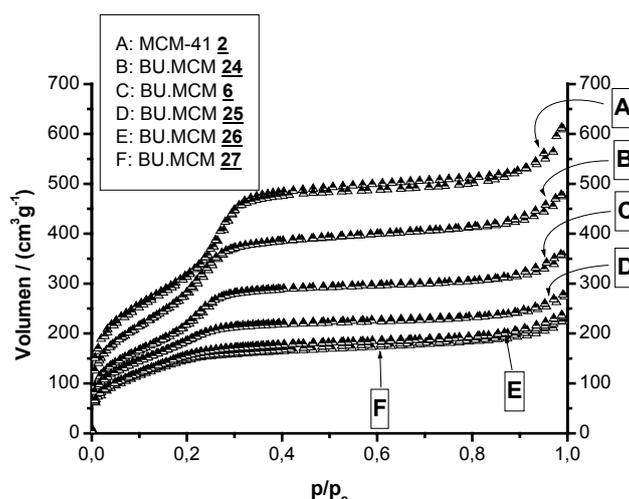


Abb. 5.10 Änderung der Isothermen der modifizierten Materialien mit Zunahme der Konzentration an Alkylierungsmittel

Man erkennt klar die Abnahme des Porenvolumens mit Zunahme der Beladung. Ferner zeigt sich bei höherer Beladung, dass die Bereiche der Porenfüllung zu kleineren  $p/p_0$ -Werten verschoben werden. Diese Verschiebung stammt von einer Verringerung der Porenradien durch die zunehmenden Modifizierung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.11 dargestellten Werten für die Beladung der Oberflächen.

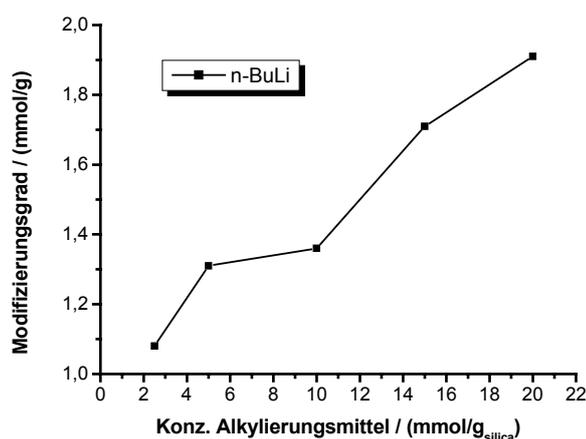


Abb. 5.11 Änderung der Oberflächenbedeckung mit der Zunahme an Alkylierungsmittel

Obwohl diese Beladung durch den Einsatz von 20mmol Alkylierungsmittel pro Gramm MCM-41 fast bis auf 2mmol organische Gruppen pro Gramm modifiziertes Silica gesteigert werden kann, wird eine Konzentration von 5mmol metallorganischer Komponente pro Gramm MCM-41 als Standardkonzentration definiert. Dies geschieht unter zwei Gesichtspunkten. Der erste Gesichtspunkt ist die aus

ökonomischer Sicht zu bevorzugende geringere Menge an organometallischer Komponente. Der zweite Gesichtspunkt ist die starke Reduzierung der spezifischen Oberfläche auf Werte unter  $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Bei solch geringen Oberflächen geht einer der großen Vorteile der mesoporösen Materialien – die hohe spezifische Oberfläche von über  $1200\text{m}^2\text{g}^{-1}$  - verloren. Hinzu kommt, dass die Fernordnung der mesoporösen Struktur mit zunehmender Konzentration an Alkylierungsmittel abnimmt. Dies zeigt sich in den Daten der Pulverdiffraktogramme und den Sorptionsanalysen. Die Reflexe weisen mit zunehmender Konzentration eine abnehmende Intensität auf, was auf eine Verringerung der Ordnung in der Silicamatrix schließen lässt. Dies wird durch eine Analyse der Porendurchmesser bestätigt. Die Verteilung der Porendurchmesser wird bei hohen Konzentrationen an Alkylierungsmittel immer größer und verliert an Eindeutigkeit.

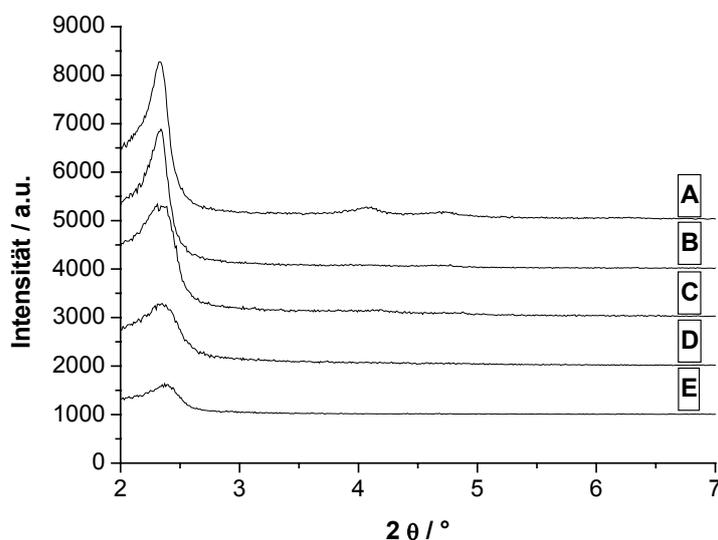


Abb. 5.12 Pulverdiffraktogramme der Verbindung BU.MCM in Abhängigkeit von der Konzentration an Alkylierungsmittel. (A: BU.MCM 24, B: BU.MCM 6, C: BU.MCM 25, D: BU.MCM 26, E: BU.MCM 27)

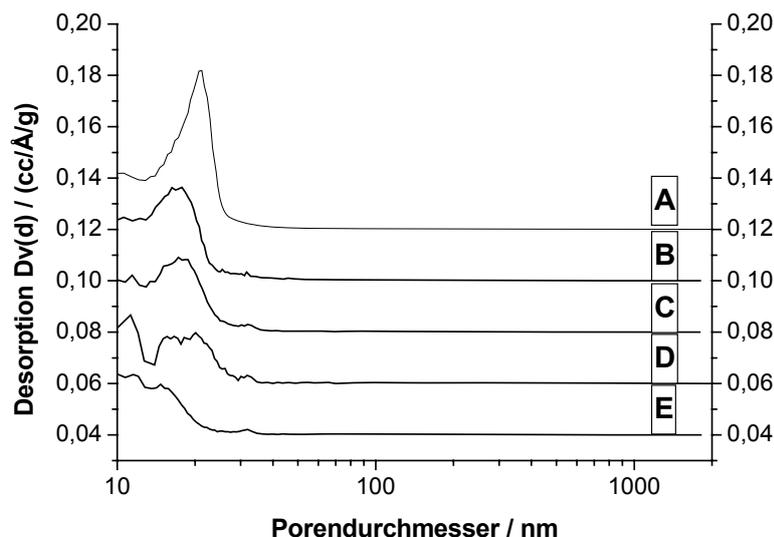


Abb. 5.13 Porendurchmesser der Verbindungen BU.MCM in Abhängigkeit von der Konzentration an Alkylierungsmittel. (A: BU.MCM 24, B: BU.MCM 6, C: BU.MCM 25, D: BU.MCM 26, E: BU.MCM 27)

#### 5.4 Zusammenfassung

Betrachtet man die aus den Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse, so zeigt sich klar, dass es gelang, eine sehr universelle Reaktion zu entwickeln. Die Reaktion läuft in einem breiten Temperatur-Intervall ab. Selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ist noch ein adäquater Umsatz zu beobachten. Dies bietet einen enormen Vorteil, da es eine Reihe von funktionellen organischen Gruppen gibt, die bei Raumtemperatur Nebenreaktionen eingehen würden. Bei den tiefen Temperaturen sind diese Gruppen jedoch gegen metallorganische Reagenzien inert. Folglich steht so die gesamte Bandbreite an funktionellen Gruppen für die Verankerung in MCM-41 und verwandten mesoporösen Silicaten zur Verfügung. Benötigt man hingegen ein äußerst hydrophobes mesoporöses Material, so kann man durch Anhebung der Reaktionstemperatur leicht eine sehr hohe Bedeckung der Porenoberfläche erreichen. Die Reaktionszeit für die Modifizierungen liegt mit vier Stunden deutlich unter den Reaktionszeiten für die Methode des „Post-synthesis-graftings“ und bietet so eine echte zeitliche Alternative zur Cokondensation. Da auch durch die Konzentration an Alkylierungsreagens die Modifizierung der Oberfläche kontrolliert werden kann, wird hieraus ein ökonomischer Vorteil beim möglichen Einsatz teurer Reagenzien geschaffen.

## 5.5 Literatur

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. 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
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710
- [3] B. Lebeau, J. Patarin, C. Sanchez, *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.*, **2004**, *6(2)*, 298
- [4] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin, *Adv. Mater.*, **2000**, *12(19)*, 1403
- [5] C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346(11)*, 1316
- [6] K. Y. Ho, G. McKay, K. L. Yeung, *Langmuir*, **2003**, *19(7)*, 3019
- [7] D. Li, W. Zhao, X. Sun, J. Zhang, M. Anpo, J. Zhao, *Dyes Pigm.*, **2005**, *68(1)*, 33
- [8] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornes, H. Garcia, *J. Catal.*, **2005**, *231(1)*, 48
- [9] S. R. Hall, S. A. Davis, S. Mann, *Langmuir*, **2000**, *6(3)*, 1454
- [10] S. Angloher, T. Bein, *Tagungsband Jahrestreffen der GDCh*, München, **2003**
- [11] S. Angloher, T. Bein, *Tagungsband 16.DZT*, Dresden, **2004**
- [12] P. Brunbauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309

## 6 Sterischer Einfluss der organischen Modifizierung in MCM-41

6	Sterischer Einfluss der organischen Modifizierung in MCM-41 .....	107
6.1	Einleitung .....	107
6.1.1	Einführung in die Thematik .....	107
6.1.2	Zielsetzung .....	108
6.2	Experimenteller Teil.....	108
6.2.1	Vorschrift zur Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagentien .....	108
6.2.2	Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Komponente .....	108
6.3	Diskussion der Ergebnisse.....	110
6.3.1	Einfluss der Modifizierung mit n-Alkanen auf die Porosität ..... von MCM-41 .....	110
6.3.2	Einfluss sterisch gehinderter Moleküle auf die Porosität von..... modifiziertem MCM-41.....	114
6.3.3	Charakterisierung benzoider Systeme in den Poren von MCM-41 .....	116
6.4	Zusammenfassung.....	117
6.5	Literatur .....	118

### 6.1 Einleitung

#### 6.1.1 Einführung in die Thematik

Mesoporöse Silicate bieten sich in Analogie zu den Zeolithen als Molekularsiebe an<sup>1,2</sup>. Bei Zeolithen erfolgt die Trennung durch Größen- und Gestaltselektivität<sup>3</sup>. Klassisches Beispiel hierfür ist die Isomerisierung von m-Xylol zu p-Xylol. Die Größe und die Acidität<sup>4</sup> der Kanäle von ZSM-5 sorgt auf Grund der längeren Diffusionszeiten von m-Xylol für eine Abtrennung der sperrigeren meta-Komponente von der para-Komponente<sup>5</sup>. Eine Unterscheidung derart kleiner Moleküle ist mit mesoporösen Materialien, deren Porendurchmesser zwischen 2nm und 50nm liegt, nicht möglich<sup>6</sup>. Um eine Selektivität zu erreichen, wäre es interessant, bestehende Systeme wie MCM-41<sup>7</sup> mit einem Porendurchmesser von 2.5nm nachträglich modifizieren zu können und so den Erfordernissen anzupassen. Auch im Hinblick auf katalytische beziehungsweise sensorische Anwendungen wäre es von Interesse,

gezielten Einfluss auf die Oberfläche an den Innenseiten der Poren zu erreichen. Dies basiert einerseits auf der Verbesserung der hydrothermalen Stabilität<sup>8</sup> und andererseits auf einer Homogenisierung der Oberfläche. Eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen würde die Auswertung sensorischer Daten unnötig erschweren beziehungsweise die Entstehung von Nebenprodukten in der Katalyse fördern.

### **6.1.2 Zielsetzung**

Im Rahmen dieses Projekts soll untersucht werden, inwiefern es möglich ist, die Silicaoberfläche durch gezielte organische Modifizierung zu bedecken. Ferner zielen die Experimente darauf ab, ob sich die Porendurchmesser von MCM-41 durch die Verankerung von n-Alkylketten definiert variieren lassen. Der Einfluss auf den Bedeckungsgrad pro Quadratnanometer soll anhand der verankerten Alkane und durch die Modifizierung mit sterisch gehinderten Molekülen, wie etwa tert-Butyl-Gruppen, iso-Propyl-Gruppen oder Anthracen-Resten untersucht werden.

## **6.2 Experimenteller Teil**

### **6.2.1 Vorschrift zur Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagentien**

250mg MCM-41 werden am Ölpumpenvakuum bei 150°C für 15 Stunden getrocknet. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Feststoff wird unter einer Stickstoffatmosphäre in 5ml wasserfreiem THF suspendiert und mit 1.25mmol metallorganischer Komponente im entsprechenden Lösemittel versetzt (vgl. Tab. 6.1). Die jeweilige Suspension wird für vier Stunden bei Raumtemperatur unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt, anschließend mit Ethanol hydrolysiert, filtriert und der Filtrerrückstand mit je 100ml Wasser und 100ml Methanol gewaschen. Der über Nacht an Luft bei 60°C getrocknete Feststoff wird mittels Soxhletextraktion mit Methylenchlorid gereinigt.

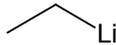
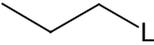
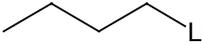
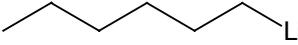
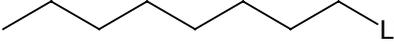
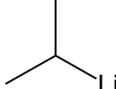
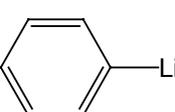
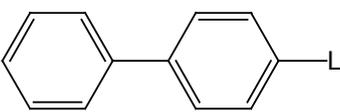
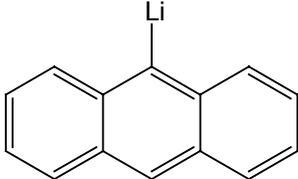
### **6.2.2 Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Komponente**

Bis auf das Anthracen- und das Biphenylderivat sind alle metallorganischen Verbindungen kommerziell erhältlich und werden in der entsprechenden

Konzentration eingesetzt. Die Anthracen- und Biphenyl-Lithium-Verbindungen werden durch Metall-Halogen austausch<sup>9</sup> hergestellt.

1.25mmol (319.9mg) 1-Bromantracen beziehungsweise 1.25mmol (289.9mg) 1-Brombiphenyl werden unter Stickstoffatmosphäre in 2ml wasserfreiem THF unter Rühren gelöst. Die klaren Lösungen werden im Aceton-Trockeneisbad auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Zu beiden Lösungen werden 1.25mmol (0.5ml) n-Butyllithium in Hexan getropft. Die resultierenden Lösungen werden für 15 Minuten bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend direkt für die Modifizierung von MCM-41 eingesetzt.

Tab. 6.1 Eingesetzte metallorganische Verbindungen und resultierende Produkte

Eintrag	Metallorganische Komponente	Produkt
1	$\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$	ME.MCM <b><u>32</u></b>
2		ET.MCM <b><u>33</u></b>
3		PRO.MCM <b><u>34</u></b>
4		BU.MCM <b><u>6</u></b>
5		HEX.MCM <b><u>35</u></b>
6		OCT.MCM <b><u>36</u></b>
7		I PRO.MCM <b><u>37</u></b>
8		TBU.MCM <b><u>38</u></b>
9		PH.MCM <b><u>39</u></b>
10		BIP.MCM <b><u>40</u></b>
11		ANT.MCM <b><u>41</u></b>

### 6.3 Diskussion der Ergebnisse

#### 6.3.1 Einfluss der Modifizierung mit n-Alkanen auf die Porosität von MCM-41

Für die Anordnung von n-Alkyketten auf diversen Oberflächen wurden zahlreiche Arbeiten zu sogenannten „Self-assembly-Reaktionen“ publiziert<sup>10,11</sup>. Üblicherweise bilden die Alkane Schichten aus wohl geordneten Systemen von sich aneinander reihenden Molekülen. Als ein typisches Beispiel lässt sich die Beschichtung von Goldoberflächen mit Thioalkanen anführen<sup>12</sup>.

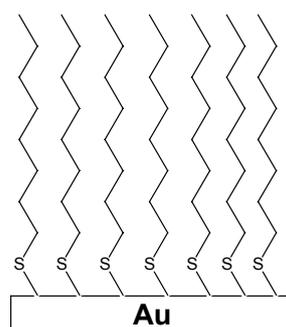


Abb. 6.1 Monolayer von Thioalkanen auf einer Goldoberfläche

Abgesehen davon, dass die Modifizierung von MCM-41 mit metallorganischen Reagenzien nicht als „Self-assembly-Prozess“ angesehen werden kann, da die Bildung einer Silizium-Kohlenstoffbindung nicht reversibel ist, wäre eine solche Anordnung der Alkylketten auch in diesem Fall denkbar. Diese Vermutung ist nicht zuletzt deshalb wahrscheinlich, da parallel angeordnete C-H-Ketten durch van-der-Waals Wechselwirkungen stabilisiert würden<sup>13</sup>. Kombiniert man jedoch die Daten der modifizierten mesoporösen Materialien aus den TGA-/DSC-Messungen mit den Stickstoff-Sorptionsmessungen, so ergibt sich ein anderes Bild (Isothermen und TGA-Messungen siehe auch Anhang 14.1-14.3).

Tab. 6.2 Sorptions- und TGA-Daten der Alkyl-modifizierten Festkörper

Eintrag	Bezeichnung	Porendurchmesser [nm]	Org. Modifizierung [mol/nm <sup>2</sup> ]
1	ME.MCM <b>32</b>	2.21	2.59
2	ET.MCM <b>33</b>	2.11	1.90
3	PRO.MCM <b>34</b>	2.00	1.66
4	BU.MCM <b>6</b>	1.81	0.87
5	HEX.MCM <b>35</b>	1.70	0.50
6	OCT.MCM <b>36</b>	1.50	0.48

Wie man Abbildung 6.2 entnehmen kann, weicht die tatsächliche Verringerung des Porendurchmessers deutlich von den simulierten Radien für voll gestreckte Alkane ab. Die Abnahme der Porendurchmesser in den modifizierten Materialien fällt weit geringer aus, als man erwarten würde.

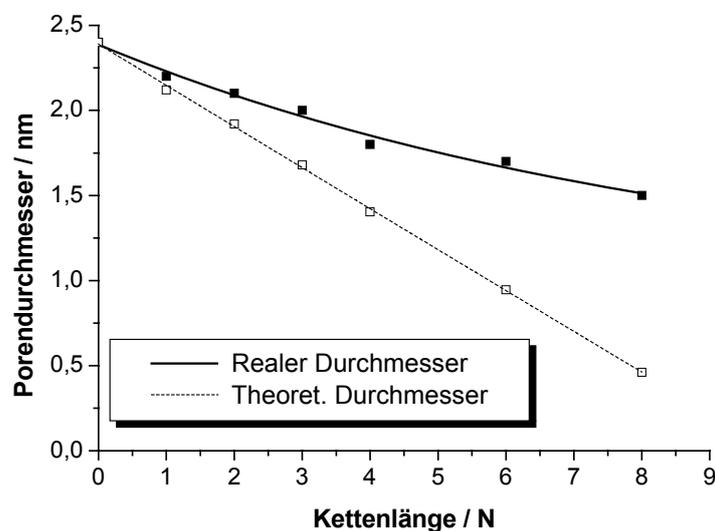


Abb. 6.2 Simulierter und gemessener Porendurchmesser der mit Alkylketten modifizierten Materialien

Möglicherweise findet man die Ursache für dieses Verhalten im Gebiet der organischen Polymerchemie. Es ist seit langem bekannt, dass aliphatische Oligo- und Polymere wie zum Beispiel Polyethylen dazu tendieren, sogenannte statistische Knäuel zu bilden<sup>14</sup>. Da jeder Kohlenstoff der Alkylkette  $sp^3$ -hybridisiert ist, ist er in der Lage jede der möglichen Konformationen anzunehmen. Diese Konformationen lassen sich am besten in der Newman-Projektion darstellen<sup>15</sup>.

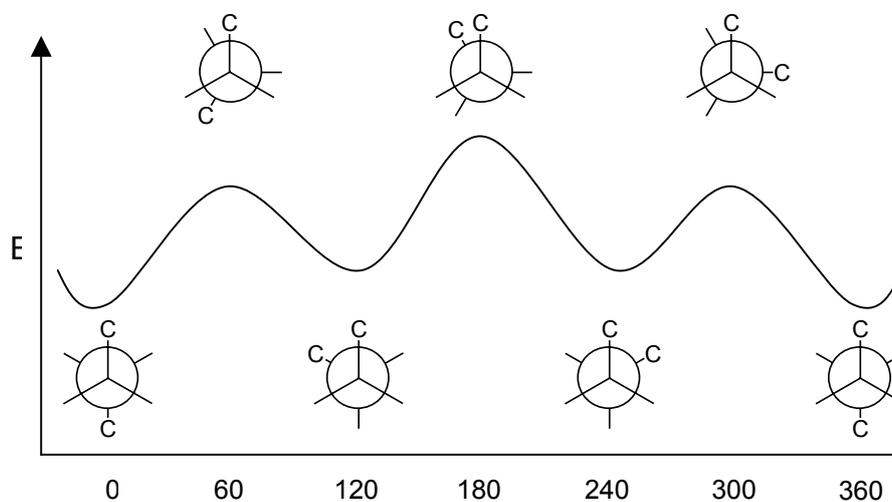


Abb. 6.3 Newman-Projektion und zugehöriges Energieprofil einer Kohlenwasserstoff-Kette

Hierbei treten bei jedem Kohlenstoff der Alkylkette jeweils drei Konformationen auf, die zu verschiedenen Energiezuständen gehören. Vom energetischen Standpunkt aus gesehen würde man die Konformation mit der niedrigsten Gesamtenergie erwarten. Dies entspräche einem maximal gestreckten Molekül mit sämtlichen C-C Bindungen in anti-Konformation. Dies widerspricht aber der gemessenen Verringerung des Porendurchmessers. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im Beitrag der Entropie. Die Entropie kann man als Maß für die Unordnung sehen<sup>16</sup>. Durch die Entropie wird ein statistisches Mittel für jede Konformation bevorzugt. Dies führt dazu, dass sich sogenannte statistische Knäuel bilden.

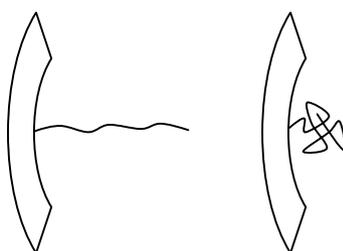


Abb. 6.4 Schematische Darstellung einer gestreckten Alkylkette im Vergleich zu einem statistischen Knäuel

Da dieser Effekt mit der Kettenlänge zunehmen sollte, ist es nicht weiter verwunderlich, dass die gemessene Abweichung von der Simulation mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Ein Problem, das dieses Verhalten mit sich bringt, liegt in dem wachsenden Durchmesser des Knäuels mit wachsender Kettenlänge des verankerten Moleküls. Der steigende Durchmesser führt dazu, dass freie Silizium-Oberflächenatome vor dem Angriff durch weitere organometallische Reagenzien abgeschirmt werden. Dadurch sinkt der Bedeckungsgrad mit zunehmender Kettenlänge der Ankergruppe. Aus Abbildung 6.5 wird diese Tendenz ersichtlich. Aus den gewonnenen BET- und TGA-Daten ließ sich so ein Rückschluss über die Beschaffenheit der Texturen in den Poren von MCM-41 ziehen. Sowohl der Bedeckungsgrad als auch die Porenradien konnten durch die Variation der Kettenlänge der in den Poren verankerten Alkylmoleküle kontrolliert werden. Allerdings gilt es zu beachten, dass sich, falls die modifizierten Festkörper als Suspensionen in organischen Lösemitteln eingesetzt werden, die statistischen Knäule durch Wechselwirkung mit den Lösemittelmolekülen möglicherweise wieder entfalten können<sup>17</sup>.

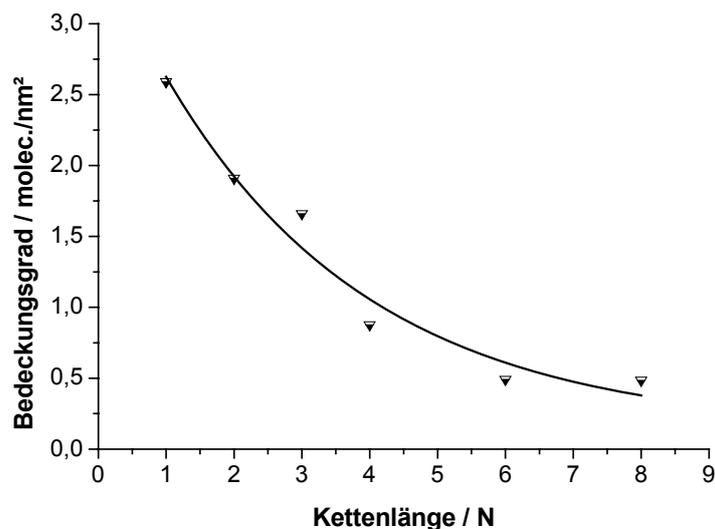


Abb. 6.5 Bedeckungsgrad der Oberfläche relativ zur Länge der verankerten Alkylkette

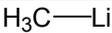
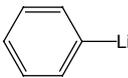
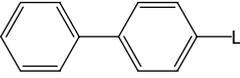
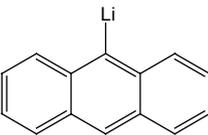
Möglicherweise lässt sich die Abweichung der gemessenen von der simulierten Verringerung des Porendurchmessers auch auf einen anderen Effekt zurückführen. Das Modell beruht auf dem bereits zu Beginn dieses Kapitels angesprochenen Prinzip zur Bildung von „SAM's“ (Self assembly monolayer)<sup>11</sup>. Wie bereits im Text erwähnt, werden die nahezu parallelen Anordnungen der Ketten durch van-der-Waals-Kräfte stabilisiert<sup>18</sup>. Dies führt auf planaren Ebenen, wie zum Beispiel der Oberfläche eines Gold-Wafers zu einer gegen die Oberfläche verkippten, aber parallelen Anordnung der Ketten<sup>12</sup>. Folglich würde man mit Abnahme der Kettenlänge der an die Oberfläche gebundenen Moleküle eine lineare Abnahme der Schichtdicke erwarten. In den Poren von MCM-41 sind die aliphatischen Ketten jedoch an Siliziumatome der Gerüststruktur gebunden. Da die Siliziumatome annähernd tetraedrisch koordiniert sind<sup>19</sup>, entsteht an der Oberfläche der Pore ein Winkel zwischen Porenwand und Alkylkette, der kleiner 90° sein muss. Dieser Kippwinkel sorgt nun zum einen dafür, dass die Verringerung des Porenradius weit geringer ausfällt, als man aufgrund der Simulation erwarten würde, zum anderen sorgen die zur Oberfläche gekippten Ketten dafür, dass Oberflächen-Siliziumatome bedeckt werden und so einem nucleophilen Angriff metallorganischer Reagenzien entzogen sind.

Welcher der beiden beschriebenen Effekte – statistisches Knäuel oder SAM – letztendlich zu der Verringerung des Porendurchmessers beitragen, kann zur Zeit mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht geklärt werden. Beide Mechanismen finden jedoch theoretisch ihre Berechtigung.

### 6.3.2 Einfluss sterisch gehinderter Moleküle auf die Porosität von modifiziertem MCM-41

Um eine klarer zu kontrollierende Möglichkeit zu erhalten, die Oberflächen durch eine organische Beschichtung gezielt zu modifizieren, wurden eine Reihe von sterisch gehinderten Alkanen und Aromaten an der Oberfläche verankert. Da die Verbindungen einen Durchmesser zwischen 1.48Å und 9.69 Å besitzen, konnte daran der Einfluss des Moleküldurchmessers auf die Bedeckungsdichte bestimmt werden. Die verankerten Moleküle sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tab. 6.3 Sterisch gehinderte Moleküle verankert in den Poren von MCM-41

Eintrag	Struktur	Moleküldurchmesser [Å]	Bezeichnung
1		1.48	ME.MCM <u>32</u>
2		3.47	I PRO.MCM <u>37</u>
3		3.57	TBU.MCM <u>38</u>
4		4.17	PH.MCM <u>39</u>
5		4.17	BIP.MCM <u>40</u>
5		9.69	ANT.MCM <u>41</u>

Der durch die metallorganische Modifizierung von MCM-41 2 erreichte Bedeckungsgrad wurde aus den Daten der Stickstoffsorption und der Thermogravimetrischen Analyse ermittelt. Aus den Sorptionsdaten erhielt man die Oberfläche pro Gramm Festkörper, aus den TGA-Daten den Anteil der organischen Komponente in mmol Molekül pro Gramm Festkörper. In der Abbildung 6.6 sieht man einen starken Abfall der Linkerdichte mit zunehmenden Radius des Moleküls. Die Abnahme der Dichte war hierbei direkt proportional zum Zunahme des Moleküldurchmessers von der Methygruppe (1.48 Å) zu tert-Butylgruppe (3.57 Å).

Bei weiterer Zunahme des Moleküldurchmessers über die Phenylgruppe (4.17 Å) hin

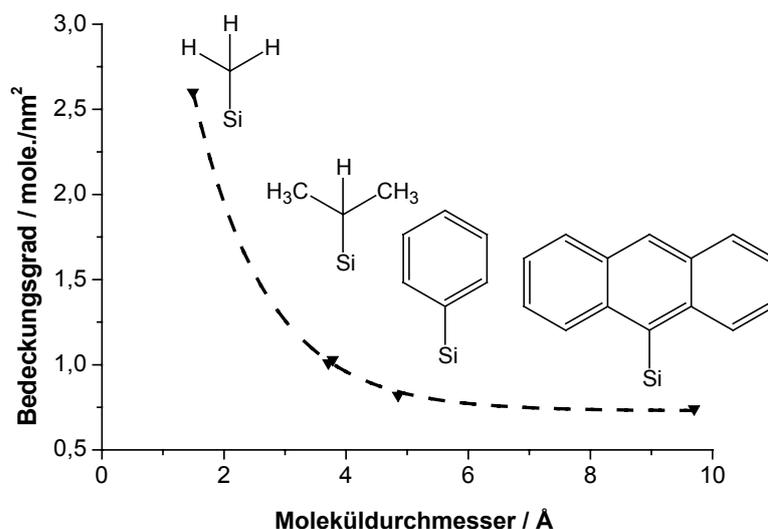


Abb. 6.6 Abnahme des Bedeckungsgrades mit der Zunahme des Moleküldurchmessers

zur Anthracengruppe (9.69 Å) verflacht die Kurve deutlich. Der anfangs proportionale Abfall der Kurve lässt sich anhand einer Grafik veranschaulichen. In dem Schema in Abb. 6.7 wird deutlich, dass für rotationssymmetrische Moleküle bei gleicher Basisfläche mit abnehmendem Durchmesser eine höhere Packungsdichte zu erwarten ist.

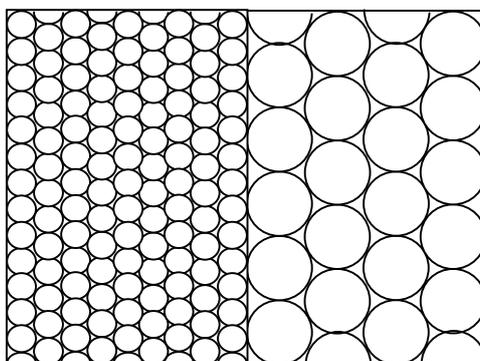


Abb. 6.7 Verschiedene Packungsdichten bei unterschiedlichen Durchmessern

Folglich entspricht der Verlust an Packungsdichte proportional der Zunahme des Moleküldurchmessers. Der geringe Abfall der Packungsdichte bei einer Verdoppelung des Moleküldurchmessers durch die Verwendung von Anthracen beruht wahrscheinlich auf einem anderen Packungskonzept. Aromaten und hierbei vor allem das Molekül Anthracen kann man sich als flache Scheiben vorstellen. Dies erklärt sich aus der Definition der Hückel-Aromatizität<sup>20</sup>. Ein Aromat ist hiernach durch die Anzahl der p-Elektronen, durch eine cyclische Konjugation und durch seine

Planarität gekennzeichnet. Diese Planarität der Aromaten eröffnet aber eine völlig andere Packungsstruktur im Vergleich zu einer „Kugelpackung“ der rotationssymmetrischen Moleküle. In Schema 6.8 kann man erkennen, dass bei gleichem Moleküldurchmesser für scheibenförmige Moleküle durch die Bildung von Schichtstrukturen eine deutlich höhere Packungsdichte erreicht werden kann.

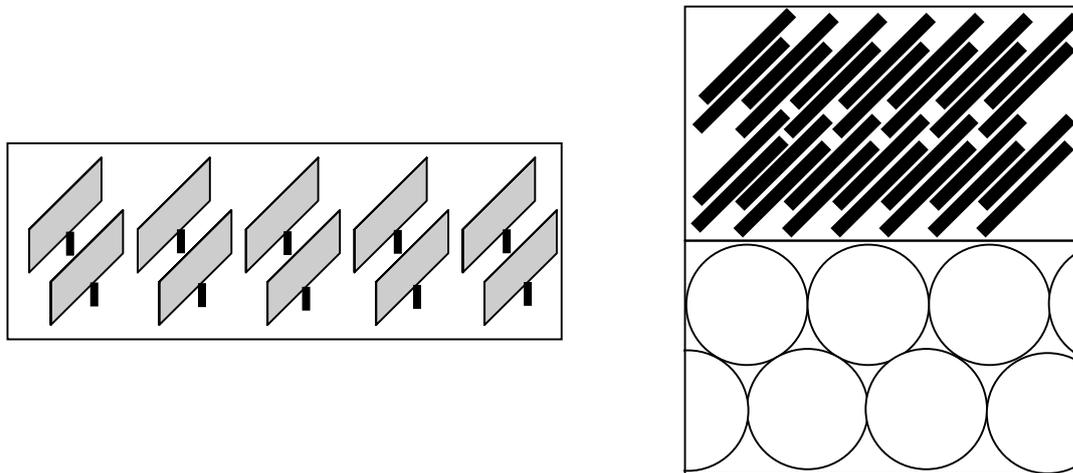


Abb. 6.8 Verschiedene Packungsdichten für kugelförmige und scheibenförmige Körper

Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass dieses Phänomen im Falle der Modifizierung mit aromatischen Molekülen für die geringere Abnahme verantwortlich ist. Mit diesen Untersuchungen wurden folglich die Grundlagen geschaffen, die es ermöglichen, gezielt die Textur der Porenwände von MCM-41 bei der Einführung von funktionellen Molekülen vorherzusagen und dementsprechend zu gestalten.

### 6.3.3 Charakterisierung benzoider Systeme in den Poren von MCM-41

Als weiterer interessanter Aspekt für die zukünftigen Funktionalisierungen erwies sich die UV-Vis Spektroskopie. Mit ihrer Hilfe wurden die verankerten Moleküle Benzol, Biphenyl und Anthracen untersucht. Benzoide Aromaten weisen aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems Banden im UV- beziehungsweise UV-Vis Bereich auf. Diese sind für die Struktur und die eventuelle Substitution typisch und können so zur Charakterisierung herangezogen werden. Als Beispiel kann man das Spektrum von PH.MCM heranziehen. Man erkennt im Spektrum bei 256nm die sogenannte  $\alpha$ -Bande von Benzol.

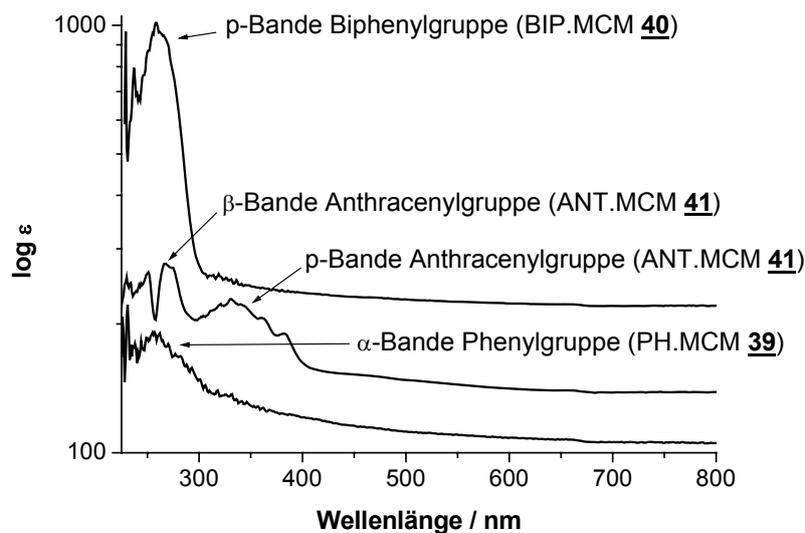


Abb. 6.9 UV-Vis-Spektren der Verbindungen PH.MCM 39, BIP.MCM 40 und ANT.MCM 41

Sie beruht auf einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang. Da der Übergang dem Paritätsverbot unterliegt ( $^1A_{1g}$  nach  $^1B_{2u}$ ), ist er nur von geringer Intensität<sup>16</sup>. Im Falle der Verankerung von Biphenyl an MCM-41 tritt im Spektrum eine intensive p-Bande auf. Diese entspricht einem ebenfalls paritätsverbotenen Übergang von  $^1A_{1g}$  nach  $^1B_{1u}$ . An ihrem längerwelligen Ende sieht man noch die Überlappung mit der  $\alpha$ -Bande, die nur als schwaches Rauschen auftritt. Diese Überlappung ist typisch für anellierte Ringsysteme<sup>21</sup>. Bei Polyacenen überholt die p-Bande hierbei die  $\alpha$ -Bande und überdeckt diese völlig. Dies führt bei Erhöhung der Ringzahl ab vier Ringen zur Farbigkeit. Anthracen mit seinen drei anelierten Ringen ist hingegen noch farblos. Dies zeigt sich an dem Auftreten der p- und  $\beta$ -Banden unter 400nm, der Untergrenze für den sichtbaren UV-Bereich. Die  $\beta$ -Bande ist hierbei intensiver als die p-Bande, aber aufgrund ihres ebenfalls dem Paritätsverbots unterliegenden Übergang von  $^1A_{1g}$  nach  $^1E_{1u}$  immer noch von geringer Intensität. Da sich wie oben gezeigt die verankerten Aromaten analog zu den freien Molekülen mit der UV-Vis Spektroskopie untersuchen und eindeutig charakterisieren lassen, erwies sich diese Methode im Hinblick auf die in Kapitel 8 synthetisierten funktionellen Aromaten als ausgezeichnete Hilfe.

#### 6.4 Zusammenfassung

Die Modifizierung von MCM-41 mit Alkylketten, sterisch gehinderten Aliphaten und aromatischen Molekülen brachte einige unerwartete Ergebnisse zu Tage. So zeigte

sich in den Analysen, dass langkettige Aliphaten in den Poren von MCM-41 statistische Knäuel bilden und auf diese Weise die Porengröße und die Oberflächenbeschaffenheit verändern. Die sterisch gehinderten Aliphaten hingegen folgen den zu erwartenden Trends für die Oberflächenbedeckung. Mit zunehmenden Moleküldurchmessern sinkt der Bedeckungsgrad, da sich die rotationssymmetrischen Moleküle gegenseitig durch Abschirmung der Silicaoberfläche an der Bildung einer Silizium-Kohlenstoff-Bindung hindern. Benzoide Systeme bilden hierbei eine Ausnahme, da sie aufgrund ihrer Planarität in der Lage sind, Schicht-Packungen einzugehen und so eine höhere Packungsdichte zu erreichen. Diese Ergebnisse stellen in Kombination mit den Möglichkeiten der Festkörper-UV-Vis-Spektroskopie die ideale Basis für die in den nächsten Kapiteln vorgestellten Funktionalisierungen und ihre Anwendungen in Katalyse, „Triggered Release“ und „Exotemplating“ dar.

## 6.5 Literatur

- [1] G. C. Lillie, R. A. W. Dryfe, S. M. Holmes, *Analyst*, **2001**, 126(11), 1857
- [2] J. C. D. Da Costa V. Rudolph, G. Q. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2004**, 5, 723
- [3] A. Dyer, *An introduction to zeolite molecular sieves*, Wiley, Chichester, **1988**
- [4] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature*, **1984**, 309, 589
- [5] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., **1997**, 722
- [6] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1739
- [7] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. 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
- [8] J. Zheng, S. Zhai, Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun, Y. Yang, L. Chen, F. Deng, *Catal. Today*, **2004**, 93-95, 529
- [9] W. E. Parham, L. D. Jones, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1187
- [10] R. F. Carvalhal, R. S. Freire, L. T. Kubota, *Electroanalysis*, **2005**, 17(14), 1251

- [11] J. Drelich, D. Chibowska, *Langmuir*, **2005**, 21(17), 7733
- [12] M. Geissler, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Xia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44(23), 3596
- [13] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15(8), 841
- [14] A. E. Korvezee, E. A. J. Mol, *J. Polym. Sci.*, **1947**, 2, 371
- [15] H. H. Lau, *Angew. Chem.*, **1961**, 73, 423
- [16] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., **2001**
- [17] F. Awaja, D. Pavel, *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41, 1453
- [18] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14462
- [19] R. S. Somani, C. H. Ko, S. S. Han, S. H. Cho, *J. Porous Mater.*, **2005**, 12, 87
- [20] D. Lloyd, *The Chemistry of conjugated cyclic compounds: To be or not to be like benzene?*, Wiley, New York, **1989**
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, 5. Aufl., S. 14

## 7 Modifizierung von MCM-41 durch organische Moleküle mit Mehrfachbindungen

7	Modifizierung von MCM-41 durch organische Moleküle mit Mehrfachbindungen .....	120
7.1	Einleitung .....	120
7.1.1	Einführung in die Thematik.....	120
7.1.2	Zielsetzung.....	122
7.2	Experimenteller Teil.....	122
7.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit MCM-41 .....	122
7.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Verbindungen mit Acetylengruppen.....	123
7.2.3	Vorschrift zur Darstellung von 4-Lithium-vinylbenzol.....	123
7.3	Diskussion der Ergebnisse.....	123
7.4	Zusammenfassung.....	131
7.5	Literatur .....	132

### 7.1 Einleitung

#### 7.1.1 Einführung in die Thematik

Die Funktionalisierung mesoporöser silicatischer Materialien durch organische Moleküle mit funktionellen Gruppen führte zu breiten Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen der Sensorik<sup>1</sup>, der Katalyse<sup>2</sup>, der Synthese von Nanopartikeln<sup>3</sup> und der Chemisorption<sup>4</sup>. Hierbei können die verschiedenen Funktionalitäten entweder während der Synthese der mesoporösen Matrix oder erst in einem nachträglichen Schritt in die vorgefertigte Matrix eingeführt werden<sup>5,6</sup>. Die zweite Methode betrifft vor allem funktionelle Gruppen, die unter den stark basischen beziehungsweise stark sauren Reaktionsbedingungen der Synthese von mesoporösen Silicaten nicht stabil wären<sup>7,8</sup>. Hierzu zählen zum Beispiel Oxirane<sup>9</sup> oder Nitrile<sup>10</sup>. Um diese Problematik zu umgehen, bietet es sich an, maskierte Funktionalitäten einzuführen und diese nachträglich zu modifizieren<sup>11</sup>. Zu diesen funktionellen Gruppen zählen die Olefine und die Acetylene. Ein Vorteil der Einführung dieser Mehrfachbindungssysteme ist

das große Reservoir an Funktionalisierungsmöglichkeiten, die sich unter anderem durch elektrophile Addition<sup>12</sup>, Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen<sup>13</sup> oder Cycloadditionen<sup>14</sup> ergeben. Einen Überblick über die Modifizierungsmöglichkeiten von C=C-Mehrfachbindungssystemen bietet die Abbildung 7.1. Neben den gerade angeführten Reaktionstypen findet man auch radikalische Additionen<sup>15</sup>, Glaser-Kupplungen<sup>16</sup> und Bor- beziehungsweise Quecksilberinduzierte Reaktionen<sup>17,18</sup>. Eine vollständige Übersicht über die Möglichkeiten zur Modifizierung von Mehrfachbindungen zu geben, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Unter Verwendung der klassischen Methode „Post-synthesis-grafting“ gelang es bereits der Gruppe um Galen Stucky, Vinylgruppen in MCM-41 einzuführen und im Folgenden mittels Hydroborierung zu modifizieren<sup>19</sup>. Des Weiteren wurden Vinylgruppen an mesoporösem Silica epoxydiert<sup>20</sup>. Allylgruppen wurden zwar sowohl durch Cokondensation als auch durch Graftingprozesse in MCM-41 und verwandte Materialien eingeführt, jedoch nicht weiter modifiziert<sup>21</sup>. Die Einführung von Dreifachbindungssystemen in mesoporöse Silicate wurde mit Ausnahme einer Publikation bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht publiziert<sup>22</sup>. Sonstige Arbeiten über Acetylene in MCM beschäftigen sich mit der katalytischen Polymerisation dieser Monomere durch Metall-Katalysatoren getragen in den Poren von MCM-41<sup>23,24</sup>.

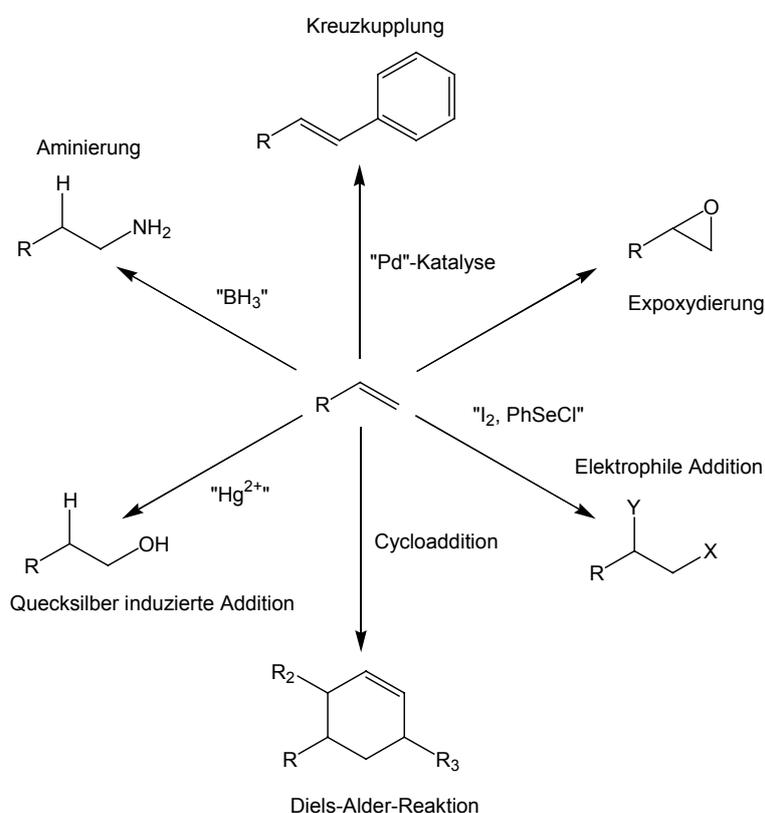


Abb. 7.1 Auswahl an Modifizierungsmöglichkeiten von Mehrfachbindungs-Systemen

### 7.1.2 Zielsetzung

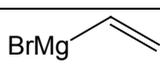
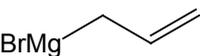
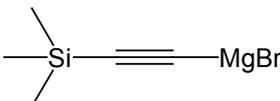
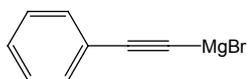
Ziel dieses Teilprojekts war es, durch eine schnelle und effiziente Reaktion den Zugang zu den verschiedenen Arten von Mehrfachbindungssystemen zu ermöglichen. Der Schwerpunkt lag hierbei auf den kurzkettigen Molekülfragmenten der Vinyl- und Allylgruppen, den Dreifachbindungssystemen der Trimethylsilyl-Acetylen- und Phenylacetylen-Gruppen und der Styrolgruppe. Die Moleküle sollten durch metallorganische Reagenzien in MCM-41 verankert und nachfolgend charakterisiert werden.

## 7.2 Experimenteller Teil

### 7.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit MCM-41

0.25g MCM-41 wird für 15 Stunden bei 150°C am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Feststoff wird unter Stickstoffatmosphäre in 5ml wasserfreien THF suspendiert. Die farblose Suspension wird tropfenweise mit 1.25mmol der jeweiligen metallorganischen Komponente im jeweiligen Lösemittel versetzt (vgl. Tab. 7.1). Die Suspensionen werden für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Ethanol hydrolysiert und filtriert. Der farblose Filtrerrückstand wird mit je 100ml destilliertem Wasser und 100ml Methanol gewaschen. Der über Nacht bei 60°C an Luft getrocknete Rückstand wird mittels Soxhletextraktion (Methylenchlorid) gereinigt. Man erhält jeweils einen farblosen Feststoff.

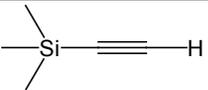
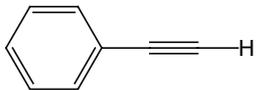
Tab. 7.1 Metallorganische Komponenten mit Mehrfachbindungen zur Modifizierung von MCM-41 **2**

Eintrag	Struktur	Lösemittel	Bezeichnung
1		Diethylether	VI.MCM <b>42</b>
2		THF	ALY.MCM <b>7</b>
3		THF	TMSAC.MCM <b>43</b>
4		THF	PHAC.MCM <b>44</b>
5		THF	STY.MCM <b>45</b>

### 7.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Verbindungen mit Acetylengruppen

Die Verbindungen Vinylmagnesiumbromid und Allylmagnesiumbromid sind kommerziell erhältlich und wurden direkt als solche eingesetzt. Die Metallierung der Acetylen-Verbindungen erfolgte durch Deprotonierung des aciden sp-Kohlenstoffs am Acetylen-derivat<sup>25</sup>. Hierzu wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Lösung aus 1.25 mmol des jeweiligen Acetylen-derivates in 2ml THF vorgelegt (vgl. Tab. 7.2). Die Lösung wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und anschließend unter Rühren mit einem Äquivalent Ethylmagnesiumbromid versetzt. Die jeweiligen Lösungen werden für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann direkt für die Synthese unter Punkt 7.2.1 eingesetzt.

Tab. 7.2 Mengenangaben zur Metallierung der acetylenischen Komponenten

Eintrag	Struktur	Eingesetzte Mengen		
		[mmol]	[mg]	[ml]
1		1.25	122.8	0.177
2		1.25	127.7	0.137

### 7.2.3 Vorschrift zur Darstellung von 4-Lithium-vinylbenzol

1.25mmol (227.5mg) 4-Bromstyrol werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgelegt. Der Feststoff wird in 2ml wasserfreiem THF gelöst und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf wird die klare Lösung in einem Trockeneis-Acetonbad auf -78°C gekühlt und für weitere 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Lösung werden im Verlauf von drei Minuten 1.25mmol (0.5ml) n-BuLi so zugetropft, dass die Badtemperatur nicht ansteigt. Die resultierende Lösung wird für 15 Minuten bei -78°C gerührt und anschließend direkt in der Modifizierung von MCM-41 2 gemäß Kapitel 7.2.3 eingesetzt.

## 7.3 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem in den drei vorhergehenden Kapiteln die metallorganische Modifizierung, die optimalen Reaktionsbedingungen und die Einflüsse auf Porenstruktur und

Oberflächenbeschaffenheit diskutiert wurden, sollte in diesem Kapitel versucht werden, funktionelle Gruppen in den mesoporösen Festkörper einzubringen. Sämtliche organische Modifizierungen wurden gemäß den optimierten Versuchsbedingungen aus Kapitel 5 durchgeführt. Die Umsetzungen fanden allesamt bei Raumtemperatur für eine Dauer von vier Stunden statt. Dass die strukturelle Integrität sämtlicher Proben während dieser Reaktionen gegeben war, konnte anhand der gemessenen Pulverdiffraktogramme gezeigt werden (vgl. Abb. 7.2). Am Beispiel des Pulverdiffraktogramms von VI.MCM **42** erkennt man drei der intensivsten Reflexe der hexagonalen Struktur von MCM-41. In Kombination mit den Aufnahmen der TEM-Mikroskopie, in denen man deutlich die parallele Anordnung der Poren erkennt, ergibt sich das typische Resultat für die Struktur von MCM-41.

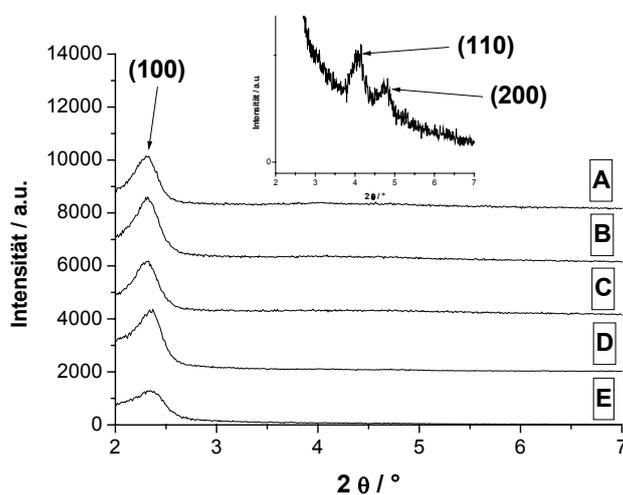


Abb. 7.2 Pulverdiffraktogramm der Verbindung VI.MCM **42** (A), ALY.MCM **7** (B), STYR.MCM **45** (C), TMSAC.MCM **43** (D) und PHAC.MCM **44** (E)

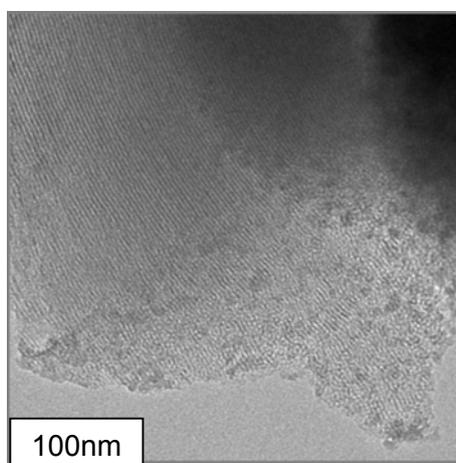


Abb. 7.3 TEM-Aufnahme von VI.MCM **42**

Die Auswertung der Sorptionsdaten zeigt für alle modifizierten Festkörper die charakteristische Typ-IV-Isotherme (vgl. Abb. 7.4). Der Bereich der nur schwach ausgeprägten Hysterese im Druckbereich um  $p/p_0 = 0.32$  ist im Vergleich zu MCM-41 2 leicht zu kleineren relativen Drücken verschoben, was auf eine Verringerung des Porenradius zurückgeführt werden kann (vgl. Abb. 7.4). Die Porenradienverteilung kann man Abbildung 7.5 entnehmen. Auch die Verringerung der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens kann als klarer Hinweis dafür gesehen werden, dass die Innenseiten der mesoporösen Poren durch eine organische Schicht bedeckt worden sind.

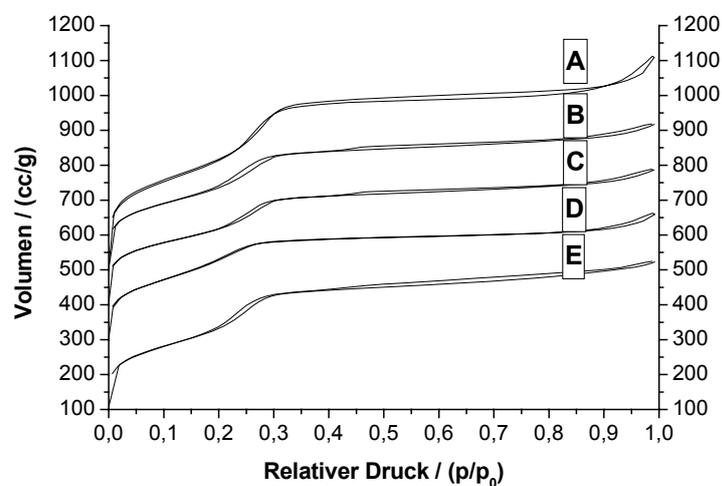


Abb. 7.4 Isothermen von MCM-41 2 (A), TMSAC.MCM 43 (B), PHAC.MCM 44 (C), ALY.MCM 7 (D) und VI.MCM 42 (E)

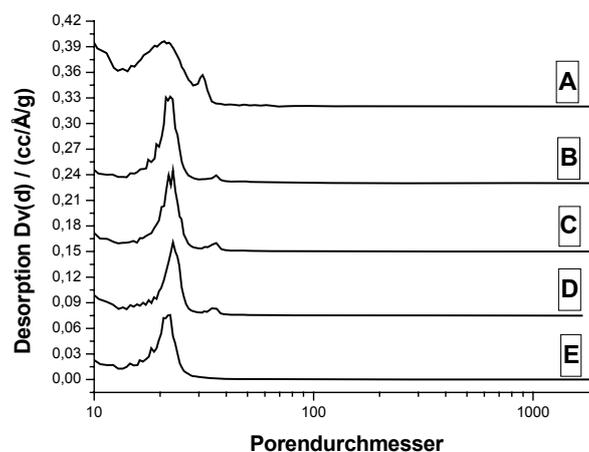


Abb. 7.5 Porendurchmesser der Festkörper VI.MCM 42 (E), ALY.MCM 7 (D), PHAC.MCM 44 (A), TMSAC.MCM 43 (C) und STYR.MCM 45 (B)

Welcher Natur diese Beschichtungen sind, lässt sich anhand der Raman-Spektroskopie bestimmen. Als charakteristisch für das Auftreten von Vinylgruppen in porösem Silica können die Banden der olefinischen C-H- und C=C-Valenzschwingung gesehen werden. Sie treten bei  $\nu_{\text{CH}} = 3069\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{C=C}} = 1603\text{cm}^{-1}$  auf. Im Gegensatz hierzu erkennt man bei ALY.MCM **7** eine Verschiebung sowohl der olefinischen C-H- als auch der C=C-Valenzschwingungen. Die Banden liegen bei  $\nu_{\text{CH}} = 3088\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{C=C}} = 1636\text{cm}^{-1}$ . Hiermit lässt sich eine klare Unterscheidung zwischen Vinyl- und Allylgruppen verankert an mesoporösem Silica treffen.

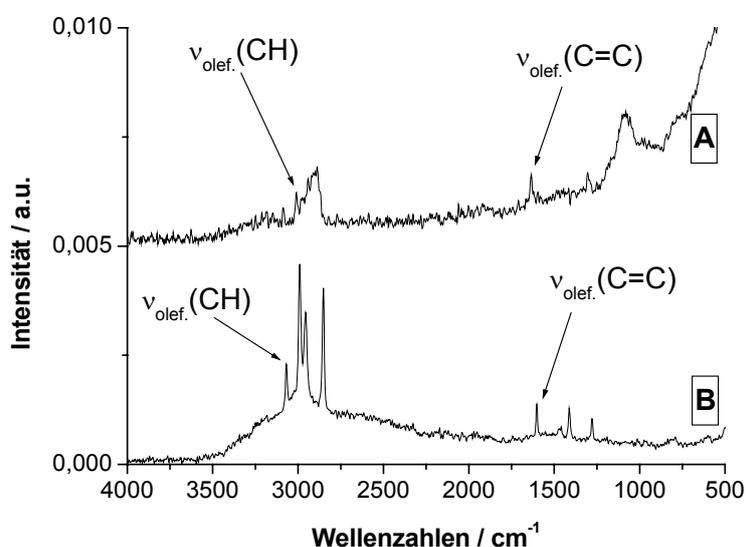


Abb. 7.6 Ramanspektrum der Verbindungen ALY.MCM **7** (A) und VI.MCM **42** (B)

Eine weitere Besonderheit, welche die Allylgruppe von der Vinylgruppe unterscheidet, konnte im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum beobachtet werden. Erfolgt die Synthese von ALY.MCM unter Rückflussbedingungen bei  $68^\circ\text{C}$ , so kann im Spektrum eine Isomerisierung der olefinischen Kohlenstoffe beobachtet werden. Offensichtlich ist die Allylgruppe in der Lage, unter diesen Bedingungen eine 1,3-sigmatrope Verschiebung<sup>26</sup> einzugehen und auf diese Weise ein innenständiges beziehungsweise ein terminales Alken zu bilden. Da dieses Verhalten bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen nicht beobachtet werden konnte, ist die Umlagerung vermutlich thermisch induziert.

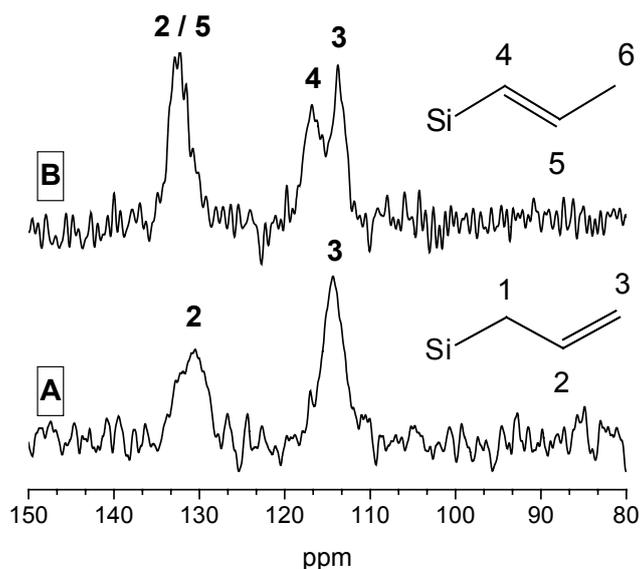


Abb. 7.7  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen des Typs ALY.MCM synthetisiert bei 25°C (ALY.MCM **7**, A) und 68°C (ALY.MCM **23**, B)

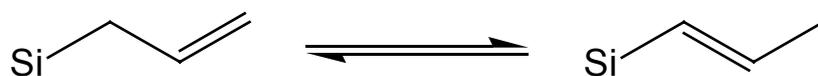


Abb. 7.8 1,3-sigmatrope Verschiebung der Allylgruppe in ALY.MCM

Für die Thermogravimetrische Analyse der Doppelbindungssysteme ALY.MCM **7** und VI.MCM **42** würde man im Vergleich zu den Dreifachbindungssystemen TMSAC.MCM **43** und PHAC.MCM **44** einen deutlichen Unterschied im thermischen Verhalten der Proben erwarten, da Acetylene im Allgemeinen empfindlicher gegen oxidative Bedingungen als die entsprechenden Olefine sind.<sup>27</sup> Die Verbindung PHAC.MCM **44** zersetzt sich bei 360°C, die Verbindung TMSAC.MCM **43** bei 338°C in einer exothermen Reaktion. Die Verbindung ALY.MCM **7** zerfällt bereits bei 348°C, die Verbindung VI.MCM **42** erst bei 396°C. Diese Bedingungen für den oxidativen Abbau der organischen Funktionalitäten spiegeln nicht ganz die Erwartungswerte wieder. Möglicherweise lässt sich dies dadurch erklären, dass die Acetylene durch die sperrige Trimethylsilyl-Gruppe beziehungsweise durch die Phenyl-Gruppe bis zu einem gewissen Punkt vor dem oxidativen Abbau geschützt sind und damit stabilisiert werden. Die terminalen Olefine hingegen sind dem Angriff durch Sauerstoff schutzlos ausgesetzt und werden so relativ rasch abgebaut.

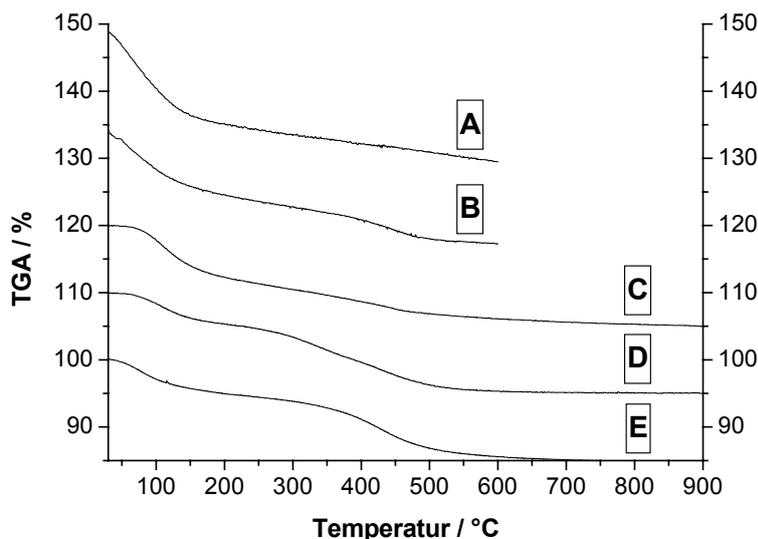


Abb. 7.9 TGA-Messungen der Verbindungen ALY.MCM 7 (C), VI.MCM 42 (D), TMSAC.MCM 43 (B), PHAC.MCM 44 (A) und STYR.MCM 45 (E)

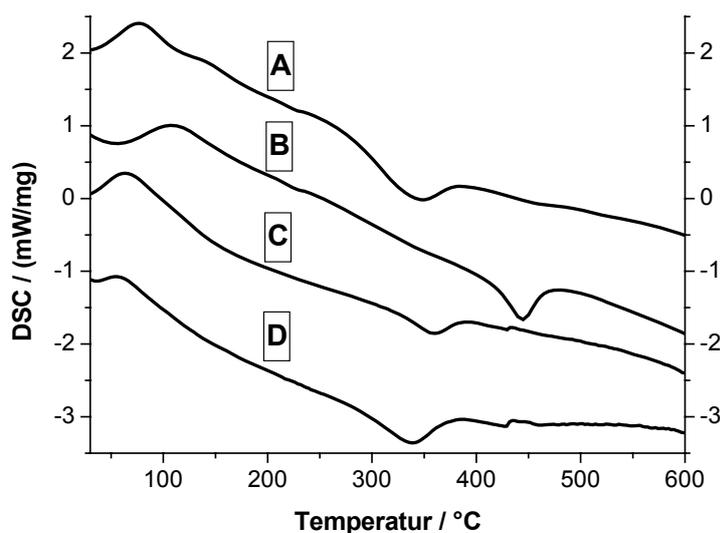


Abb. 7.10 DSC-Messungen der Verbindungen ALY.MCM 7 (A), VI.MCM 42 (B), TMSAC.MCM 43 (D) und PHAC.MCM 44 (C)

Dass die organische Modifizierung tatsächlich aus Acetylderivaten besteht, lässt sich wiederum am besten anhand der Daten aus der Raman-Spektroskopie beweisen. Der Phenylring in PHAC.MCM 44 lässt sich anhand der aromatischen C-H- und C=C-Valenzschwingungen charakterisieren. Sie treten im Ramanspektrum bei  $\delta_{\text{CH}} = 802\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{C=C}} = 1637\text{cm}^{-1}$  auf. Im Vergleich hierzu kann man die intensive Bande der Si-C-Valenzschwingung der Methylgruppen der Trimethylsilyl-Gruppe bei  $\nu_{\text{SiC}} = 1100\text{cm}^{-1}$  der Verbindung TMSAC.MCM 43 zuordnen. Ferner sind

die Methyl-Valenzschwingungen bei  $\nu_{\text{CH}_3} = 2891\text{cm}^{-1}$  und die Methyl-Deformationsschwingungen bei  $\delta_{\text{CH}_3} = 1458\text{cm}^{-1}$  typisch. Die C-C-Dreifachbindungen der beiden Acetylene sind von zu geringer Intensität, um diese im Ramanspektrum nachzuweisen. Dies ist jedoch für disubstituierte Acetylene typisch und nimmt mit steigender Symmetrie der Substituierung noch zu<sup>28</sup>. Da jedoch die terminalen Gruppen der Acetylen-Derivate, die Trimethylsilyl-Gruppe und der Phenylring, einwandfrei nachgewiesen werden konnten, konnten die Verbindungen TMSAC.MCM **43** und PHAC.MCM **44** eindeutig charakterisiert werden.

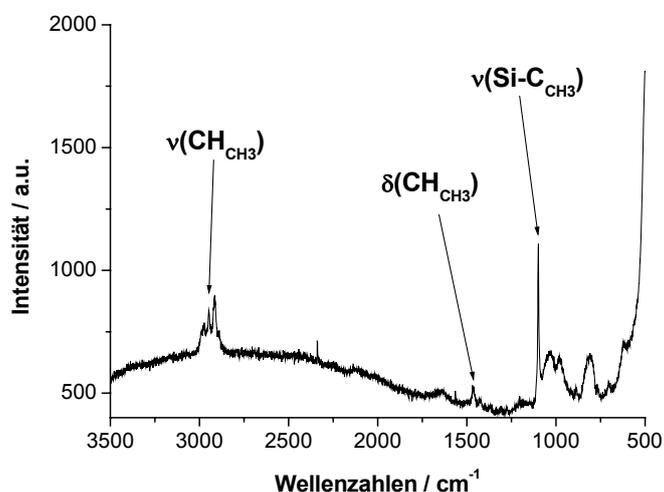


Abb. 7.11 Ramanspektrum der Verbindung TMSAC.MCM **43**

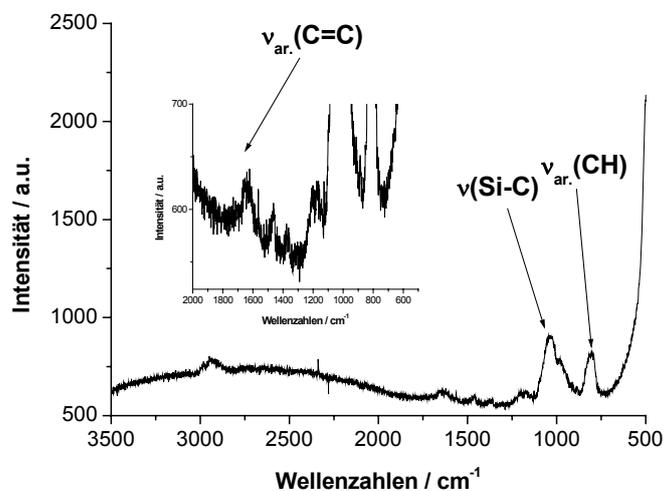


Abb. 7.12 Ramanspektrum der Verbindung PHAC.MCM **44**

Die Charakterisierung von STYR.MCM **45** gestaltete sich überraschend einfach. Da Styrolverbindungen bei der Umsetzung mit anionischen Verbindungen, zu denen auch n-BuLi zählt, typischerweise eine sogenannte anionische Polymerisation eingehen, würde man bei einer Reaktion bei Raumtemperatur ein komplexes Produktgemisch erwarten<sup>29</sup>.

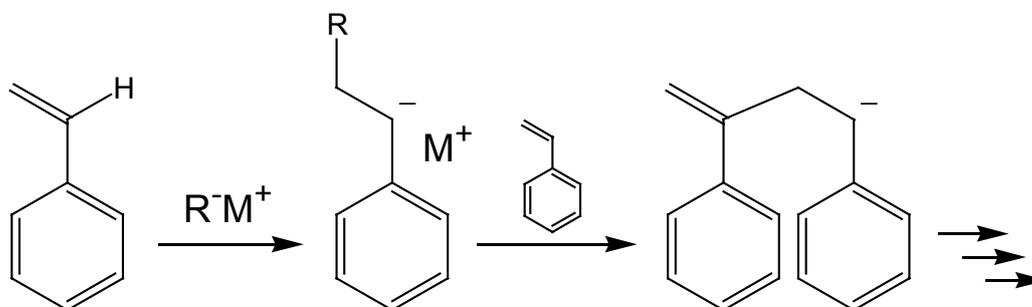


Abb. 7.13 Anionische Polymerisation von Styrol

Dass dies aufgrund der Reaktionsführung bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht so war, zeigte sich in der Auswertung der Stickstoff-Sorptionsdaten (Abb. 7.14). Die Verbindung STYR.MCM **45** zeigte in der Analyse der Daten eine wohldefinierte Porenradienverteilung mit einem mittleren Porenradius von  $2.09\text{nm}$ , eine spezifische Oberfläche von  $474\text{m}^2\text{g}^{-1}$  und ein spezifisches Porenvolumen von  $0.30\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Dies deutet darauf hin, dass der mesoporöse Festkörper erfolgreich durch das metallorganische Reagenz modifiziert wurde.

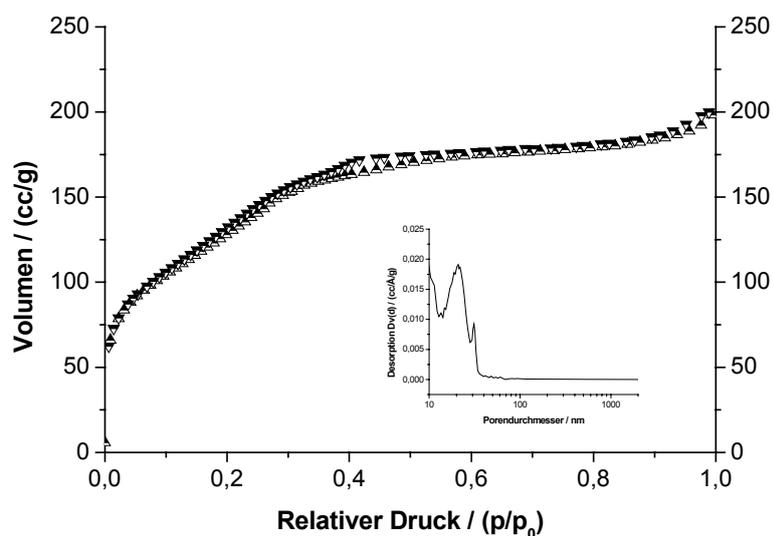


Abb. 7.14 Isotherme von STYR.MCM **45** (Insert: Porendurchmesser)

Die verankerten organischen Gruppen konnten zweifelsfrei mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Man kann aus dem Raman-Spektrum der

Verbindung STYR.MCM **45** eindeutig die Valenzbanden der olefinischen und der aromatischen C=C-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{olef.}} = 1641\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{arom.}} = 1611\text{cm}^{-1}$  zuordnen. Auch die olefinischen und aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei  $\nu_{\text{CH(ol)}} = 3022\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{CH(ar)}} = 3061\text{cm}^{-1}$  konnten identifiziert werden. Dass die Substitution ausschließlich para zum vinylichen Doppelbindung erfolgte, zeigt sich in der einzelnen Bande der C-H-Deformationsschwingung bei  $\delta_{\text{CH}} = 812\text{cm}^{-1}$ .

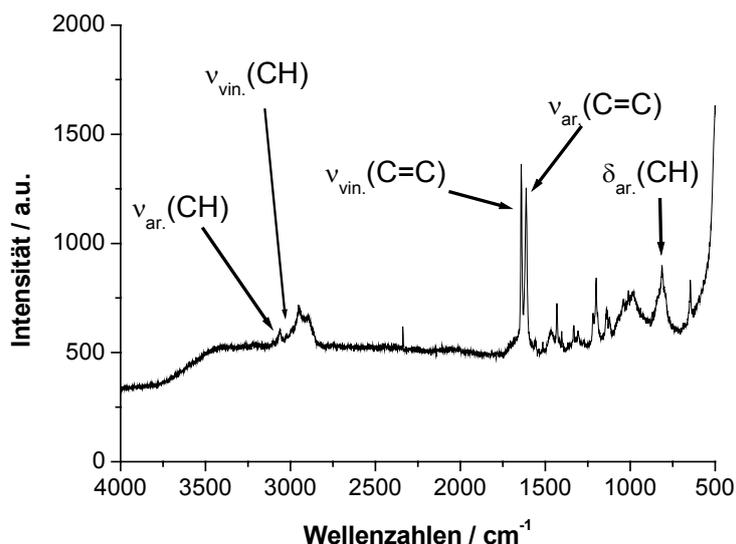


Abb. 7.15 Ramanpektrum der Verbindung STYR.MCM **45**

Da der modifizierte Festkörper STYR.MCM **45** auch noch einen relativ scharfen Zersetzungspunkt in der TGA/DSC-Messung bei  $430^\circ\text{C}$  aufweist, kann man davon ausgehen, dass keine Oligomere beziehungsweise größeren Polymere in den Poren von STYR.MCM **45** entstanden sind. Diese Feststellung lässt sich auch anhand der Raman-Daten belegen. Für das Auftreten von Polymerisationsprodukten im Festkörper würde man Banden zwischen  $\nu = 1597\text{cm}^{-1}$  und  $\nu = 1600\text{cm}^{-1}$  erwarten<sup>30</sup>. Da solche Banden im Spektrum nicht auftreten, kann man davon ausgehen, dass keine Polymerisation erfolgte.

#### 7.4 Zusammenfassung

Die metallorganische Methode konnte auch in der Funktionalisierung des mesoporösen Silicats MCM-41 mit Mehrfachbindungs-Systemen erfolgreich eingesetzt werden. Neben den bereits durch andere Arbeitsgruppen mittels der klassischen Methoden „Post-synthesis-grafting“ und „Cokondensation“ verankerten Vinyl- und Allylgruppen gelang es zum ersten Mal, den Festkörper mit

Dreifachbindungssysteme zu modifizieren. Zusammen mit den porösen Festkörpern ALY.MCM und VI.MCM konnten so Materialien geschaffen werden, die durch organische Synthesechemie in eine Vielzahl von Funktionalitäten, wie zum Beispiel Ketone oder Amine, überführt werden können. Ebenfalls zum ersten Mal konnte Styrol in den Poren von MCM-41 angebracht werden. Diese Verbindung bietet sich als Startmaterial für radikalische Synthesen poröser Kohlenstoffstrukturen an, da die Vinylgruppen am Benzolring eventuell als „Festkörper-Radikal“ eingesetzt werden kann.

## 7.5 Literatur

- [1] H. Zhang, Y. Sun, K. Ye, P. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15(31), 3181
- [2] A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, M. Iglesias, F. Sanchez, *Catal. Lett.*, **2002**, 82(3-4), 237
- [3] F. Schueth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42(31), 3604
- [4] M. Algarra, M. V. Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, J. Jimenez-Jimenez, *Chemosphere*, **2005**, 59(6), 779
- [5] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, 11(11), 3285
- [6] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14(6), 951
- [7] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L. M. Peng, D. Zhao, *Angew. Chem.*, **2002**, 114(20), 4032
- [8] Q. Cai, W. Y. Lin, F. S. Xiao, W. Q. Pang, X. H. Chen, B. S. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 32, 1
- [9] R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **1959**, 59, 737
- [10] W. Wenner, *Org. Synth. IV*, **1963**, 760
- [11] E. J. Corey, X. M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, **1989**
- [12] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**
- [13] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1133
- [14] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 329

- [15] E. J. Corey, J. F. Arnett, G. N. Widiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 430
- [16] C. Glaser, *Chemische Berichte*, **1869**, 2, 422
- [17] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 239, 23
- [18] R. J. Thomas, K. N. Campbell, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 718
- [19] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roeser, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104(15), 3532
- [20] T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 447
- [21] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, **1997**, 18, 1769
- [22] H. Peng, J. Tang, J. Pang, D. Chen, L. Yang, H. S. Ashbaugh, C. J. Brinker, Z. Yang, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12782
- [23] M. S. Galletero, M. Alvaro, H. Garcia, C. J. Gomez-Garcia, A. K. Lay, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 115
- [24] H. Balcar, J. Sedlacek, J. Svoboda, N. Zilkova, J. Rathousky, J. Vohlidal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, 68, 1861
- [25] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart - Leipzig, **1998**, 23. Aufl., 100
- [26] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2511
- [27] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart – Leipzig, **1998**, 23. Aufl., 98
- [28] *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, George Socrates, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore, *3<sup>rd</sup> Edition*, **2001**
- [29] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart – Leipzig, **1998**, 23. Aufl., 81
- [30] K. D. Crawford, K. D. Hughes, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102 (13), 2325

## 8 Organische Funktionalisierung von MCM-41

8	Organische Funktionalisierung von MCM-41 .....	134
8.1	Einleitung .....	134
8.1.1	Einführung in die Thematik.....	134
8.1.2	Zielsetzung.....	135
8.2	Experimenteller Teil.....	135
8.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der metallorganischen Spezies mit MCM-41 .....	135
8.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Verbindung.....	136
8.3	Diskussion der Ergebnisse .....	137
8.3.1	Verankerung schwefelhaltiger Moleküle in den Poren von MCM-41 .....	137
8.3.2	Verankerung stickstoffhaltiger Moleküle in den Poren von MCM-41 .....	143
8.3.3	Verankerung von Molekülen mit Kohlenstoff-Funktionalität in MCM-41 .....	150
8.4	Zusammenfassung .....	157
8.5	Literatur .....	159

### 8.1 Einleitung

#### 8.1.1 Einführung in die Thematik

Seit der Entwicklung mesoporöser Silicate durch Beck et al. in 1992<sup>1</sup> ist ein stetiges Anwachsen der Publikationen zur organischen Modifizierung mesoporöser Silicate und der daraus resultierenden Anwendungen zu beobachten<sup>2,3,4</sup>. Die organische Modifizierung erfolgte in den meisten Fällen durch „Post-synthesis-grafting“<sup>5</sup> oder „Cokondensation“<sup>6</sup>. Auf diese Art und Weise konnten eine gewisse Anzahl von organischen Funktionalitäten, wie etwa Amine<sup>7</sup>, Mercaptane<sup>8</sup>, oder Alkylhalogenide<sup>9</sup> in die mesoporösen Strukturen eingebracht werden. Bemerkenswert ist jedoch die Beschränktheit auf kommerziell erhältliche Chloro- beziehungsweise Alkoxysilane. Eine der wenigen Möglichkeiten, diese Lücke an Funktionalitäten zu schließen, wäre die Synthese neuartiger Organosilane im Labor<sup>10</sup>. Neben diverser Schwierigkeiten durch eventuell benötigte Schutzgruppenchemie oder mehrstufige Synthesen gilt es auch die Kosten im Blick zu behalten. Für Hydrosilylierungen wird ein Platin-

Katalysator benötigt, dessen Preis zum gegenwärtigen Zeitpunkt (August/05) bei rund 30.000 Euro/Mol liegt<sup>11</sup>. Diese Gründe lassen es für die meisten Anwendungen nicht als attraktiv erscheinen, den Syntheseaufwand und die Kosten auf sich zu nehmen. Dennoch wäre es für den Aufbau komplexer Strukturen für Anwendungen in der Katalyse, Sensorik, Ultrafiltration, Chromatographie oder der Verkapselung von Wirkstoffen von Vorteil, über ein möglichst breit angelegtes Spektrum an organischen Funktionalitäten am Festkörper verfügen zu können.

### **8.1.2 Zielsetzung**

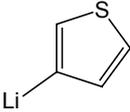
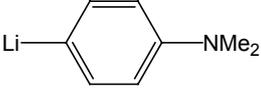
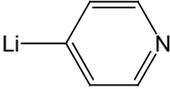
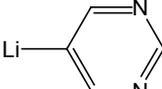
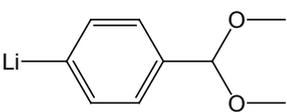
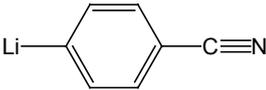
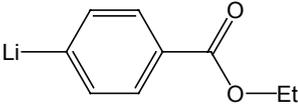
Mit den Möglichkeiten der Methode zur metallorganischen Modifizierung von MCM-41 soll ein breites Spektrum an organischen Funktionalitäten in den Festkörper eingebracht werden. Die eingebrachten Funktionalitäten sollten die Möglichkeit eröffnen, sich mittels moderner organischer Chemie weiter modifizieren zu lassen. Die entstehenden Festkörper sollten mindestens eine vergleichbare Qualität hinsichtlich der Porosität, der spezifischen Oberfläche und der Linkerdichte der auf klassische Art und Weise modifizierten Festkörper aufweisen.

## **8.2 Experimenteller Teil**

### **8.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der metallorganischen Spezies mit MCM-41**

0.25g MCM-41 werden 15 Stunden bei 150°C am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der unter einer Stickstoffatmosphäre abgekühlte Feststoff wird unter Rühren in 5ml wasserfreiem THF suspendiert. Die farblose Suspension wird tropfenweise mit 1.25mmol der jeweiligen metallorganischen Komponente versetzt. Im Falle der Anwesenheit von funktionellen Gruppen, die bei Raumtemperatur mit n-Butyllithium reagieren, wurde die metallorganische Komponente bei -78°C zugetropft (vgl. Tab. 8.1). Die Suspensionen werden vier Stunden bei Raumtemperatur beziehungsweise bei -78°C gerührt, anschließend mit Ethanol hydrolysiert und filtriert. Der farblose Rückstand wird mit je 100ml dest. Wasser und 100ml Methanol gewaschen. Der bei 60°C getrocknete Rückstand wird mittels Soxhletextraktion (Methylenchlorid) gereinigt. Man erhält jeweils einen farblosen Feststoff.

Tab. 8.1 Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von MCM-41 mit der metallorganischen Komponente

Nr.	Produkt	Edukt	Reaktionstemperatur [°C]
1	SH.MCM <u>46</u>		25
2	TH.MCM <u>47</u>		25
3	NH2.MCM <u>48</u>		25
4	NME2.MCM <u>49</u>		25
5	PY.MCM <u>50</u>		25
6	PYR.MCM <u>51</u>		25
7	NO2.MCM <u>52</u>		-78
8	ACE.MCM <u>53</u>		25
9	CN.MCM <u>54</u>		-78
10	CO2ET.MCM <u>55</u>		-78
11	MEO.MCM <u>56</u>		25

### 8.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der metallorganischen Verbindung

Sämtliche Brom-Aromaten sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Metallierung der organischen Verbindungen erfolgte durch einen Metall-Halogen-Austausch<sup>12</sup>. Hierzu werden 1.25mmol der organischen Komponente in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter einer Stickstoffatmosphäre in 2ml wasserfreiem THF gelöst. Die klare Lösung wird im Aceton/Trockeneisbad auf



Oxidationsstufen im Festkörper anbieten<sup>16</sup>. Da p-Bromthiobenzol über ein acides Wasserstoffatom am Schwefel verfügt, wurden bei der Metallierung zwei Äquivalente n-BuLi eingesetzt, um nicht durch das acide Wasserstoffatom die metallorganische Verbindung zu hydrolysieren. Dass die mesoporöse Struktur durch die Umsetzung mit der lithiierten Verbindung erhalten blieb, zeigte sich in der Auswertung der Sorptionsdaten. Die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und der Porenradius sind zwar verringert, weisen für einen organisch modifizierten Festkörper dennoch gute Werte auf. Die Isotherme kann dem Typ IV zugeordnet werden, was als charakteristisch für mesoporöse Systeme angesehen werden kann.

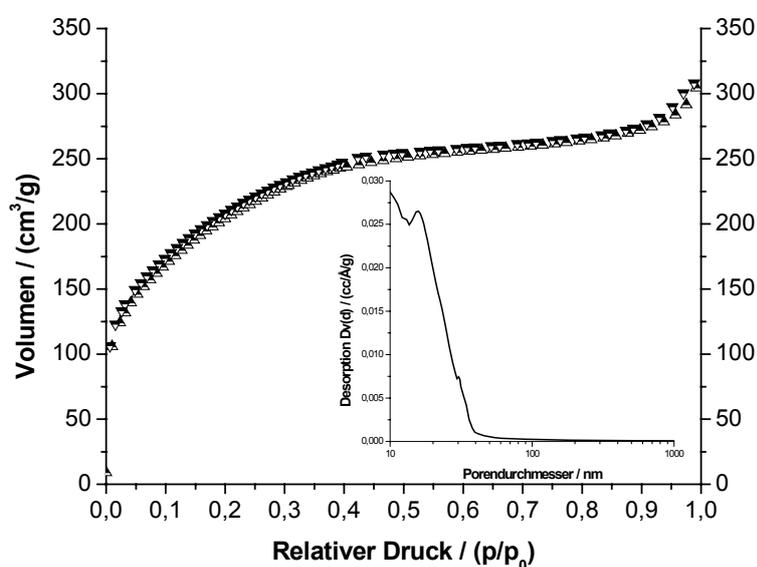


Abb. 8.2 Stickstoff-Sorptionsisotherme der Verbindung SH.MCM **46** (Insert: Porendurchmesser)

Das Kontrastverhältnis zwischen Pore und Porenwand hat sich aufgrund der Modifizierung der Porenoberfläche erwartungsgemäß verringert, was zu einer geringeren Intensität des 100-Reflexes führt<sup>17</sup>.

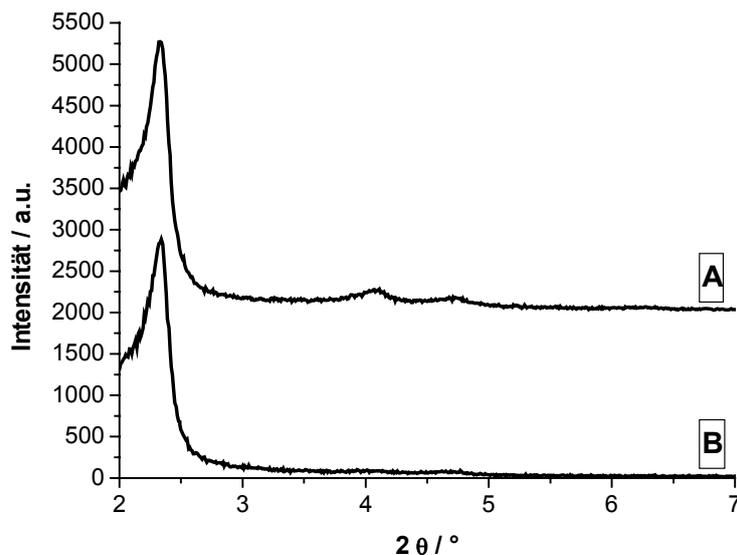


Abb. 8.3 Pulverdiffraktogramm der Verbindungen MCM-41 2 (A) und SH.MCM 46 (B)

Dass es sich bei der verankerten Spezies tatsächlich um Thiobenzol handelte, ließ sich anhand der Ramanspektroskopie beweisen. Sowohl die S-H-Valenzschwingung bei  $\nu = 2519\text{cm}^{-1}$ , die C=C-Valenzschwingung bei  $\nu = 1595\text{cm}^{-1}$ , die aromatische C-H-Valenzschwingung bei  $\nu = 3061\text{cm}^{-1}$  als auch die C=C-Deformationsschwingung bei  $\delta = 767\text{cm}^{-1}$  traten im Spektrum auf.

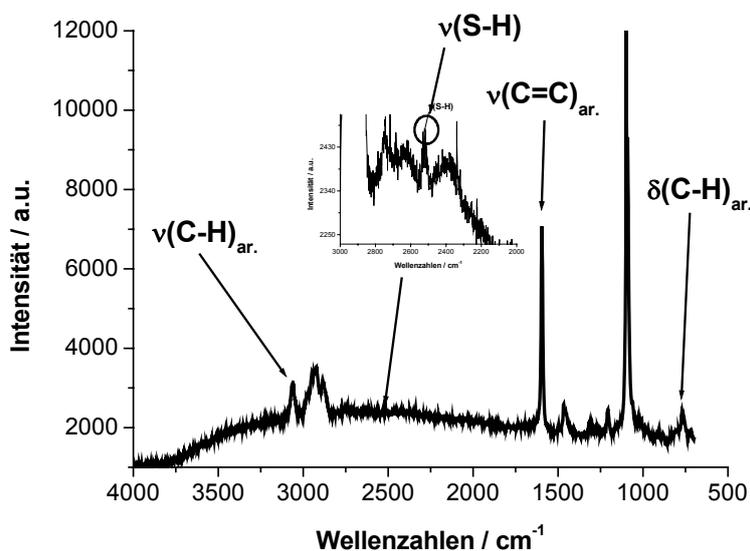


Abb. 8.4 FTIR-Spektrum der Verbindung SH.MCM 46

Die S-H-Valenzschwingung ist wider Erwarten von geringer Intensität. Bei kovalent gebundenen Alkylmercaptanen in MCM-41 zeigt diese Bande eine wesentlich höhere

Intensität<sup>18</sup>. Vergleichsmessungen des eingesetzten Rohmaterials 4-Brom-thiobenzol von Sigma Aldrich zeigten jedoch ebenfalls eine sehr schwache Ramanbande für die S-H-Valenzschwingung. Möglicherweise tritt diese Bande bei aromatischen Mercaptanen nicht so intensiv zutage wie bei aliphatischen Verbindungen.

Wie man den DSC/TGA-Daten entnehmen kann, ist der so hergestellte Festkörper bis zu einer Temperatur von 370°C thermisch stabil. Ab dieser Temperatur zersetzt sich die organische Komponente, die in einer Konzentration von 0.51mmolg<sup>-1</sup> im Festkörper vorliegt. Die vorgelagerte Stufe bei 105°C stammt von der Verdampfung in der Struktur vorhandener Lösemittelmoleküle wie etwa Methylchlorid und Wasserresten. Diese Moleküle verblieben entweder nach dem Waschvorgang bei der Synthese im porösen Festkörper oder wurden von diesem aus der Atmosphäre absorbiert.

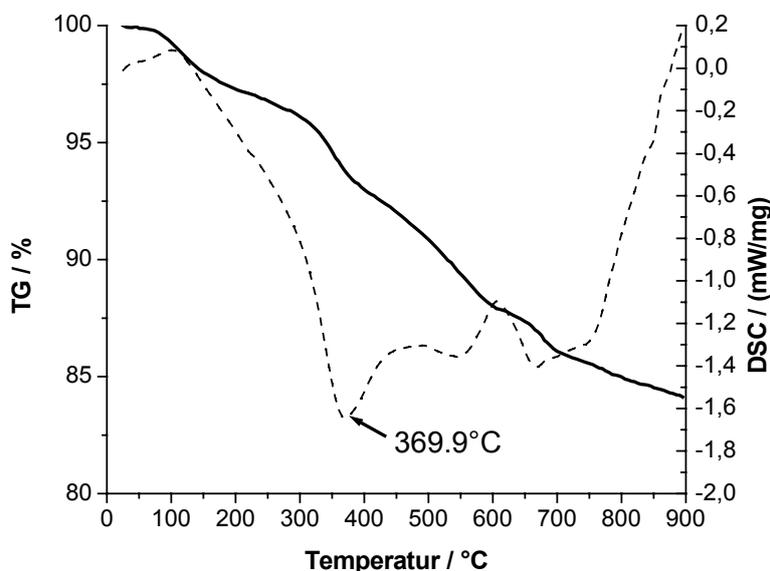


Abb. 8.5 TGA-/DSC-Messung der Verbindung SH.MCM **46** (DSC: gestrichelt)

Im UV-Vis-Spektrum zeigt sich gegenüber PH.MCM **39** ( $\alpha$ -Bande: 258nm) eine deutliche bathochrome Shift zu größeren Wellenlängen. Die  $\beta$ -Bande von SH.MCM liegt bei 269nm. Die bei höheren Wellenlängen liegende  $\alpha$ -Bande ist von wesentlich geringerer Intensität und ist daher nicht zu erkennen. Dies deckt sich mit den Erwartungen für eine Modifizierung mit einer Thiolgruppe am aromatischen Kern<sup>19</sup>.

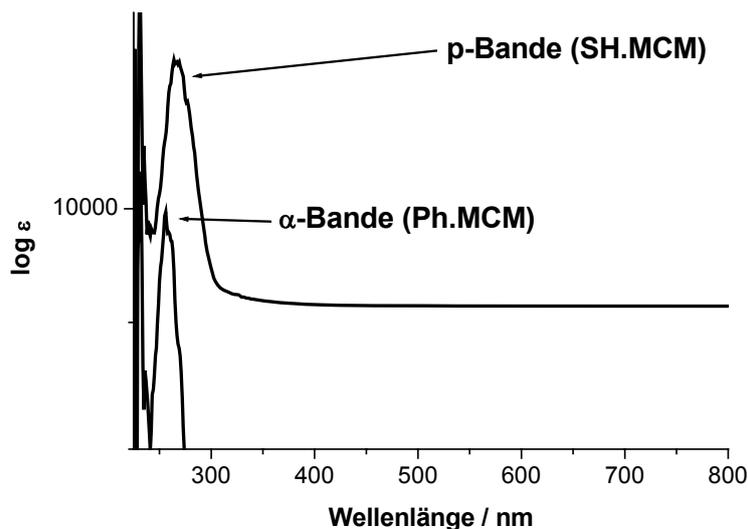


Abb. 8.6 UV-Vis-Spektrum der Verbindungen SH.MCM 46 und PH.MCM 39

Ein vergleichbar gutes Ergebnis ließ sich durch die Verankerung von 3-Bromthiophen an MCM-41 erreichen. Auch bei dieser Umsetzung blieb die mesoporöse Struktur intakt. In Analogie zu der Verbindung SH.MCM 46 trat ebenfalls ein Verlust an Kontrast im Pulverdiffraktogramm durch die Modifizierung auf.

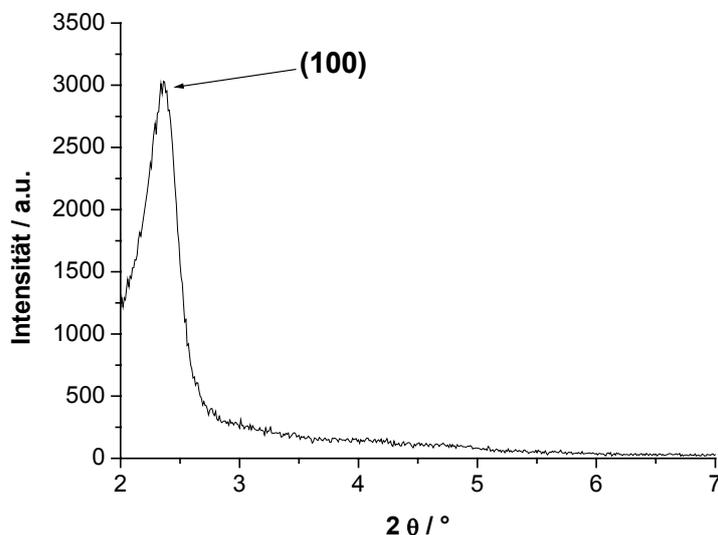


Abb. 8.7 Pulverdiffraktogramm der Verbindung TH.MCM 47

Die Sorptionsanalyse zeigte jedoch, dass die Porosität des Festkörpers erhalten werden konnte. Die spezifische Oberfläche sank auf  $571\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , das Porenvolumen auf  $0.44\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  und der Porenradius auf  $1.77\text{nm}$  ab. Wiederum wies die Isotherme die Form einer Typ-IV-Isotherme auf.

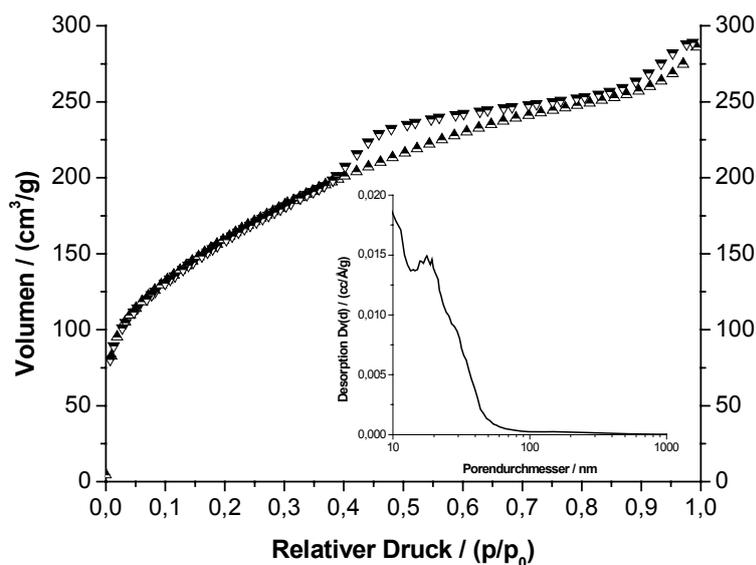


Abb. 8.8 Sorptionsisotherme der Verbindung TH.MCM **47** (Insert: Porendurchmesser)

Die Beladung mit Thiophen-Molekülen erreichte einen Wert für die organische Funktionalität von 0.84mmol/g bei einer Temperaturstabilität bis zu ca. 530°C.

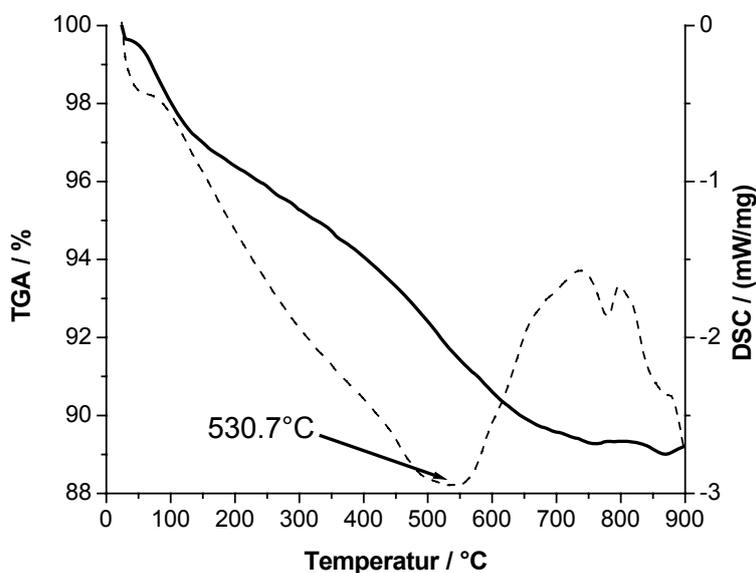
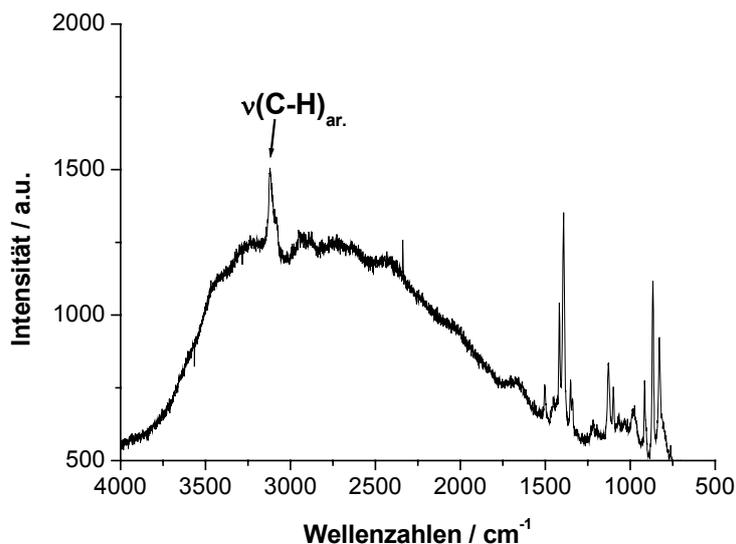
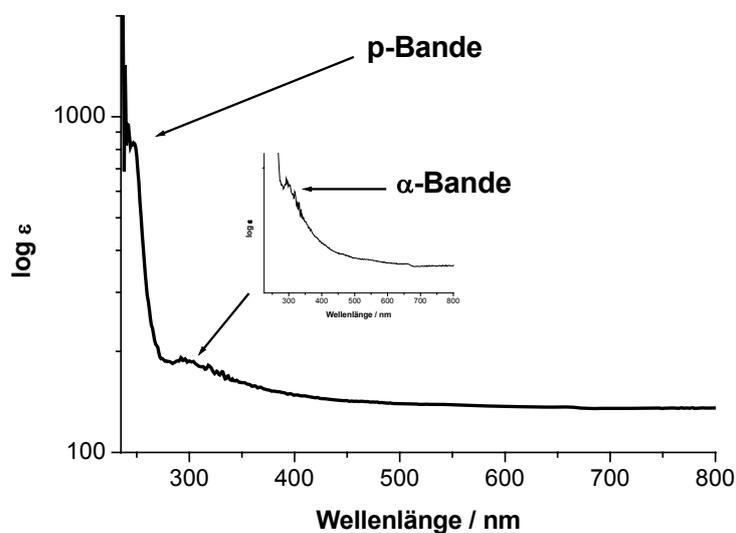


Abb. 8.9 TGA-/DSC-Messung der Verbindung TH.MCM **47** (DSC: gestrichelt)

Dass es sich bei dem verankerten Molekül tatsächlich um Thiophen handelte, konnte sehr schön anhand der Ramanspektroskopie gezeigt werden. Im Ramanspektrum treten die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei  $\nu = 3120\text{cm}^{-1}$  auf. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen C=C-Bindungen in Thiophen liegen bei  $\nu = 1500\text{cm}^{-1}$  und  $\delta = 827\text{cm}^{-1}$ .

Abb. 8.10 FTIR-Spektrum der Verbindung TH.MCM 47

Mittels UV-Vis-Spektroskopie kann das verankerte Molekül anhand der p-Bande bei 249nm und der schwachen  $\alpha$ -Bande bei 297nm identifiziert werden.

Abb. 8.11 UV-Vis-Spektrum der Verbindung TH.MCM 47

### 8.3.2 Verankerung stickstoffhaltiger Moleküle in den Poren von MCM-41

Zu den verankerten funktionellen Molekülen, die Stickstoff in ihrer Struktur enthalten, zählen die Aromaten Anilin und N,N-Dimethylanilin, die Heterocyklen Pyridin und Pyrimidin sowie die Verbindung Nitrobenzol. Die Amine offerieren aufgrund ihres

Zustandes (prim., sec., oder tertiäres Amin) eine große Bandbreite an weiteren Modifizierungsmöglichkeiten<sup>20,21,22</sup>. Da sie auch entsprechende  $pK_a$ -Werte besitzen, lassen sie sich in basenkatalysierten Reaktionen einsetzen<sup>23,24</sup>. Die Nitroverbindung stellt eine sogenannte maskierte Funktionalität dar. Sie kann diverse Folgereaktionen eingehen. Hierzu zählen unter anderem die Nef-Reaktion<sup>25</sup> und die Meyer-Reaktion<sup>26</sup>. Allen Umsetzungen der jeweiligen metallorganischen Verbindungen mit MCM-41 ist der Erhalt der mesoporösen Struktur gemein. Dies zeigt sich in den Daten der Pulverdiffraktometrie. Sämtliche Diffraktogramme der fünf stickstoffhaltigen Verbindungen weisen den für MCM-41 typischen (100)-Reflex auf. Die (110)- und (200)-Reflexe sind jedoch nur noch schwach ausgeprägt, was auf eine Abnahme des Kontrastes an der Porenwand durch die Modifizierung schließen lässt.

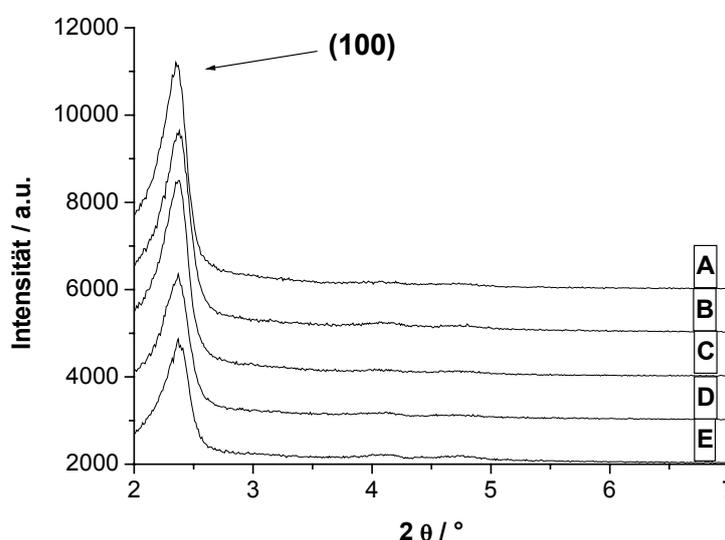
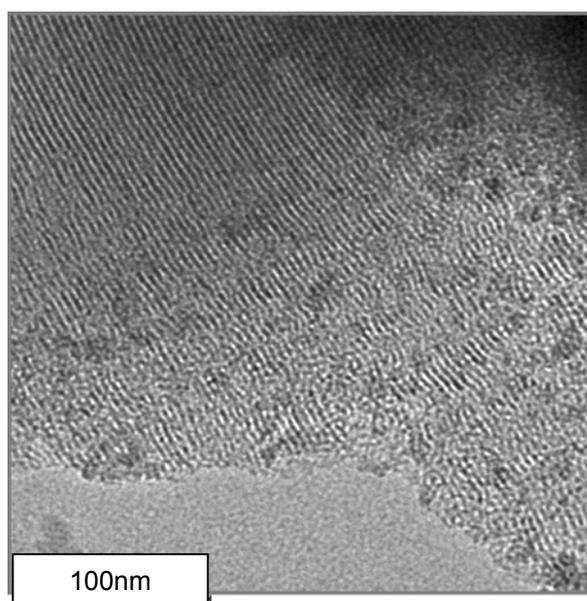


Abb. 8.12 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48** (A), NME<sub>2</sub>.MCM **49** (B), PY.MCM **50** (C), PYR.MCM **51** (D) und NO<sub>2</sub>.MCM **52** (E)

Der Erhalt der Struktur konnte mittels TEM-Untersuchungen am Beispiel von NME<sub>2</sub>.MCM **49** bestätigt werden. Man erkennt in der Senkrechten zur Blickrichtung klar die Kanalstruktur vom ursprünglichen Trägermaterial MCM-41 **2**. Der aus der Abbildung entnommene Porendurchmesser von 2.1nm stimmt gut mit dem aus den Stickstoff-Sorptionsdaten berechneten Durchmesser von 2.04nm überein.

Abb. 8.13 TEM-Aufnahmen der Verbindung NME2.MCM **49**

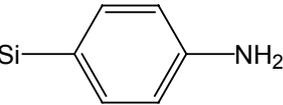
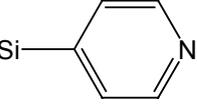
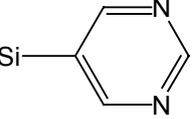
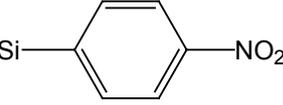
Der neue Festkörper NME2.MCM **49** zeigt eine charakteristische Typ-IV-Isotherme, weist jedoch in Analogie zu den übrigen verankerten stickstoffhaltigen Verbindungen eine reduzierte spezifische Oberfläche und ein verringertes Porenvolumen auf (vgl. Tab. 8.2 und Anhang 14.2).

Tab. 8.2 Daten der Sorptionsmessung der Verbindung NH<sub>2</sub>.MCM **48**, NME2.MCM **49**, PY.MCM **50**, PYR.MCM **51** und NO<sub>2</sub>.MCM **52**

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>		1091	2.08	0.65
NME2.MCM <b>49</b>		1063	2.04	0.63
PY.MCM <b>50</b>		1016	2.07	0.63
PYR.MCM <b>51</b>		441	1.73	0.33
NO <sub>2</sub> .MCM <b>52</b>		428	2.33	0.31

Diese Veränderungen in den Sorptionsdaten sind typisch für die organische Modifizierung der Oberfläche der Poren in mesoporösen Materialien. Die in diesem Fall erreichten Konzentrationen an organischen Spezies liegen zwischen 0.32mmol/g (NO<sub>2</sub>.MCM **52**) und 0.87mmol/g (PY.MCM **50**). Die Temperaturstabilität reicht von 340°C für PYR.MCM **51** bis zu 478°C für NH<sub>2</sub>.MCM **48** (vgl. Tab. 8.3 und Anhang 14.3).

Tab. 8.3 Daten der TGA-/DSC-Messung der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48**, NME<sub>2</sub>.MCM **49**, PY.MCM **50**, PYR.MCM **51** und NO<sub>2</sub>.MCM **52**

Bezeichnung	Struktur	Organischer Anteil [mmol/g]	Zersetzungstemperatur [°C]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>		0.60	478
NME <sub>2</sub> .MCM <b>49</b>		0.65	463
Py.MCM <b>50</b>		0.87	468
PYR.MCM <b>51</b>		0.65	340
NO <sub>2</sub> .MCM <b>52</b>		0.32	388

Um die reale Struktur der verankerten Moleküle zu untersuchen, wurden von jedem der fünf Festkörper Ramanspektren aufgezeichnet. Die Spektren der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48** und PYR.MCM **51** konnten aufgrund eines intensiven Hintergrunds, der vermutlich auf Fluoreszenz-Effekte zurückzuführen ist, nicht ausreichend charakterisiert werden. Als eine der wenigen Banden konnten für PYR.MCM **51** die aromatische C-H-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{CH}} = 3063\text{cm}^{-1}$  und die Deformations-Schwingung des Phenylrings bei  $\delta_{\text{CH}} = 1099\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Im Falle von NH<sub>2</sub>.MCM **48** konnte ausschließlich die Bande bei  $\nu_{\text{CH}} = 3060\text{cm}^{-1}$  den aromatischen C-H-Valenzschwingungen zugeordnet werden. PY.MCM **50** weist unter den Messbedingungen eine wesentlich geringere Fluoreszenz auf. So ließen sich die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei  $\nu_{\text{CH}} = 3081\text{cm}^{-1}$ , die C=C-

Valenzschwingungen bei  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1639\text{cm}^{-1}$  und die C-H-Deformationsschwingungen bei  $\delta_{\text{CH}} = 800\text{cm}^{-1}$  dem verankerten Pyridinmolekül zuordnen.

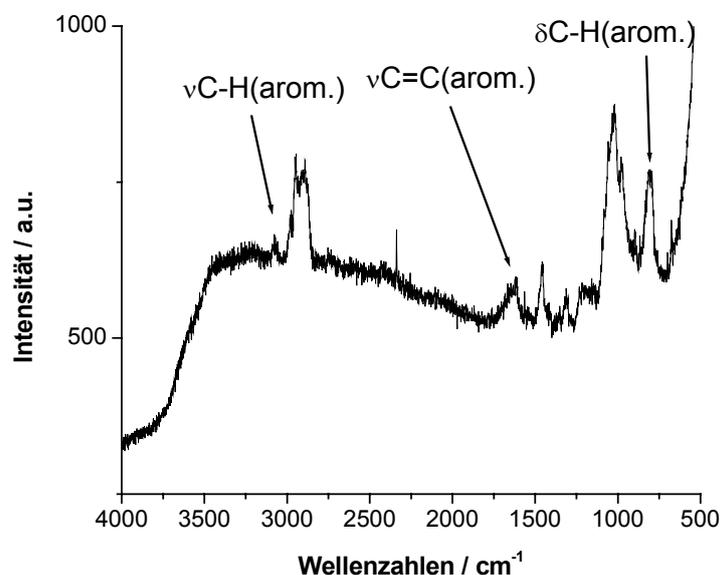


Abb. 8.14 Ramanspektrum der Verbindung PY.MCM **50**

Das in MCM-41 verankerte Molekül Anilin ließ sich ebenfalls anhand des Ramanspektrums charakterisieren. Die Banden bei  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) = 3067\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1606\text{cm}^{-1}$  und  $\delta(\text{C-H}) = 806\text{cm}^{-1}$  sind typisch für Anilin.

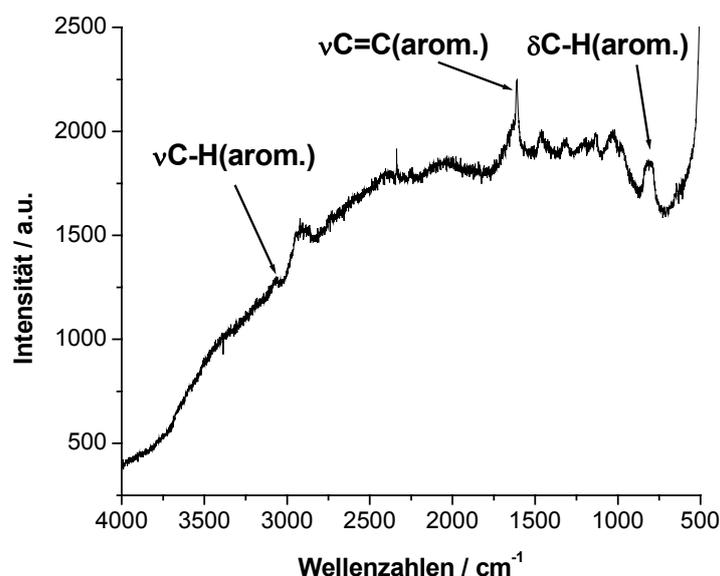


Abb. 8.15 Ramanspektrum der Verbindung NH2.MCM **48**

Die Nitrofunktionalität würde bei Raumtemperatur mit metallorganischen Reagenzien wie n-BuLi zu Aminen reagieren. Aus diesem Grunde musste der Metall-Halogen-

Austausch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Dass die Nitrofunktionalität bei der Umsetzung in  $\text{NO}_2\text{.MCM } \underline{52}$  erhalten blieb, lässt sich anhand der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung der NO-Bindung belegen. Die beiden Banden treten im Ramanspektrum bei  $\nu_{\text{as}} = 1565\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{s}} = 1364\text{cm}^{-1}$  auf. Der Phenylring wird durch die C=C-Valenzschwingung und die aromatische C-H-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{C=C}} = 1648\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{C-H}} = 806\text{cm}^{-1}$  charakterisiert. Die Auswertung der UV-Vis-Spektren bestätigte die bisherigen Analysetechniken. Man beobachtet im Vergleich der reinen monosubstituierten Benzole mit den im Festkörper verankerten Molekülen Anilin und N,N-Dimethylanilin zwar eine bathochrome Verschiebung von circa 10nm, die Lage der p- und  $\alpha$ -Banden in  $\text{NH}_2\text{.MCM } \underline{48}$  und  $\text{NME}_2\text{.MCM } \underline{49}$  zueinander ist jedoch typisch für diese Moleküle<sup>27</sup>.

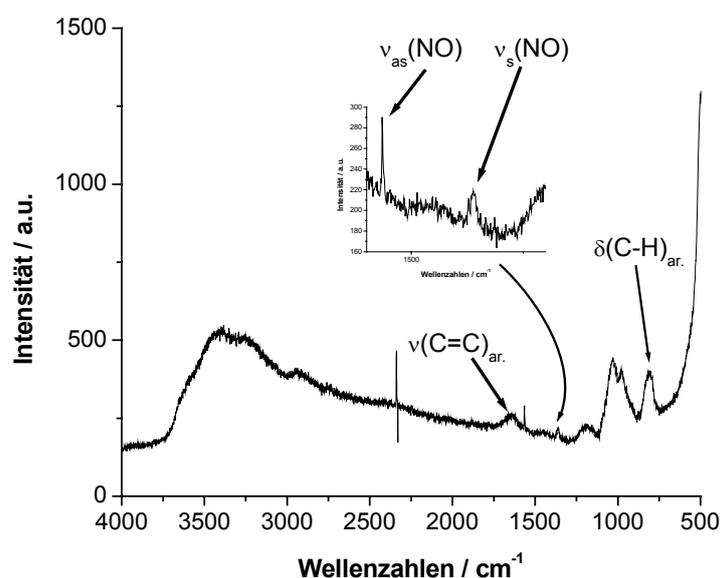


Abb. 8.16 Ramanspektrum der Verbindung  $\text{NO}_2\text{.MCM } \underline{52}$

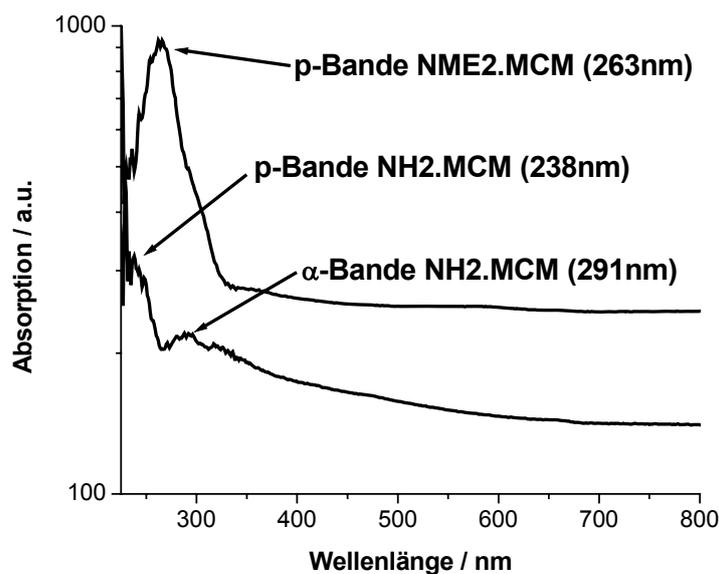


Abb. 8.17 UV-Vis-Spektren der Verbindungen NME2.MCM **49** und NH2.MCM **48**

Für die Verankerung der Heteroaromaten Pyridin und Pyrimidin in MCM-41 treten die charakteristischen  $n-\pi^*$ -Übergänge auf. Diese sind analog zu NH2.MCM **48** und NME2.MCM **49** um circa 10 nm bathochrom im Vergleich zu den organischen Molekülen Pyridin und Pyrimidin (als Feststoff) verschoben. Charakteristisch ist auch die stärkere bathochrome Verschiebung bei PYR.MCM **51** im Vergleich zu PY.MCM **50**, die bei mehrfacher Heteroatom-Substitution auftritt.

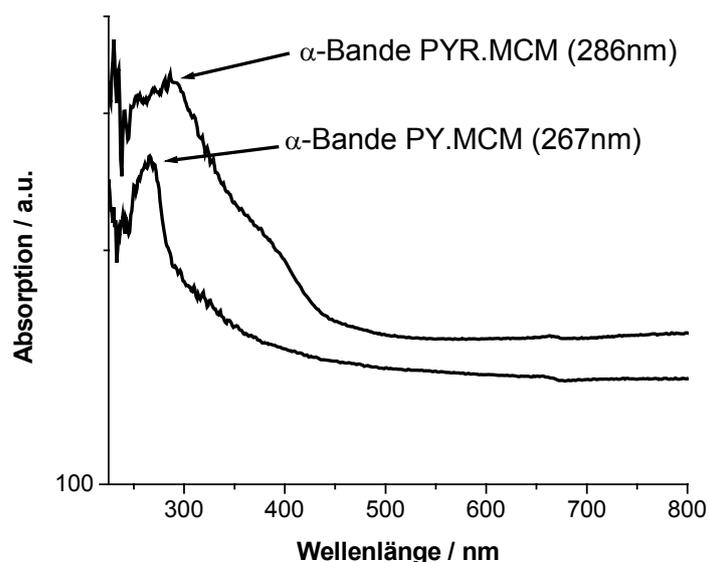


Abb. 8.18 UV-Vis-Spektren der Verbindungen PY.MCM **50** und PYR.MCM **51**

Die Modifizierung der Oberfläche von MCM-41 mit Nitrobenzol zeigte einen besonderen Effekt. Für gewöhnlich würde man die  $\alpha$ -Bande für das Molekül Nitrobenzol bei 269nm erwarten. Bedenkt man die Auswirkung der para-Substituion durch ein Siliziumatom bei NH<sub>2</sub>.MCM **48**, NME<sub>2</sub>.MCM **49** und den verankerten Heteroaromaten, die sich in einer bathochromen Verschiebung von etwa 10nm widerspiegeln, so ist die Verschiebung auf 306nm bei NO<sub>2</sub>.MCM **52** ungewöhnlich stark. Derartig starke Verschiebungen werden häufig beobachtet, wenn an einem Benzolring ein elektronenschiebender (Si) mit einem elektronenziehenden Rest (NO<sub>2</sub>-Gruppe) kombiniert werden<sup>28</sup>. Folglich kann man aus den UV-Vis-Daten den Schluss ziehen, dass sich die Silica-Gerüststruktur gegenüber den verankerten Aromaten eher als Elektronendonator erweist.

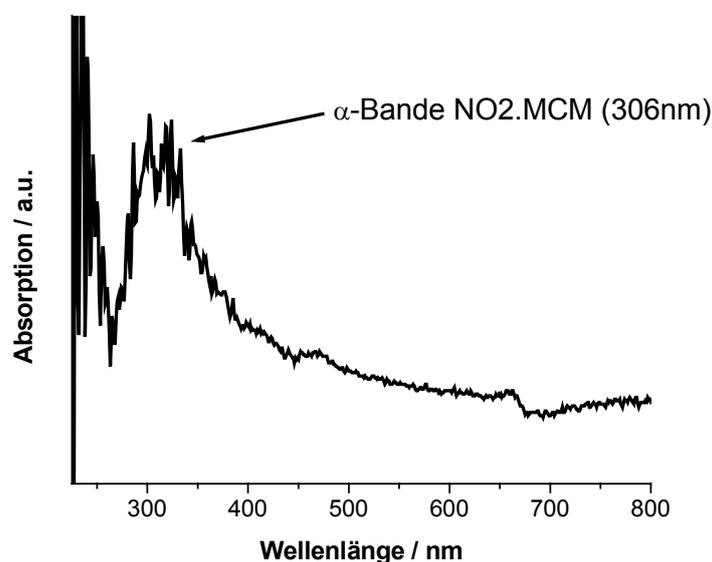


Abb. 8.19 UV-Vis-Spektrum der Verbindung NO<sub>2</sub>.MCM **52**

### 8.3.3 Verankerung von Molekülen mit Kohlenstoff-Funktionalität in MCM-41

Die Modifizierung durch Aromaten mit einer Kohlenstoff-Funktionalität erfolgte analog zu den bereits besprochenen Aromaten. Der Erhalt der mesoporösen Struktur wurde mittels Pulverdiffraktometrie und Sorptionsanalyse untersucht. Die 100-Reflexe sowie die (110)- und (200)-Reflexe der mesoporösen Materialien ließen sich allesamt aus den Pulverdaten indizieren. Die letzteren Reflexe zeigten wie in Kapitel 8.3.1 bereits erwähnt eine auf einen reduzierten Kontrast zurückzuführende verringerte Intensität, welche typisch für modifizierte mesoporöse Materialien ist<sup>17</sup>.

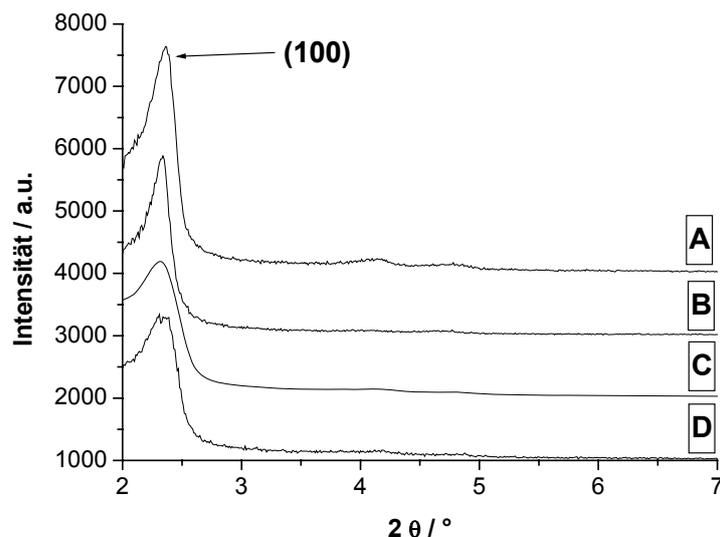


Abb. 8.20 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen CN.MCM **54** (A), CO<sub>2</sub>Et.MCM **55** (B), ACE.MCM **53** (C) und MEO.MCM **56** (D)

Die Sorptionsdaten der Verbindungen CN.MCM **54**, CO<sub>2</sub>Et.MCM **55**, ACE.MCM **53** und MEO.MCM **56** sind in Tabelle 8.4 aufgeführt (Isothermen siehe Anhang 14.1). Allen gemein ist der Erhalt der hohen Porosität, die definierte Porenradienverteilung und das hohe Porenvolumen.

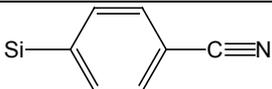
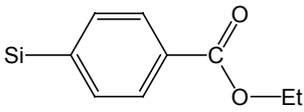
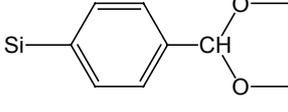
Tab. 8.4 Daten der Stickstoff-Sorptionsmessung der Verbindungen CN.MCM **54**, CO<sub>2</sub>Et.MCM **55**, ACE.MCM **53** und MEO.MCM **56**

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
CN.MCM <b>54</b>		774	2.17	0.52
CO <sub>2</sub> Et.MCM <b>55</b>		1074	2.11	0.64
ACE.MCM <b>53</b>		1005	2.04	0.58
MEO.MCM <b>56</b>		926	2.00	0.54

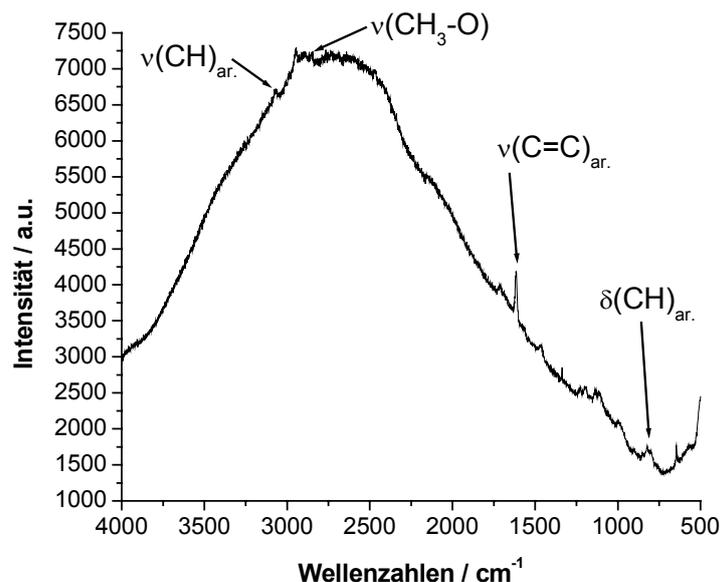
Die bei der Modifizierung erreichten Konzentrationen an organischer Funktionalität erreichten Werte zwischen 0.44mmol/g für CO<sub>2</sub>Et.MCM **55** und 0.72mmol/g für

MEO.MCM **56** (vgl. Tab. 8.5). Sämtliche modifizierte Feststoffe wiesen hohe Temperaturstabilitäten bis zu Temperaturen von 485°C auf (vgl. Anhang 14.2).

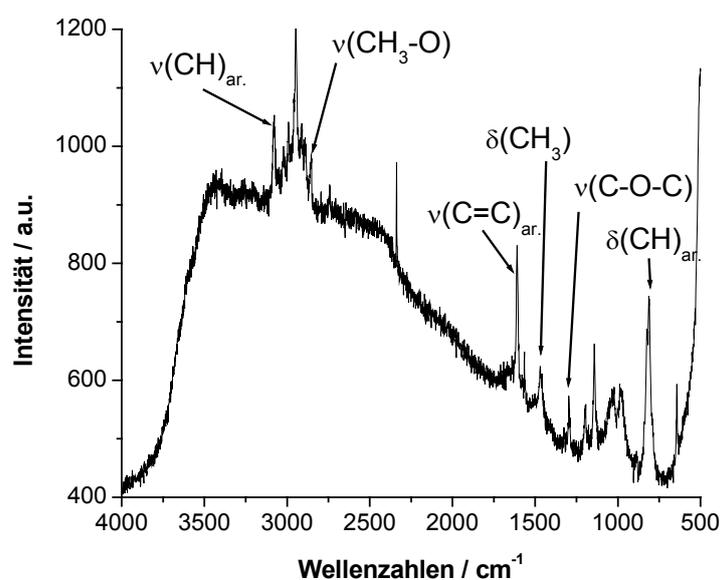
Tab. 8.5 Daten der TGA-/DSC-Messungen der Verbindungen CN.MCM **54**, CO<sub>2</sub>ET.MCM **55**, ACE.MCM **53** und MEO.MCM **56**

Bezeichnung	Struktur	Organischer Anteil [mmol/g]	Zersetzungstemperatur [°C]
CN.MCM <b>54</b>		0.54	423
CO <sub>2</sub> ET.MCM <b>55</b>		0.44	477
ACE.MCM <b>53</b>		0.46	485
MEO.MCM <b>56</b>		0.72	482

Die Charakterisierung der Struktur der organischen Oberflächenbeschichtung wurde mittels Ramanspektroskopie durchgeführt. Trotz des Auftretens einer hohen Fluoreszenz bei ACE.MCM **53** konnten einige charakteristische Banden für das in MCM-41 verankerte Molekül Benzaldehyd-dimethylacetal zugewiesen werden. Hierzu zählen die aromatischen C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen bei  $\nu_{\text{CH}} = 3070\text{cm}^{-1}$  und  $\delta_{\text{CH}} = 820\text{cm}^{-1}$ . Das Acetal wurde anhand der Bande bei  $\nu_{\text{CH}_3} = 2851\text{cm}^{-1}$  charakterisiert, da diese Bande einer Methylgruppe zugeordnet werden kann, die direkt über eine Einfachbindung an einen Sauerstoff gebunden ist. Die C=C-Valenzschwingung des Benzolrings liegt bei  $\nu_{\text{C=C}} = 1614\text{cm}^{-1}$ .

Abb. 8.21 Ramanspektrum der Verbindung ACE.MCM **53**

Die Verbindung MEO.MCM **56** weist eine nur geringe Fluoreszenz unter den Messbedingungen auf und kann so gut charakterisiert werden. Der aromatische Ring wird durch die aromatischen C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen ( $\nu_{\text{CH}} = 3080\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}} = 811\text{cm}^{-1}$ ) und die C=C-Valenzschwingung des Benzolringes bei  $\nu_{\text{C=C}} = 1610\text{cm}^{-1}$  beschrieben.

Abb. 8.22 Ramanspektrum der Verbindung MEO.MCM **56**

Der Methylether zeigt typische Banden der symmetrischen CH-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{CH}_3} = 2856\text{cm}^{-1}$  für die  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Gruppierung und die der Etherbindung (C-O-C) bei  $\nu_{\text{C-O}} = 1293\text{cm}^{-1}$ . Außerdem kann die Bande bei  $\delta = 1468\text{cm}^{-1}$  der Deformationsschwingung der Methylgruppe des Ethers zuordnet werden. Im Falle von CO2ET.MCM **55** musste sowohl Raman- als auch die FTIR-Spektroskopie herangezogen werden, um eine eindeutige Charakterisierung zu gewährleisten. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie, deren Stärken in der Detektion unpolarer Schwingungen liegen, ließen sich die Alkylgruppen des Esters und der aromatische Ring des Benzoessäureethylesters charakterisieren. Die Alkylgruppen zeigen Banden bei  $\nu_{\text{CH}_2} = 2947\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_3} = 2875\text{cm}^{-1}$  und  $\delta_{\text{CH}_2} = 1464\text{cm}^{-1}$ . Der Benzolring wird durch die C=C-Valenzschwingung bei  $\nu_{\text{C=C}} = 1625\text{cm}^{-1}$  und die aromatische C-H-Deformationsschwingung bei  $\delta_{\text{CH}} = 803\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen.

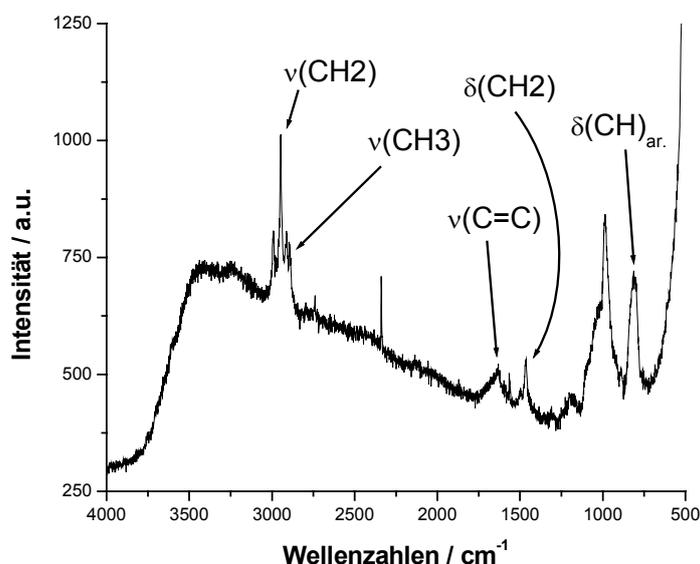


Abb. 8.23 Ramanspektrum der Verbindung CO2ET.MCM **55**

Die polare C=O-Schwingung des Ethylesters konnte mittels Ramanspektroskopie nicht nachgewiesen werden. Um den erfolgten Einbau der Funktionalität zu beweisen, wurde eine DRIFT-Messung aufgezeichnet. In diesem Spektrum konnte neben den bereits im Ramanspektrum detektierten Banden die für die mesoporöse Matrix typischen Si-O-Si-Valenzschwingungen bei  $\nu_{\text{as}} = 1240\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{as}} = 1083\text{cm}^{-1}$  und die Bande für Oberflächensilanole bei  $\nu = 956\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei asymmetrischen Banden im Bereich um  $1100\text{cm}^{-1}$  ist typisch für eine vernetzte Silica-Struktur wie die mesoporöse Gerüststruktur. Bei Disiloxanen

oder kleinen Cyclosiloxanen würde man hingegen nur eine Bande beobachten. Die C=O-Valenzschwingung des Esters trat bei  $\nu_s = 1783\text{cm}^{-1}$  auf.

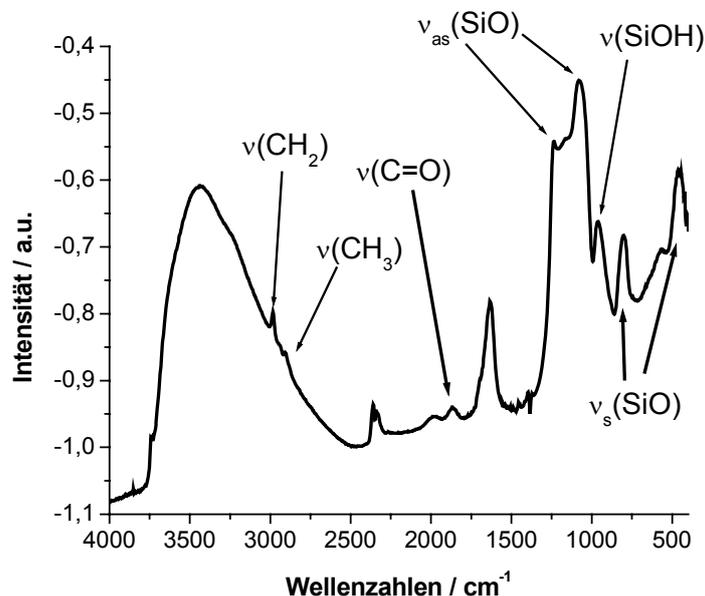
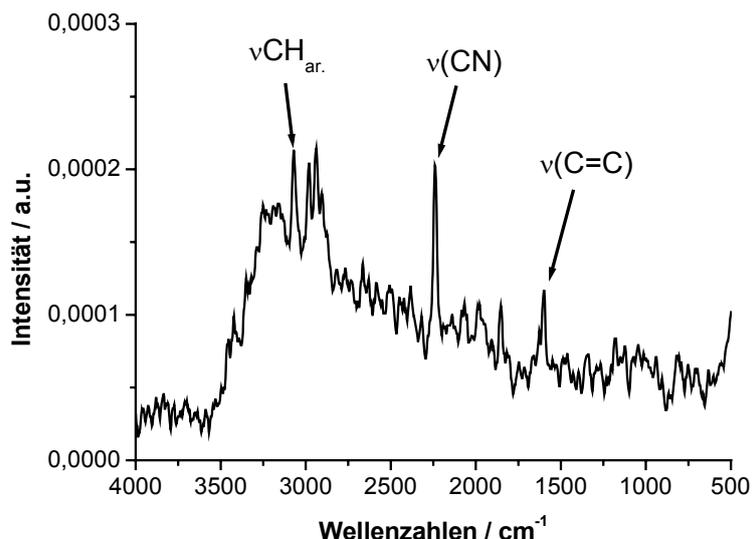
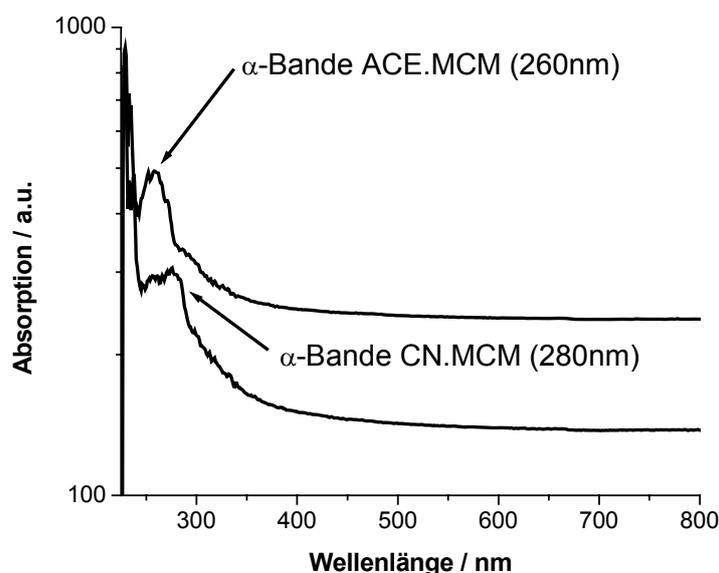


Abb. 8.24 FTIR-Spektrum der Verbindung CO2ET.MCM **55**

Im Fingerprint-Bereich des FTIR-Spektrums von CO2ET.MCM **55** zeigen sich noch die intensiven Banden der symmetrischen Valenzschwingungen des mesoporösen Silicats bei  $\nu_s = 798\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_s = 451\text{cm}^{-1}$ . Das Auftreten der beiden Banden tritt vermutlich in Analogie zu dem oben angesprochenen Splitting der asymmetrischen Valenzschwingung auf. Die Verankerung von Benzonitril in der Verbindung CN.MCM **54** ließ sich eindeutig mittels Ramanspektroskopie nachweisen. Sowohl die Valenzschwingung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung bei  $\nu_{\text{CN}} = 2239\text{cm}^{-1}$  als auch die aromatischen CH- und C=C-Valenzschwingungen des Benzolrings bei  $\nu_{\text{CH}} = 3073\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{C=C}} = 1601\text{cm}^{-1}$  sind im Spektrum klar zu erkennen.

Abb. 8.25 Ramanpektrum der Verbindung CN.MCM **54**

Die Auswertung der UV-Vis-Spektren zeigte einen vergleichbaren Effekt der bathochromen Verschiebung, der wie bereits in Kapitel 8.3.2 erwähnt bei den stickstoffhaltigen Verbindungen beobachtet werden konnte. Die Verschiebung beträgt hierbei im Vergleich zu Literaturdaten im Mittel 10nm. Dies zeigt sich sowohl in den Spektren von ACE.MCM **53** als auch CN.MCM **54**. Die Absorptionsmaxima der jeweiligen  $\alpha$ -Bande liegen bei  $\lambda_{\text{ACE}} = 260\text{nm}$  beziehungsweise  $\lambda_{\text{CN}} = 280\text{nm}$ .

Abb. 8.26 UV-Vis-Spektrum der Verbindungen ACE.MCM **53** und CN.MCM **54**

Ein analoges Verhalten ist auch für die Verbindungen CO<sub>2</sub>ET.MCM **55** und MEO.MCM **56** zu beobachten. Die Absorptionsmaxima der  $\alpha$ -Banden liegen für MEO.MCM **56** bei  $\lambda = 277\text{nm}$  (Lit.:269nm) und für CO<sub>2</sub>ET.MCM **55** bei  $\lambda = 297\text{nm}$ .

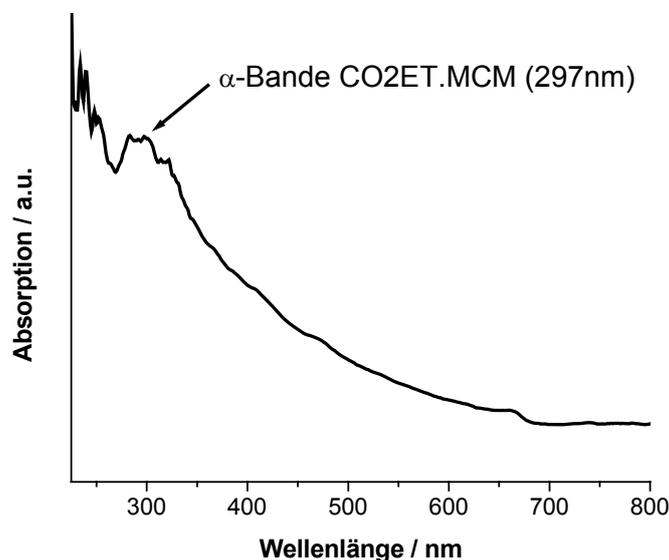


Abb. 8.27 UV-Vis-Spektrum der Verbindung CO<sub>2</sub>ET.MCM **55**

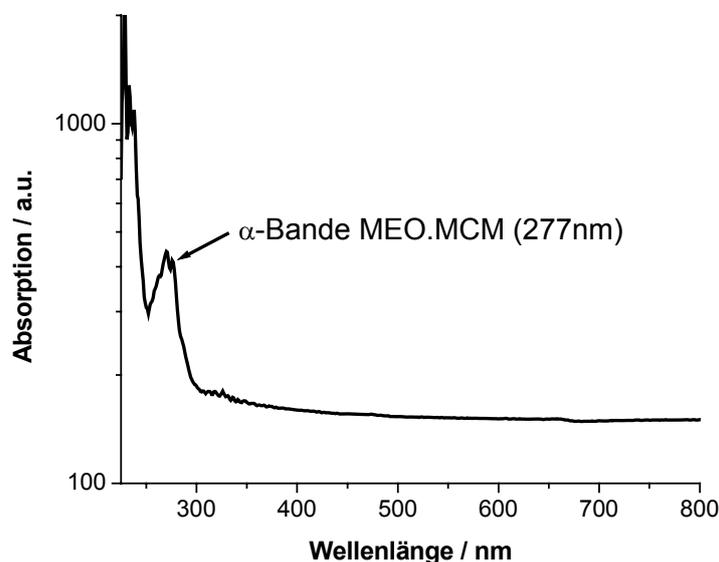


Abb. 8.28 UV-Vis-Spektrum der Verbindung MEO.MCM **56**

#### 8.4 Zusammenfassung

Neben den „klassischen“ Funktionalitäten wie primären Aminen oder Mercaptanen konnten neuartige funktionelle Gruppen wie die Heteroaromaten Thiophen, Pyridin und Pyrimidin in dem mesoporösen Silicat MCM-41 verankert werden. Ferner wurden

Ester, Ether, Nitrogruppen und Nitrile als Funktionalitäten in den Festkörper eingebracht. Sämtliche funktionelle Gruppen sind, im Gegensatz zur klassischen Modifizierung mittels „Grafting-Reagentien“ direkt an einen aromatischen Kern gebunden und bieten hiermit neben den Modifizierungsmöglichkeiten an den funktionellen Gruppen auch noch die Option, den aromatischen Ring an sich zu modifizieren. Neben den äußerst milden Reaktionsbedingungen und der mit vier Stunden kurzen Reaktionszeit ist auch der ökonomische Nutzen beachtlich. Sämtliche funktionelle Gruppen konnten zu einem deutlich reduzierten Preis pro Mol in dem Festkörper verankert werden. Dies liegt primär in den Kosten der Ausgangsverbindungen (vgl. Abb. 8.26). Die für die metallorganische Modifizierung verwendeten Chemikalien sind häufig Standardprodukte der Feinchemikalien produzierenden Industrie und damit deutlich billiger als Trialkoxy- oder Trichlorosilane. Hinzu kommt noch, dass manche Verbindungen wie etwa Thiophen, Pyrimidin, Nitrobenzol oder Benzoesäureethylester als Organosilane kommerziell nicht erhältlich sind. Folglich erwies sich die metallorganische Modifizierung mit funktionellen Aromaten als rasche, simple und ökonomisch vorteilhafte Methode, um mesoporöse Silica-Materialien funktionell zu modifizieren.

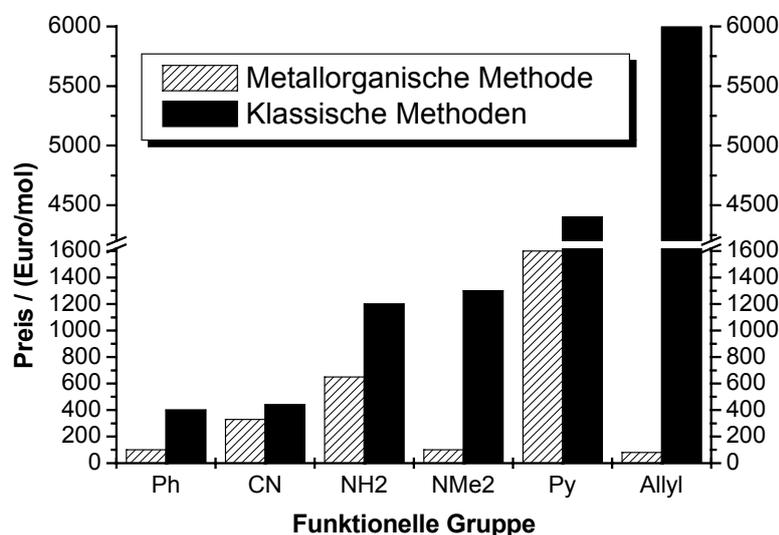


Abb. 8.29 Überblick über die aktuellen Preise der metallorganischen Edukte im Vergleich zu ausgewählten klassischen Organosilanen

## 8.5 Literatur

- [1] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. 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
- [2] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.*, **2003**, *15(11)*, 2161
- [3] N. Igarashi, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 3631
- [4] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, *402*, 867
- [5] J. S. Chang, J. S. Hwang, S. E. Park, *Res. Chem. Intermed.*, **2003**, *29(7-9)*, 921
- [6] G. E. Fryxell, J. Liu, *Surf. Sci. Ser.*, **2000**, *90*, 665
- [7] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *70*, 135
- [8] C. M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127(28)*, 10045
- [9] B. Lindlar, M. Luechinger, A. Roethlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12(3)*, 528
- [10] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, *17*, 407
- [11] Sigma-Aldrich-Cooperation, *Produktnummer 5208696*
- [12] W. E. Parham, L. D. Jones, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 1187
- [13] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1353
- [14] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*, **1998**, *23. Aufl.*, 159
- [15] D. Sellmann, G. Freyberger, M. Moll, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1989**, *44(9)*, 1015
- [16] M. G. Voronkov, V. K. Roman, E. A. Maletina, *Synthesis*, **1982**, *4*, 277
- [17] B. Schaefer, D. Balszunat, W. Langel, B. Asmussen, *Mol. Phys.*, **1996**, *89(4)*, 1057
- [18] J. Kobler, Diplomarbeit, *LMU München*, **2004**

- [19] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, 5. Aufl., 9
- [20] A. Simion, C. Simion, T. Kanda, S. Nagashima, Y. Mitoma, T. Yamada, K. Mimura, M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 2071
- [21] R. Comi, R. W. Franck, M. Reitano, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3107
- [22] A. C. Cope, D. L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3854
- [23] S. M. Mennen, J. D. Gipson, Y.R. Kim, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(6), 1654
- [24] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44(3), 466
- [25] H. W. Pinnick, *Org. React.*, **1990**, 38, 655
- [26] V. Meyer, C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1873**, 6, 1168
- [27] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, 5. Aufl., 14
- [28] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, 5. Aufl., 15

**9 Methoden zum Aufbau komplexer Strukturen in den Poren von MCM-41**

9	Methoden zum Aufbau komplexer Strukturen in den Poren von MCM-41.....	161
9.1	Einleitung .....	162
9.1.1	Einführung in die Thematik.....	162
9.1.2	Zielsetzung.....	163
9.2	Experimenteller Teil.....	163
9.2.1	Modifizierung von Verbindungen mit Schwefel-Funktionalität .....	163
9.2.1.1	Alkylierung des Thiols in SH.MCM.....	163
9.2.1.2	Oxidation des Thiols in SH.MCM .....	164
9.2.2	Modifizierung von Verbindungen mit Stickstoff-Funktionalität .....	164
9.2.2.1	Alkylierung des primären Amins in NH <sub>2</sub> .MCM .....	164
9.2.2.2	Synthese eines Imins in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM .....	164
9.2.2.3	Synthese eines Amids in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	164
9.2.2.4	Modifizierungen von NH <sub>2</sub> .MCM durch Diazotierung .....	165
9.2.2.4.1	Die Sandmeyer-Reaktion in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	165
9.2.2.4.2	Azokupplung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	165
9.2.2.4.3	Meerwein-Alkylierung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM .....	166
9.2.3	Modifizierung von Verbindungen mit Kohlenstoff-Funktionalität.....	166
9.2.3.1	Hydrolyse des Acetals zum Aldehyd in ACE.MCM .....	166
9.2.3.2	Hydrolyse des Nitrils zum Amid in CN.MCM.....	166
9.3	Diskussion der Ergebnisse.....	168
9.3.1	Modifizierungen von mesoporösen Verbindungen mit Schwefel- Funktionalität.....	168
9.3.1.1	Alkylierung des Thiols in SH.MCM.....	168
9.3.1.2	Oxidation des Thiols in SH.MCM .....	171
9.3.2	Modifizierungen von mesoporösen Festkörpern mit Stickstoff- Funktionalität.....	174
9.3.2.1	Alkylierung von NH <sub>2</sub> .MCM zum quartären Ammoniumsalz.....	174
9.3.2.2	Bildung einer Schiffschen Base in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	176
9.3.2.3	Peptidkupplung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	179
9.3.2.4	Modifizierung von NH <sub>2</sub> .MCM durch Diazotierung .....	183
9.3.2.4.1	Die Sandmeyer-Reaktion in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	184
9.3.2.4.2	Azokupplung in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM.....	187

9.3.2.4.3	Meerwein-Schuster-Reaktion in den Poren von NH <sub>2</sub> .MCM .....	190
9.3.3	Modifizierungen von mesoporösen Verbindungen mit Kohlenstoff-Funktionalität.....	192
9.4	Zusammenfassung.....	200
9.5	Literatur .....	201

## 9.1 Einleitung

### 9.1.1 Einführung in die Thematik

Nachdem es im Rahmen dieser Arbeit gelungen war, zahlreiche funktionelle Aromaten, Olefine und Acetylderivate in den Poren des mesoporösen Silicats MCM-41 zu verankern, galt es nun die Möglichkeiten zum Aufbau komplexer Strukturen auf Basis dieser Modifikationen zu demonstrieren. Die bisher durch konventionelle Methoden<sup>1,2</sup> in poröse Festkörper einbrachten Funktionalitäten sind begrenzt und schränkten so den Aufbau komplexer organischer beziehungsweise metallorganischer Strukturen stark ein.

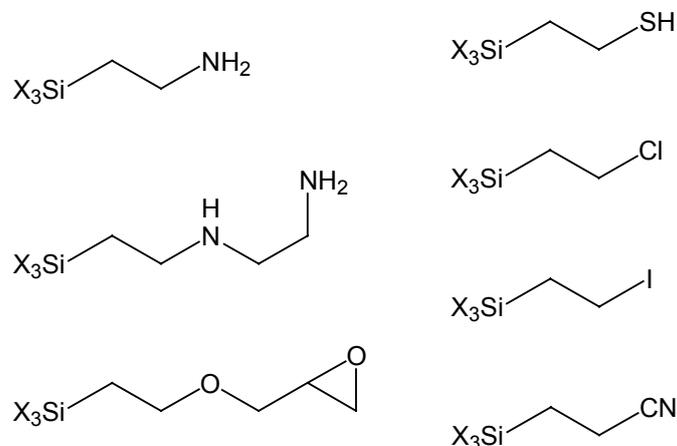


Abb. 9.1 Überblick über die traditionell verwendeten kommerziell erhältlichen funktionellen Alkylalkoxysilane

Wünschenswert wäre es, möglichst die gesamte Palette der modernen organischen Chemie für den Aufbau organischer Strukturen in den porösen Festkörpern nutzen zu können. Eines der wichtigsten Kriterien sollte eine schonende Reaktionsfolge sein, um die mesoporöse Matrix nicht unnötig zu beschädigen. Ferner ist es nötig, Reaktionen zu definieren, die mit einem möglichst hohen Umsatz verlaufen. Dies begründet sich darin, dass ein geringer Umsatz bei der nachträglichen Modifikation Festphasen-gebundener Moleküle zu einem unerwünschten Produktgemisch im

Festkörper führen würde. Die Bindung an eine feste Matrix bietet aber auch den Vorteil, Edukte im Überschuss einsetzen zu können und nach erfolgter Reaktion eventuellen Rückstand durch Filtration abtrennen zu können. Da auf diesem Gebiet der Chemie mesoporöser Festkörper in den meisten Fällen der bisher publizierten Arbeiten auf kommerziell erhältliche Reagenzien zurückgegriffen wurde, bietet sich ein weites Betätigungsfeld an.

### 9.1.2 Zielsetzung

Der Schwerpunkt dieser Problemstellung sollte auf dem Einsatz von Kupplungsmethoden liegen, die durch konventionelle Methoden mittels Trichloro- beziehungsweise Trialkoxysilanen nicht offeriert werden können. Ferner sollten durch nachträgliche Modifizierungen der verankerten organischen Moleküle weitere Funktionalitäten eingeführt werden, die unter den Reaktionsbedingungen der metallorganischen Verankerung nicht stabil gewesen wären.

Zu diesen Funktionalitäten zählen Gruppen wie Carbonsäureamide, Aldehyde, Sulfonsäuren, Sulfoniumsalze, Ammoniumsalze, Azide und Halogenide. Der Aufbau komplexer Strukturen sollte sich auf die „ship-in-a-bottle“ Synthese von Azofarbstoffen, Peptidstrukturen, Iminen (Schiff-Basen) und die Synthese von optischen Aufhellern beschränken.

## 9.2 Experimenteller Teil

### 9.2.1 Modifizierung von Verbindungen mit Schwefel-Funktionalität

#### 9.2.1.1 Alkylierung des Thiols in SH.MCM

100mg SH.MCM werden bei 60°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre in wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN suspendiert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur mit 309µl (1.5mmol) Ethyliodid versetzt und bei der Temperatur für 2h gerührt. Die Suspension wird für eine weitere Stunde bei 60°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und zwei mal mit je 50ml CH<sub>3</sub>CN und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff SR3<sup>+</sup>.SH.MCM **57** wird mittels Soxhletextraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt.

### 9.2.1.2 Oxidation des Thiols in SH.MCM

100mg SH.MCM werden bei 50°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 4ml (35.3mmol) 30%-iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung suspendiert und bei Raumtemperatur für 16h gerührt. Im Anschluss wird die Suspension filtriert und zwei mal mit je 50ml Wasser und Methanol gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff SO<sub>3</sub>H.SH.MCM **58** wird mittels Soxhletextraktion gereinigt.

## 9.2.2 Modifizierung von Verbindungen mit Stickstoff-Funktionalität

### 9.2.2.1 Alkylierung des primären Amins in NH<sub>2</sub>.MCM

100mg NH<sub>2</sub>.MCM werden bei 60°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre in wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN suspendiert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur mit 515.0µl (2.5mmol) Ethyliodid versetzt und bei der Temperatur für 4h gerührt. Die Suspension wird für zwei weitere Stunden bei 60°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und zwei mal mit je 50ml CH<sub>3</sub>CN und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff NR<sub>4</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **59** wird mittels Soxhletextraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt.

### 9.2.2.2 Synthese eines Imins in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM

100mg NH<sub>2</sub>.MCM werden bei 60°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 5ml (49.2mmol) wasserfreiem, frisch destilliertem Benzaldehyd suspendiert. Die Suspension wird für 4h bei 80°C gerührt. Die abgekühlte Suspension wird filtriert, und zwei mal mit je 50ml Methanol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff IM.NH<sub>2</sub>.MCM **60** wird mittels Soxhletextraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt.

### 9.2.2.3 Synthese eines Amids in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM

40.8mg (0.30mmol) HOBt und 116.2mg (0.30mmol) N-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-L-phenylalanin (FmocPheOH) werden in 3ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wird fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und mit einer Lösung von 46.0ml (0.30mmol) Diisopropylcarbodiimid (DIC) in 1.5ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Die klare, farblose Lösung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer Suspension von 100mg bei

60°C im Vakuum getrocknetem NH<sub>2</sub>.MCM in 2ml DMF gegeben. Die resultierende Suspension wird für 6h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und zwei mal mit je 50ml DMF und Toluol gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff FmocPhe.NH<sub>2</sub>.MCM **61** wird mittels Soxhletextraktion durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt.

#### 9.2.2.4 Modifizierungen von NH<sub>2</sub>.MCM durch Diazotierung

Zur Diazotierung werden 200mg NH<sub>2</sub>.MCM bei 60°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird bei 0°C mit 4ml 2m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die Suspension wird bei 0°C fünf Minuten gerührt und langsam mit einer Lösung von 103.5mg (1.5mmol) NaNO<sub>2</sub> in 2ml dest. Wasser versetzt. Die Suspension wird 15 Minuten bei 0°C gerührt und das entstandene N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM direkt für die folgenden Azokupplungen beziehungsweise Funktionalisierung eingesetzt.

##### 9.2.2.4.1 Die Sandmeyer-Reaktion in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM

200mg N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM aus Vorschrift 9.2.2.4 werden tropfenweise mit einer Lösung von 10mmol des entsprechenden Salzes beziehungsweise der entsprechenden konzentrierten Säure in 4ml Wasser versetzt (vgl. Tab. 9.1). Falls erforderlich, werden die Katalysatoren als wässrige Lösungen in einer Menge von 15mol% zugetropft (vgl. Tab. 9.1). Man hält die Reaktionslösung für 15 Minuten unter 5°C und erwärmt anschließend eine Stunde auf 80°C. Die Reaktionsprodukte werden filtriert, zwei mal mit je 50ml Wasser und Methanol gewaschen und mittels Soxhletextraktion gereinigt (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Man erhält farblose Feststoffe.

Tab. 9.1 Eingesetzte Salze und Katalysatoren in der Sandmeyer-Reaktion

Eintrag	Salz/Säure	Katalysator	Produkt
1	NaN <sub>3</sub>	-	N <sub>3</sub> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>62</b>
2	HCl conc.	CuCl	Cl.NH <sub>2</sub> .MCM <b>63</b>
3	HBr conc.	CuBr	Br.NH <sub>2</sub> .MCM <b>64</b>
4	NaI	-	I.NH <sub>2</sub> .MCM <b>65</b>

##### 9.2.2.4.2 Azokupplung in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM

200mg N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM aus Vorschrift 9.2.2.4 werden tropfenweise bei 0°C mit 5ml (39.4mmol) N,N-Dimethylanilin versetzt. Die entstandene rote Suspension wird 15

Minuten bei 0°C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert, zwei mal mit je 50ml Wasser, Ethanol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und abschließend mittels Soxhletextraktion gereinigt (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Man erhält AZ.NH<sub>2</sub>.MCM **66** als gelben Feststoff.

#### 9.2.2.4.3 Meerwein-Alkylierung in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM

200mg N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM aus Vorschrift 9.2.2.4 werden tropfenweise unter 5°C mit einer Lösung von 0.92g (6.25mmol) Zimtsäure in 7.5ml Aceton versetzt. Man fügt eine wässrige Lösung von Natriumacetat zu bis sich ein pH-Wert von pH = 3-4 einstellt. Nun fügt man in kleinen Portionen CuCl<sub>2</sub> hinzu, bis die Gasentwicklung abklingt. Die Temperatur der Suspension darf hierbei 5°C nicht übersteigen. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur und noch einer weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die Suspension wird filtriert, drei mal mit je 50ml Wasser, Ethanol und Methylenchlorid gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Soxhletextraktion (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Man erhält STI.NH<sub>2</sub>.MCM **67** als farblosen Feststoff.

### 9.2.3 Modifizierung von Verbindungen mit Kohlenstoff-Funktionalität

#### 9.2.3.1 Hydrolyse des Acetals zum Aldehyd in ACE.MCM

200mg ACE.MCM werden bei 60°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in 4ml einer 1:1 Mischung aus Trifluoressigsäure (TFA) und dest. Wasser suspendiert. Die Suspension wird für 5h bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss auf 20ml Wasser gegossen, filtriert und zwei mal mit je 50ml Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der erhaltene Feststoff CHO.ACE.MCM **68** wird mittels Soxhletextraktion (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt.

#### 9.2.3.2 Hydrolyse des Nitrils zum Amid in CN.MCM

200mg CN.MCM werden bei 60°C für 2h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in 2.5ml einer 4:1 Mischung aus Trifluoressigsäure (TFA) und konzentrierter Schwefelsäure suspendiert. Die Suspension wird für 4h bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss auf 20ml Eiswasser gegossen, filtriert und drei mal mit je 50ml Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der erhaltene Feststoff CONH<sub>2</sub>.CN.MCM **69** wird mittels Soxhletextraktion (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt.

### 9.2.4 Nomenklatur der in Kapitel 9 synthetisierten Verbindungen

Sämtliche für diesen Teil der vorliegenden Arbeit hergestellten Verbindungen sind in Tabelle 9.2 aufgeführt und mit einem Produkt-Code versehen, um sie im weiteren Text zuordnen zu können. Die Basis des Codes bildet das Material MCM-41. Modifizierungen werden als Abkürzung der Funktionalität vorangestellt.

Tab. 9.2 Struktur und Nomenklatur der in diesem Kapitel synthetisierten Proben

Eintrag	Struktur	Bezeichnung
1		SR3 <sup>+</sup> .SH.MCM <b>57</b>
2		SO3H.SH.MCM <b>58</b>
3		NR4 <sup>+</sup> .NH2.MCM <b>59</b>
4		IM.NH2.MCM <b>60</b>
5		FmocPhe.NH2.MCM <b>61</b>
6		N3.NH2.MCM <b>62</b>
7		Cl.NH2.MCM <b>63</b>
8		Br.NH2.MCM <b>64</b>
9		I.NH2.MCM <b>65</b>
10		AZ.NH2.MCM <b>66</b>
11		STI.NH2.MCM <b>67</b>
12		CHO.ACE.MCM <b>68</b>
13		CONH2.CN.MCM <b>69</b>

### 9.3 Diskussion der Ergebnisse

#### 9.3.1 Modifizierungen von mesoporösen Verbindungen mit Schwefel-Funktionalität

Mercaptane können in der organischen Chemie durch eine Vielzahl von Reaktionen modifiziert werden. Hierzu zählen die Alkylierung, die Oxidation zu Sulfoxiden, Sulfonen und Sulfonsäuren, die Verwendung als Edukte von Aminosäurebausteinen oder als Bestandteil von Polymeren<sup>38</sup>. In mesoporösen Silicaten wie MCM-41 wurden kovalent gebundene Alkylmercaptane zur Fällung von Metallsalzen eingesetzt oder zu den entsprechenden Sulfonsäuren oxidiert<sup>3,4</sup>. Die organische Modifizierung erfolgte hierbei stets durch „Post-synthesis-grafting“. Dass auch das Molekül Thiobenzol, welches durch die neue metallorganische Methode an der mesoporösen Matrix verankert wurde, zu den entsprechenden Sulfonsäuren oxidiert beziehungsweise in ein Sulfoniumsalz durch Alkylierung umgewandelt werden konnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit demonstriert.

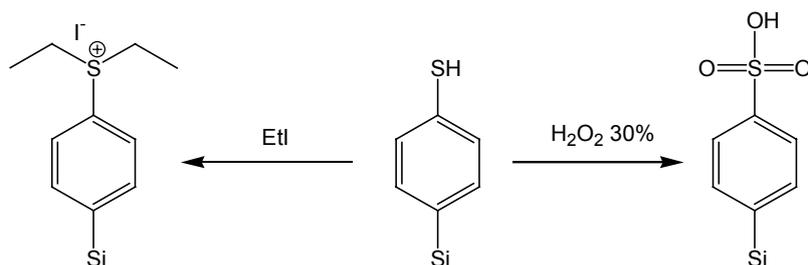
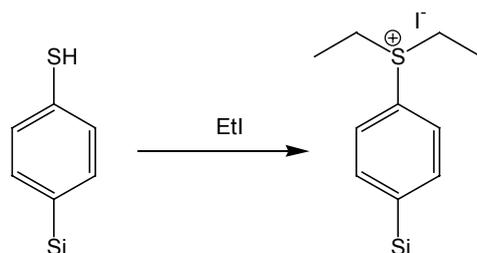


Abb. 9.2 Umsetzung der Verbindung SH.MCM 46 zu den Verbindungen SR<sub>3</sub><sup>+</sup>.SH.MCM 57 und SO<sub>3</sub>H.SH.MCM 58

##### 9.3.1.1 Alkylierung des Thiols in SH.MCM 46

Sulfoniumsalze dienen in der organischen Chemie zum einen als Ionenaustauscher, zum anderen als Quelle für Schwefel-Ylide – einer synthetisch äußerst wichtigen nucleophilen Kohlenstoffverbindung<sup>5</sup>. Die Sulfonsäuren sind aufgrund ihrer hohen Säurestärke als saurer Katalysator beziehungsweise als Fällungsreagens für schwerlösliche SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Salze wie Ba<sup>2+</sup> von Nutzen. Die Synthese der Sulfoniumsalze erfolgte durch eine Umsetzung von SH.MCM mit einem vierfachen Überschuß an Alkylierungsmittel. Intermediär bildet sich hierbei ein Sulfid, dass jedoch so nucleophil ist, dass es sich sofort mit einem weiteren Molekül Ethyliodid zum Sulfoniumsalz umsetzt.

Abb. 9.3 Umsetzung von SH.MCM **46** zum Sulfoniumsalz  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **57**

Wie die Stickstoff-Sorptionsdaten zeigten, blieb die mesoporöse Struktur während des Reaktionsverlaufs intakt. Die Abnahme an spezifischer Oberfläche, Porenvolumen und Porenradius ist nur marginal, was man auch für eine Alkylierung am Schwefelatom von SH.MCM **46** mit den kleinen Ethyl-Molekülfragmenten erwarten würde.

Tab. 9.3 Sorptionsdaten der Verbindungen SH.MCM **46** und  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **57**

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Poren- durchmesser [nm]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> /g]
SH.MCM <b>46</b>		571	1.77	0.44
$\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$ <b>57</b>		563	1.75	0.40

Die spektroskopische Kontrolle der erfolgreichen Umsetzung gestaltete sich als schwierig. Dies lag einerseits daran, dass wie bereits in Kapitel 8 erörtert die S-H Valenzschwingung im FTIR-Spektrum nicht und im Ramanspektrum nur schwach zu sehen war und die S-C Valenzschwingung anhand von Literaturdaten nicht zugeordnet werden konnte. Folglich ergab sich neben der UV-Vis-Spektroskopie als einzige spektroskopische Möglichkeit zur Bestimmung der Umsetzung die MAS-NMR-Spektroskopie. Im <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  zeigen sich Signale bei 14ppm, 22ppm, und 30ppm, die den aliphatischen Gruppen eines tertiären Sulfoniumsalzes und einem Sulfid zugeordnet werden können<sup>12</sup>. Das Signal bei 14ppm (1) bezieht sich hierbei auf das Sulfid, die Signale bei 22ppm (2) und 30ppm (3) auf die Ethylgruppen im Sulfoniumsalz **57**. Die Signale des aromatischen Bereichs in Abb. 9.4 liegen zwischen 125ppm und 142ppm. Dies würde man für Aromaten mit Schwefelfunktionalität auch erwarten<sup>12</sup>. Da Signale für ein Disulfid auftreten verlief die Alkylierung vermutlich nicht zu 100 Prozent.

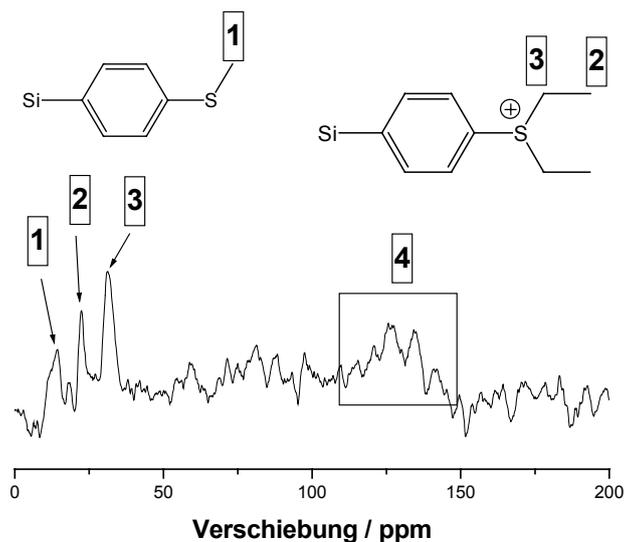


Abb. 9.4  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM } \underline{57}$

Im UV-Vis-Spektrum erkennt man eine bathochrome Verschiebung von 11nm der  $\alpha$ -Bande für das Sulfoniumsalz  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM } \underline{57}$  im Vergleich zum Mercaptan in  $\text{SH.MCM } \underline{46}$ . Dies deckt sich annähernd mit den Literaturwerten für das reine Molekül S,S-diethyl-sulfoniumbenzol.

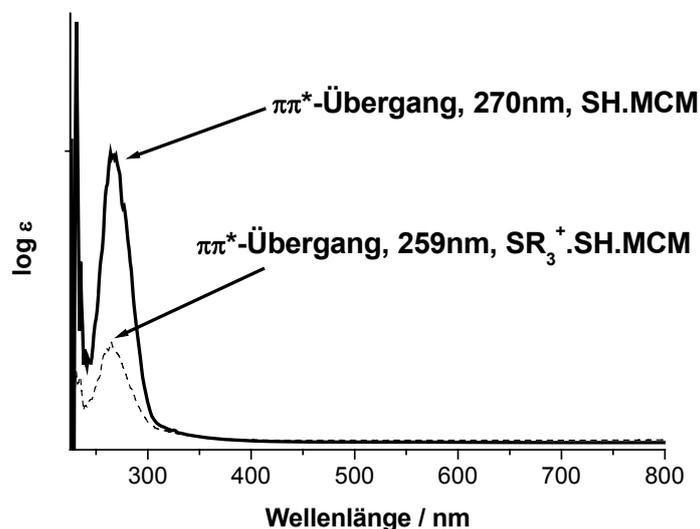


Abb. 9.5 UV-Vis-Spektrum der Verbindung  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM } \underline{57}$  und  $\text{SH.MCM } \underline{46}$

In der Auswertung der TGA-/DSC-Daten erkennt man die größere thermische Instabilität des Salzes im Vergleich zum Edukt. Das Salz  $\text{SR}_3^+ \cdot \text{SH.MCM } \underline{57}$  begann sich bereits bei 310 °C zu zersetzen, die Verbindung  $\text{SH.MCM } \underline{46}$  hingegen zersetzte sich erst bei 386°C. Ferner konnte aus den TGA-Daten der Umsatz der Alkylierung

zu 78 Prozent bestimmt werden, indem die Stufenhöhe der Zersetzung der organischen Spezies abzüglich der Stufe für die Verdampfung der Lösemittel herangezogen wurde. Aus dem organischen Anteil in Gewichtsprozent der Probe lässt sich über die molare Masse des tertiären Sulfoniumsalzes die Stoffmenge an Sulfoniumsalz im Festkörper berechnen. Aus dem Vergleich zur Stoffmenge an Thiobenzol in SH.MCM **46** erhält man so den Umsatz der Reaktion..

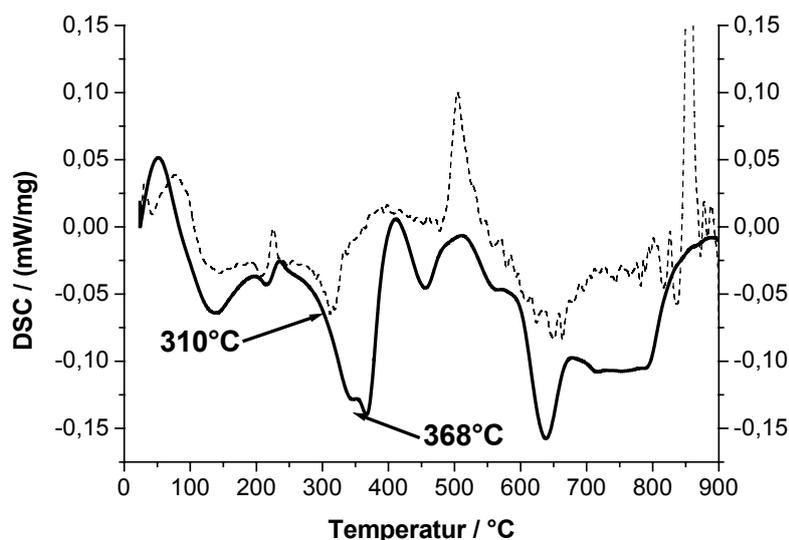


Abb. 9.6 DSC-Messungen der Verbindungen SH.MCM **46** (Linie) und SR<sub>3</sub><sup>+</sup>.SH.MCM **57** (gestrichelt)

Folglich gelang es, ein Sulfoniumsalz in den Poren von MCM-41 zu synthetisieren. Da sich überschüssiges Alkylierungsmittel durch Filtration vom Festkörper wieder zurückgewinnen lässt, stellt diese Methode eine effiziente Möglichkeit zur Gewinnung Festphasen-gebundener Sulfoniumsalze und hiermit auch ihrer Ylide dar.

### 9.3.1.2 Oxidation des Thiols in SH.MCM **46**

Arylsulfonsäuren können als Analoga der Schwefelsäure aufgefasst werden und sind genau wie diese starke Säuren, reichen jedoch an ihre anorganische Stammverbindung nicht ganz heran ( $pK_a$  von Benzolsulfonsäure=0,7). Sie sind im Allgemeinen leicht durch eine vollständige Oxidation eines Mercaptans zugänglich<sup>38</sup>. Einer der größten Vorteile der Arylsulfonsäuren gegenüber Schwefelsäure liegt in der deutlich geringeren Oxidationswirkung, wodurch sie zuweilen statt Schwefelsäure in katalytischen Prozessen eingesetzt werden. Ferner bilden sie technisch wichtige Synthesebausteine wie Sulfonylchloride, Sulfonsäureester und Sulfamide<sup>38</sup>.

Sulfonsäuren in mesoporösen Silicaten wurden entweder durch Oxidation von Mercaptanen<sup>4</sup> hergestellt oder durch „Ko-Condensation“ verankert<sup>6</sup>. Im Falle der Verbindung SH.MCM **46** wurde hier die direkte Oxidation mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung gewählt.

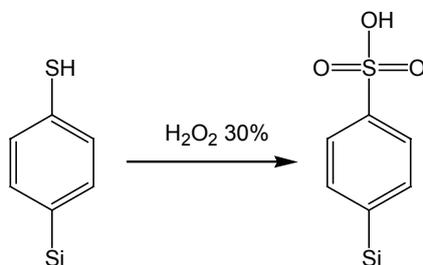


Abb. 9.7 Oxidation von SH.MCM **46** zu  $\text{SO}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **58**

Die Oxidation erfolgte mit einem Umsatz von 84 Prozent. Die Berechnung erfolgte dem in Kapitel 9.3.3.1 beschriebenen Prinzip aus den Daten der Thermogravimetrie. Die Temperaturstabilität nahm von 368°C für SH.MCM **46** auf 429°C für  $\text{SO}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **58** zu. In Anbetracht der leichten Oxidierbarkeit der Thiol-Funktionalität in SH.MCM **46** im Gegensatz zur stabilen Sulfonsäure in  $\text{SO}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **58** ist dies nicht weiter verwunderlich. Der Peak in der DSC-Messung von  $\text{SO}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **58** bei 211°C lässt sich vermutlich durch die stark hygroskopischen Eigenschaften der Benzolsulfonsäuren erklären. Da die Sulfonsäure Wasser stark bindet und sich noch zusätzlich in den 2nm Poren von MCM-41 befindet, gibt sie adsorbiertes Wasser erst bei so hohen Temperaturen ab.

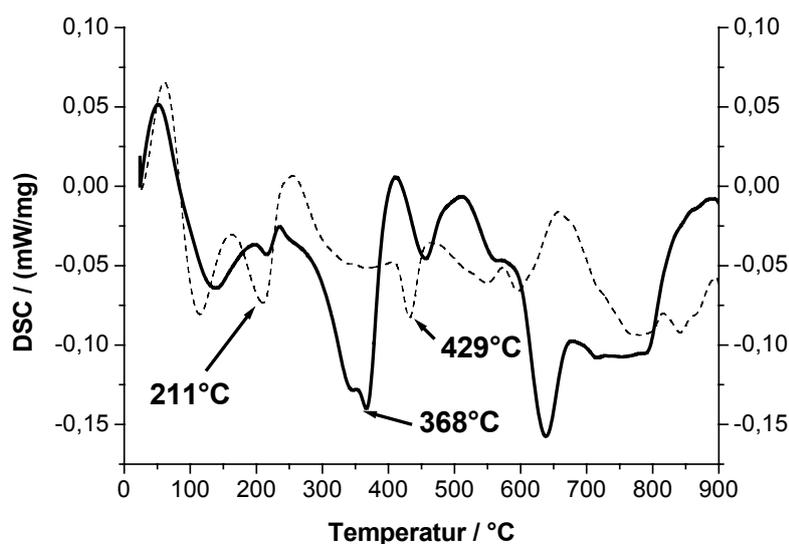


Abb. 9.8 DSC-Messungen der Verbindungen SH.MCM **46** (liniert) und  $\text{SO}_3^+ \cdot \text{SH.MCM}$  **58**

Dass es sich bei der synthetisierten Verbindung in  $\text{SO}_3^+.\text{SH.MCM } \underline{58}$  tatsächlich um die verankerte Benzolsulfonsäure handelte, konnte mittels Ramanspektroskopie bewiesen werden. Man kann im Spektrum die aromatischen C-H- und C=C-Valenz- und Deformationsschwingungen zuordnen. Sie liegen bei  $\nu(\text{CH}_{\text{ar.}}) = 3060\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar.}}) = 1592\text{cm}^{-1}$  und  $\delta(\text{CH}_{\text{ar.}}) = 787\text{cm}^{-1}$ . Die Bande der Valenzschwingung der Sulfonsäuregruppe liegt bei  $\nu(\text{S}=\text{O}) = 1087\text{cm}^{-1}$ .

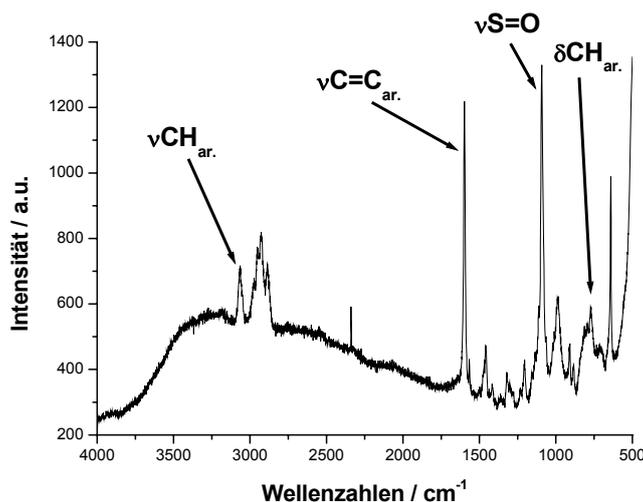


Abb. 9.9 Ramanspektrum der Verbindung  $\text{SO}_3^+.\text{SH.MCM } \underline{58}$

Eine abschließende Charakterisierung bot die UV-Vis-Spektroskopie. Die Oxidation des Thiols zur Sulfonsäure hatte eine hypsochrome Verschiebung des  $\pi\pi^*$ -Übergangs des jeweiligen Aromaten von 17nm zur Folge, was man tendenziell auch für einen Elektronen-Akzeptor wie einer Sulfonsäuregruppe erwarten würde.

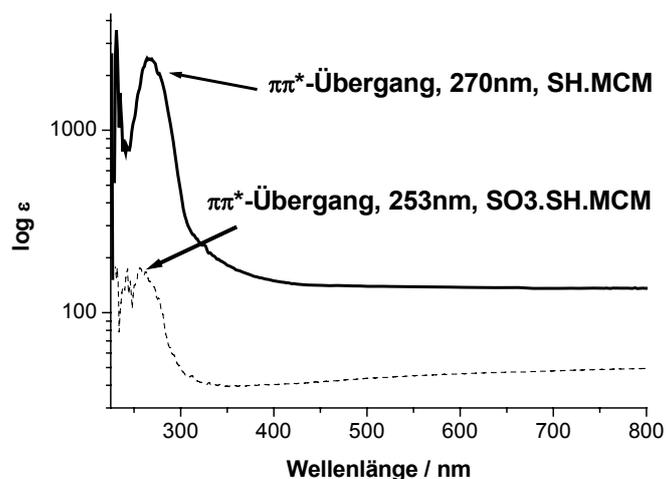


Abb. 9.10 UV-Vis-Spektrum der Verbindungen  $\text{SO}_3^+.\text{SH.MCM } \underline{58}$  (gestrichelt) und  $\text{SH.MCM } \underline{46}$  (Linie)

### 9.3.2 Modifizierungen von mesoporösen Festkörpern mit Stickstoff-Funktionalität

#### 9.3.2.1 Alkylierung von NH<sub>2</sub>.MCM 48 zum quartären Ammoniumsalz

Festphasen-gebundene quartäre Ammoniumsalze bieten neben ihren Möglichkeiten als Ionentauscher und feste Basen auch die Möglichkeit zu Synthese von Olefinen durch die Hofmann-Eliminierung<sup>7</sup> und der Bildung von Yliden in der Wittig-Reaktion<sup>8</sup>. Die Synthese der quartären Ammoniumsalze erfolgt hierzu durch die mehrfache Alkylierung eines Amins durch nucleophile Substitution an einem Alkylhalogenid.

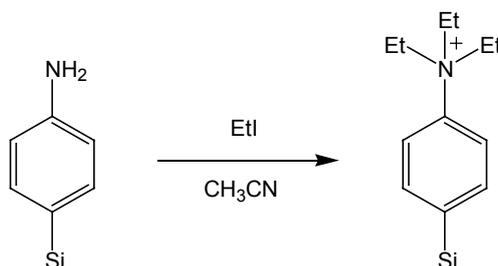


Abb. 9.11 Darstellung des quartären Ammoniumsalzes in NR<sub>4</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM 59 aus NH<sub>2</sub>.MCM 48

Da die Umsetzung über die Zwischenstufen eines primären, sekundären und tertiären Amins verläuft, musste mit einem entsprechend großen Überschuss an dem Alkylierungsmittel Ethyliodid gearbeitet werden. Dass die Umsetzung erfolgreich verlief, lies sich aus den Daten der DSC-/TGA-Messung berechnen, wie bereits in Kapitel 9.3.1.1 erläutert. Der Umsatz betrug 87 Prozent. Die Temperaturstabilität sank für das quartäre Ammoniumsalz im Vergleich zum primären Amin leicht von 478°C auf 469°C ab.

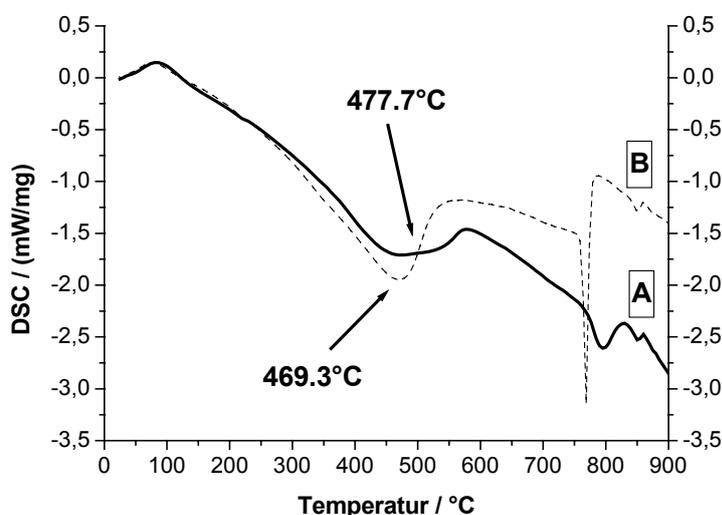


Abb. 9.12 DSC-Messungen der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM 48 (A) und NR<sub>4</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM 59 (B)

Die Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie gestaltete sich schwierig. Außer den aromatischen C=C-Schwingungen bei  $\nu = 1612\text{cm}^{-1}$  für  $\text{NR}_4^+.\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{59}$  beziehungsweise  $\nu = 1607\text{cm}^{-1}$  für  $\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{48}$  konnten nur noch die typischen aromatischen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Als sehr hilfreich erwies sich in diesem Falle die Festkörper-NMR-Spektroskopie und die UV-Vis-Spektroskopie. Im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum erkennt man, dass die Quarternisierung des primärenamins von  $\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{48}$  nicht vollständig verlief. Die Signale bei 18ppm (2), 40ppm (3) und 152ppm (7) in Abbildung 9.13 weisen darauf hin, dass auch einfach beziehungsweise zweifach alkylierte Amine in den Mesoporen von  $\text{NR}_4^+.\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{59}$  vorliegen. Das Signal bei 18ppm stammt von einer terminalen Methylgruppe, das Signal bei 40ppm von einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe an einem sekundären Amin und das Signal bei 152ppm von einem quartären Kohlenstoff mit einem ungeladenen Amins substituenten<sup>9</sup>. Die Signale bei 15ppm, 58ppm, 105-120ppm und 135ppm beziehen sich auf das Produkt  $\text{NR}_4^+.\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{59}$ . Das Signal bei 15ppm bezieht sich auf die terminale Methylgruppe, das Signal bei 58ppm auf die Methylen-Gruppe am quartären Stickstoff, die Signale bei 105-120ppm auf den aromatischen Kern und das Signal bei 135ppm auf den aromatischen quartären Kohlenstoff neben dem quarternisierten Amin<sup>9</sup>.

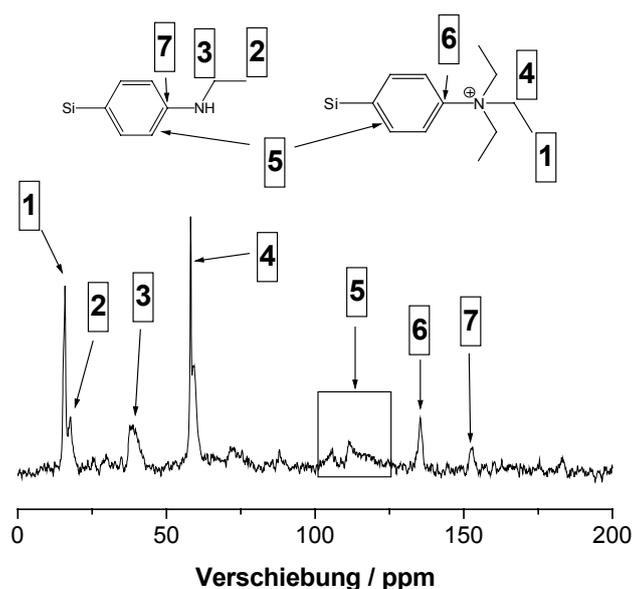


Abb. 9.13  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{NR}_4^+.\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{59}$

Die UV-Vis-Messungen zeigten eine deutliche bathochrome Verschiebung für das quarternisierte Produkt im Vergleich zum primären Amin in NH<sub>2</sub>.MCM **48**. Die p-Bande des Produkts NR<sub>4</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **59** lag bei 270nm. Die p-Bande des Edukt NH<sub>2</sub>.MCM **48** hingegen lag bei 238nm.

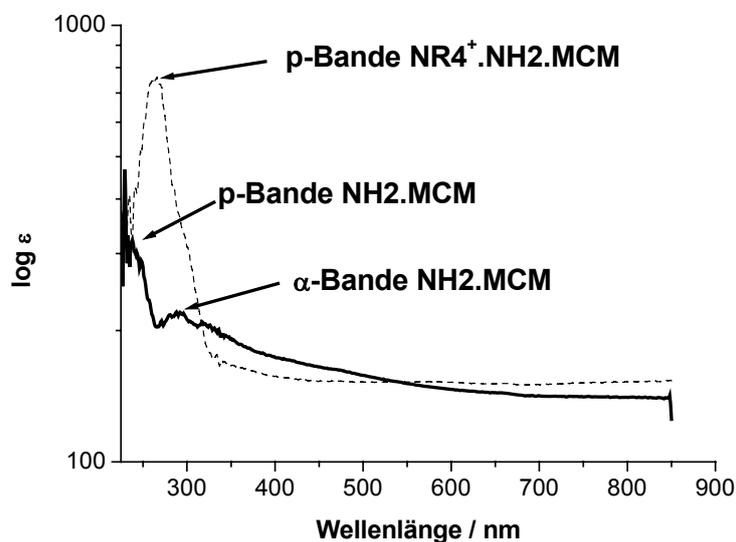
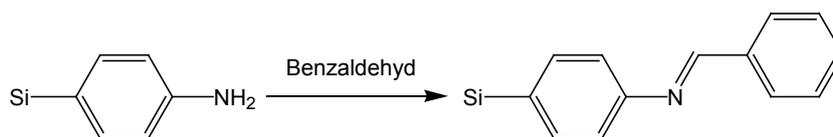


Abb. 9.14 UV-Vis-Spektren der Verbindungen NR<sub>4</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **59** (gestrichelt) und NH<sub>2</sub>.MCM **48** (Linie)

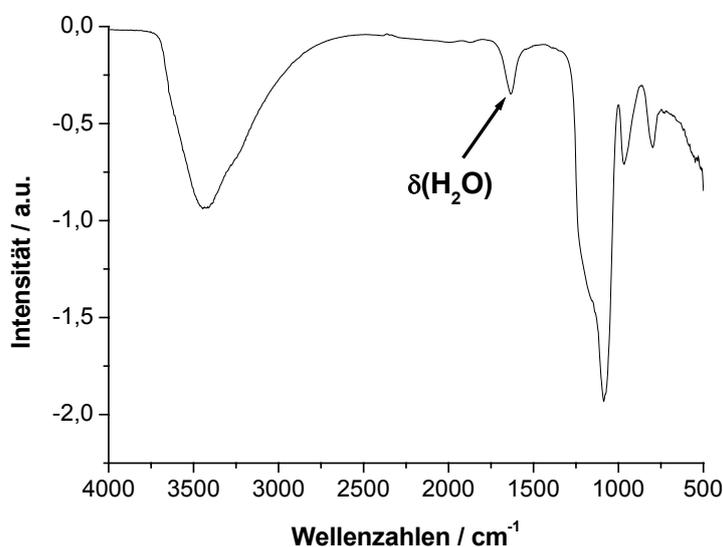
So erhielt man neben den thermischen Informationen auch genügend spektroskopische Hinweise, um von einer erfolgreichen Umsetzung des primärenamins zum quartären Stickstoff sprechen zu können, wobei man den MAS-NMR-Daten entnehmen kann, dass auch mono- beziehungsweise dialkylierte Verbindungen entstanden sind (vgl. Abb. 9.13).

### 9.3.2.2 Bildung einer Schiffschen Base in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM **48**

Imine, auch als Schiffsche Basen bezeichnet, eignen sich hervorragend, um komplexe Strukturen in den Poren von MCM-41 und verwandten Materialien aufzubauen. Ein klassisches Beispiel ist die Verankerung eines Jacobsen-Katalysators in den Poren von MCM-41<sup>10</sup>. Auch die Verankerung von Ferrocen in den Poren von SBA-15 zur Gewinnung von Carbon Nanotubes wurde durch Synthese einer Iminbildung bewerkstelligt<sup>11</sup>. Dass derartige Reaktionsfolgen auch mit den neuen, durch metallorganische Modifikation synthetisierten Festkörpern möglich sind, zeigte sich an der Reaktion von NH<sub>2</sub>.MCM **48** mit Benzaldehyd.

Abb. 9.15 Umsetzung von NH<sub>2</sub>.MCM **48** mit Benzaldehyd

Die Reaktion verlief mit einem Umsatz von 81 Prozent, wie man den TGA-Messungen entnehmen konnte. Der Umsatz verlief nicht quantitativ. Möglicherweise verhinderte das in der Reaktion entstehende Wasser, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion völlig zur Produktseite verschob. Die Temperaturstabilität des Produkts nahm von 544°C für NH<sub>2</sub>.MCM **48** auf 475°C für IM.NH<sub>2</sub>.MCM **60** ab, was vermutlich auf die Oxidationsanfälligkeit der Iminbindung zurückzuführen ist. Als Charakterisierungsmethode bot sich aufgrund der Polarität der beteiligten Bindungen die Infrarotspektroskopie an. Die C=N-Valenzschwingung konnte neben den intensiven Si-O-Valenzschwingungen jedoch nicht identifiziert werden. Dies liegt zum einen an der häufig stark variierenden, normalerweise jedoch geringen Intensität der C=N-Valenzschwingung in Iminen<sup>12</sup>, zum anderen daran, dass sich die Bande üblicherweise auch noch im Bereich der intensiven Deformationsschwingung von Wasser befindet ( $\delta = 1634\text{cm}^{-1}$ ).

Abb. 9.16 FTIR-Spektrum der Verbindung IM.NH<sub>2</sub>.MCM **60**

Im Ramanspektrum konnte man die erfolgreich Umsetzung von NH<sub>2</sub>.MCM **48** mit Benzaldehyd hingegen hervorragend nachvollziehen. Dort treten sowohl die neu entstandene C=N-Valenzschwingung des Imins bei  $\nu = 1625\text{cm}^{-1}$  auf, als auch die aromatischen C=C-Valenzschwingungen der beiden Aromaten bei  $\nu = 1583\text{cm}^{-1}$  und

$\nu = 1563 \text{ cm}^{-1}$ . Die Si-C-Valenzschwingung kann einer Bande bei  $\nu = 998 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die beiden Aromaten werden weiterhin durch die Banden der Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen C-H-Gruppe bei  $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$  und  $\delta = 879 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert.

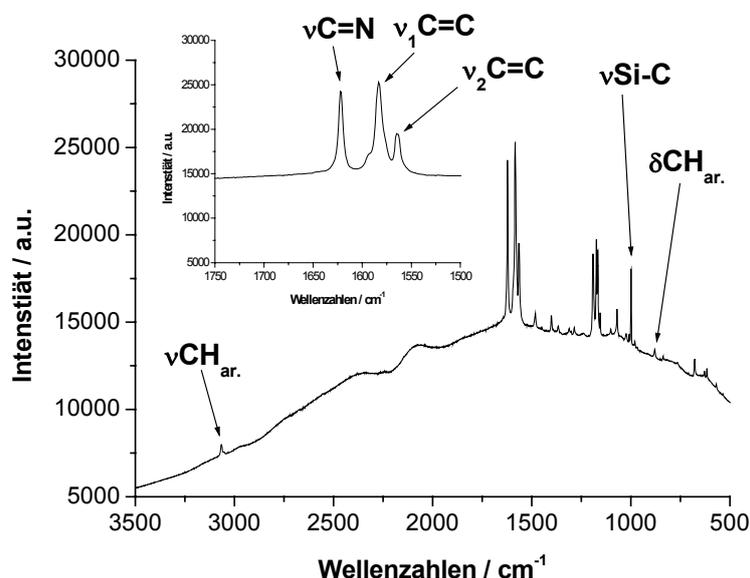


Abb. 9.17 Ramanspektrum der Verbindung IM.NH<sub>2</sub>.MCM **60**, Insert: Vergrößerung des Bereichs zwischen 1750 und 1500 Wellenzahlen

Hilfreich für die Charakterisierung waren in diesem Fall neben den TGA-/DSC-Daten auch die Stickstoff-Sorptionsanalyse und die UV-Vis-Spektroskopie. Bei der Auswertung der Sorptionsdaten zeigte sich ein deutlicher Verlust in spezifischer Oberfläche, Porenradius und Porenvolumen (vgl. Tab. 9.4). Dies würde man für eine nachträgliche Modifizierung mit einem derart großen und steifen Molekül wie Benzaldehyd auch vermuten.

Tab. 9.4 Sorptionsdaten der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48** und IM.NH<sub>2</sub>.MCM **60**

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>		1091	2.08	0.65
IM.NH <sub>2</sub> .MCM <b>60</b>		743	1.83	0.30

Im UV-Vis-Spektrum von IM.NH<sub>2</sub>.MCM **60** trat eine Bande bei 258nm auf. Im Eduktspektrum von NH<sub>2</sub>.MCM **48** konnte eine Bande an dieser Position nicht beobachtet werden. Sie stammt von einem symmetrieverbotenen Übergang des neu eingeführten Aromaten, der durch ein heterokonjugiertes System an den verankerten Aromaten Anilin kondensiert wurde.

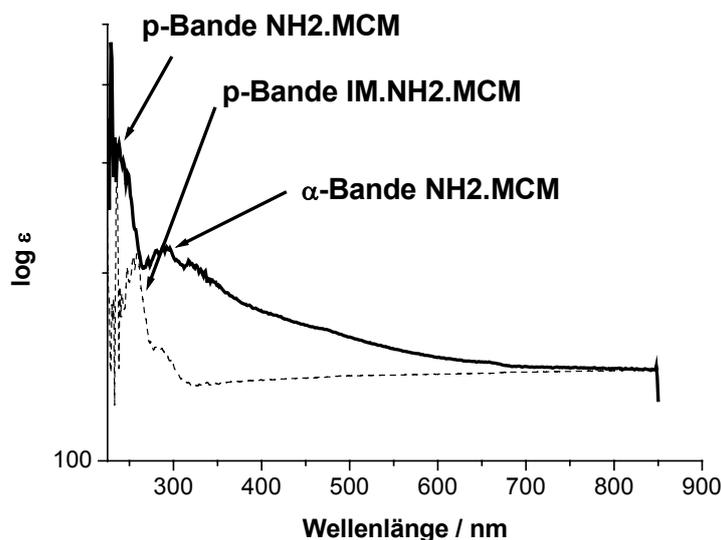


Abb. 9.18 UV-Vis-Spektren der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM (Linie) und IM.NH<sub>2</sub>.MCM (gestrichelt)

Folglich ist es in Analogie zu den bereits bekannten Schiff-Basen-Komplexen auch mit den neuen durch metallorganische Reaktion eingeführten Aminen möglich, auf diese Weise komplexe Strukturen in den Poren von mesoporösem Silica aufzubauen.

### 9.3.2.3 Peptidkupplung in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM

Die Synthese einer Peptidbindung an Festkörpern ist beispielsweise durch die Merrifield-Festphasen-Synthese aus der Biochemie bekannt. Hierbei werden Polypeptide synthetisiert und bei Erreichen der gewünschten Aminosäure-Kombination und Kettenlänge wieder abgespalten<sup>13</sup>. Diese Methode kann nicht nur für den Aufbau von Polypeptiden sondern auch für andere komplexe Strukturen eingesetzt werden, insofern sie über eine Carboxylgruppe verfügen. Ob auch metallorganisch modifizierte mesoporöse Silicate wie NH<sub>2</sub>.MCM dafür eingesetzt werden können, war die Fragestellung dieser Untersuchung. Die Peptidkupplung erfolgte hierbei in Anlehnung an moderne Strategien der organischen Chemie<sup>14</sup>. Üblicherweise wird als Reagenz zur Aktivierung der Säuregruppe der Carbonsäure für die Peptidkupplung Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) eingesetzt. Im Fall der

porösen Verbindung NH<sub>2</sub>.MCM **48** musste jedoch auf Diisopropylcarbodiimid (DIC) zurückgegriffen werden, da DCC während der Reaktion als Harnstoff-Derivat ausfallen, die Poren verstopfen und damit den Reaktionsverlauf stark beeinträchtigen würde.

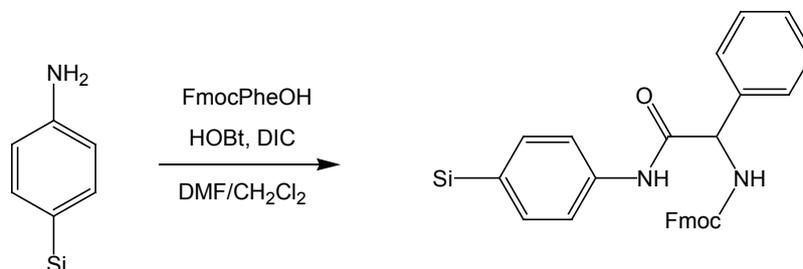


Abb. 9.19 Anbindung von FmocPheOH an NH<sub>2</sub>.MCM **48** durch Peptidkupplung

Die Reaktion konnte mit einem Umsatz von 74 Prozent bezogen auf das primäre Amin in NH<sub>2</sub>.MCM **48** durchgeführt werden. Das Produkt Fmoc.Phe.NH<sub>2</sub>.MCM **61** zeigte im thermischen Verhalten eine etwas geringere Stabilität als das Edukt NH<sub>2</sub>.MCM **48**. Die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit lag bei 420°C und damit rund 42°C tiefer als in NH<sub>2</sub>.MCM **48**. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Instabilität der Carbamat-Gruppe, die als Schutzgruppe während der Synthese den Stickstoff der Aminosäure blockierte.

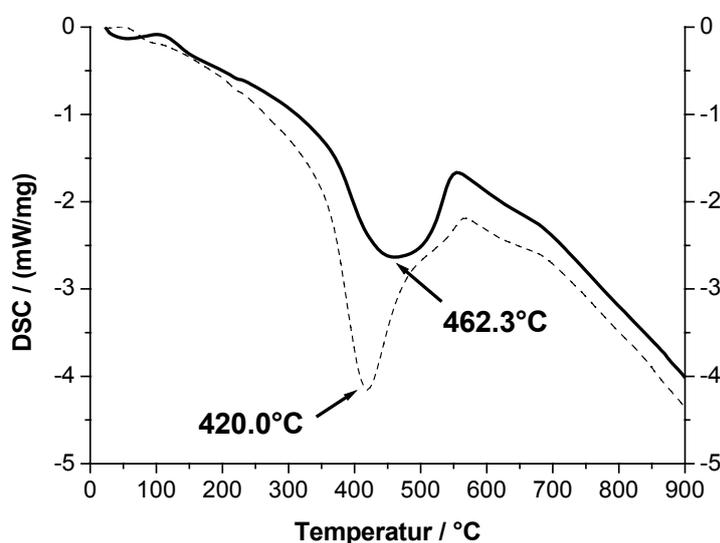


Abb. 9.20 DSC-Messungen der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48** (Linie) und FmocPhe.NH<sub>2</sub>.MCM **61** (gestrichelt)

Die Schwingungsspektroskopie liefert mit den Raman- und FTIR-Messungen deutliche Hinweise für den Erfolg der Umsetzung. Im Ramanspektrum erkennt man sowohl die C=C-Valenzschwingung des ursprünglichen in NH<sub>2</sub>.MCM verankerten

Anilin-Aromaten bei  $\nu = 1605\text{cm}^{-1}$  als auch die C=C-Valenzschwingung des Phenylrings von Phenylalanin bei  $\nu = 1586\text{cm}^{-1}$ . Die C-H Valenzschwingungen der beiden Aromaten traten bei  $\nu = 3061\text{cm}^{-1}$  für NH<sub>2</sub>.MCM und  $\nu = 3042\text{cm}^{-1}$  für Fmoc.Phe.NH<sub>2</sub>.MCM auf. Die Banden bei  $\nu = 2951\text{cm}^{-1}$  und  $\nu = 2846\text{cm}^{-1}$  stammen zusammen mit den Deformationsschwingungen bei  $\delta = 1410\text{cm}^{-1}$  und  $\delta = 1201\text{cm}^{-1}$  von den aliphatischen Kohlenstoffen der Aminosäure Phenylalanin.

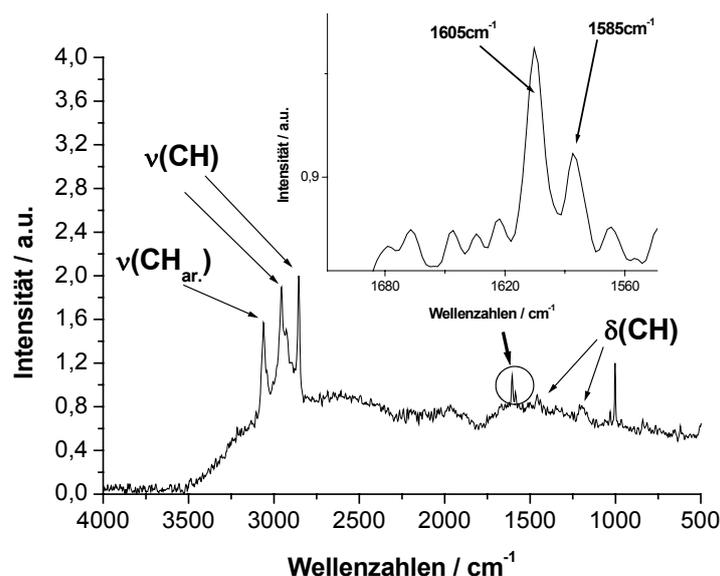
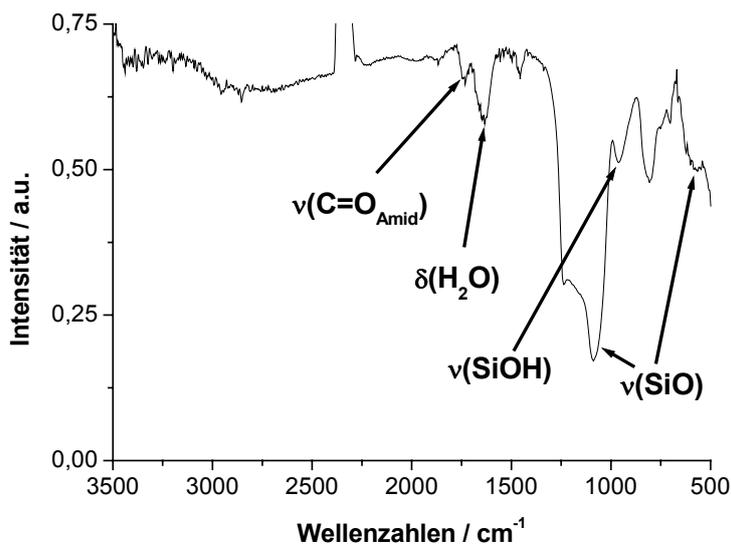


Abb. 9.21 Ramanspektrum der Verbindung Fmoc.Phe.NH<sub>2</sub>.MCM **61**

Im FTIR-Spektrum hingegen traten die Banden der polaren Bindungen auf. Charakteristisch waren die Banden des synthetisierten Amids bei  $\nu = 1728\text{cm}^{-1}$ , die Si-O-Valenz- und Deformationsschwingungen bei  $\nu = 1083\text{cm}^{-1}$  und  $\delta = 572\text{cm}^{-1}$  und die Si-OH-Valenzschwingung bei  $\nu = 958\text{cm}^{-1}$ .

Abb. 9.22 FTIR-Spektrum der Verbindung FmocPhe.NH<sub>2</sub>.MCM **61**

Folglich konnte FmocPheOH in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM **48** kovalent an die verankerte Aminogruppe gebunden werden. Dieses Resultat deckt sich mit der Auswertung der Stickstoff-Sorptionsdaten. Die spezifische Oberfläche, der Porenradius und das Porenvolumen sind gegenüber dem Ausgangsmaterial gesunken. Dass der Porenradius nicht so stark abnahm, wie man womöglich erwarten würde, liegt vermutlich an der Flexibilität des Moleküls Phenylalanin, welches nicht durch konjugierte Aromaten in eine rigide Konformation gezwungen wird.

Tab. 9.5 Sorptionsdaten der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48** und FmocPhe.NH<sub>2</sub>.MCM **61**

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Poren- durchmesser [nm]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> /g]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>		1091	2.08	0.65
FmocPhe.NH <sub>2</sub> .MCM <b>61</b>		887	1.93	0.53

Als letzter Beweis für die erfolgreiche Verankerung von Phenylalanin in FmocPhe.NH<sub>2</sub>.MCM **61** konnte die <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektroskopie herangezogen

werden. Dort treten neben den Signalen für die Carbamat-Funktion der Schutzgruppe Fmoc bei 192ppm (6) und der Peptidbindung zwischen NH<sub>2</sub>.MCM 48 und Phenylalanin bei 175ppm (5) auch die aromatischen Signale zwischen 100ppm und 150ppm auf (4). Die Signale der CH- und CH<sub>2</sub>-Gruppen der Aminosäure und der Schutzgruppe finden sich bei 65ppm (3), 37ppm (1) und 74ppm (3). Die sehr intensiven Signale, die das Spektrum dominieren wurden vermutlich durch Reste von Toluol verursacht.

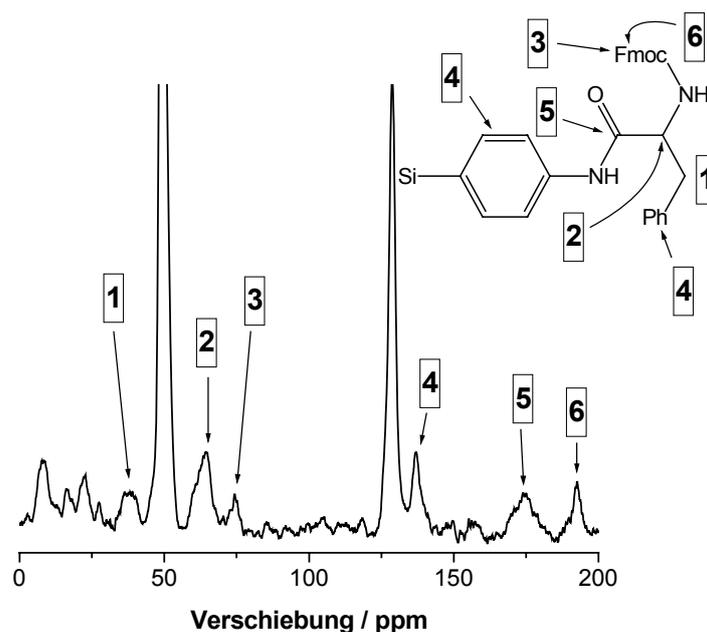


Abb. 9.23 <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung FmocPhe.NH<sub>2</sub>.MCM **61**

#### 9.3.2.4 Modifizierung von NH<sub>2</sub>.MCM **48** durch Diazotierung

Diazoniumsalze sind vielseitige Intermediate der organischen Chemie. Man kann sie für C-C-Kupplungsreaktionen<sup>15</sup>, für Heterocyclensynthesen<sup>16</sup> oder zum Austausch funktioneller Gruppen an Aromaten nutzen<sup>17</sup>. Seit der ersten Entwicklung mesoporöser Silicate durch Beck et al. 1992 wurden nur wenige Publikationen über Diazoverbindungen im Zusammenhang mit mesoporösen Silicaten veröffentlicht, die sich vorwiegend mit der Verwendung von Diazoverbindungen als Teil der Gerüststruktur<sup>18</sup>, als Templat<sup>19</sup> oder der Stabilisierung von Farbstoffen in den Poren der Matrix beschäftigen<sup>20</sup>. Die Synthese von Diazoniumsalzen in der Matrix und deren Umsetzung wurde hingegen bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht publiziert. Die Synthese der Festphasen gebundenen Diazoniumsalze erfolgte in Anlehnung an Standard-Vorschriften aus der organischen Chemie<sup>21</sup>.

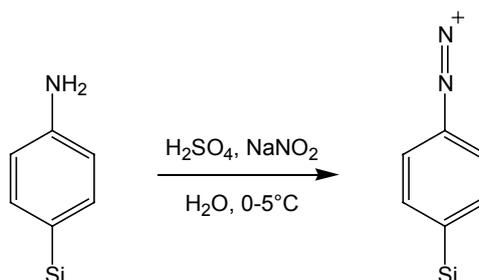


Abb. 9.24 Umsetzung von  $\text{NH}_2\text{.MCM}$  zu der Diazonium-Verbindung  $\text{N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM}$

Hierzu wurde das primäre Amin in einer schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit diazotiert und direkt für die Folgereaktionen eingesetzt. Hierzu zählten die Sandmeyer-Reaktion<sup>17</sup>, die Azokupplung<sup>15</sup> und die Meerwein-Schuster-Reaktion<sup>22</sup>.

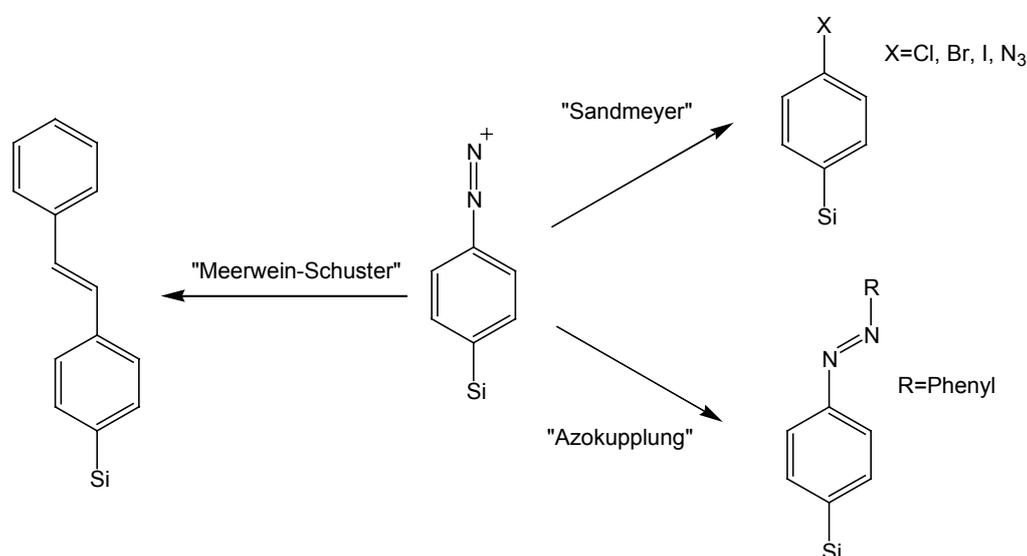
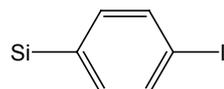


Abb. 9.25 Folgereaktionen aus der intermediären Verbindung  $\text{N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM}$

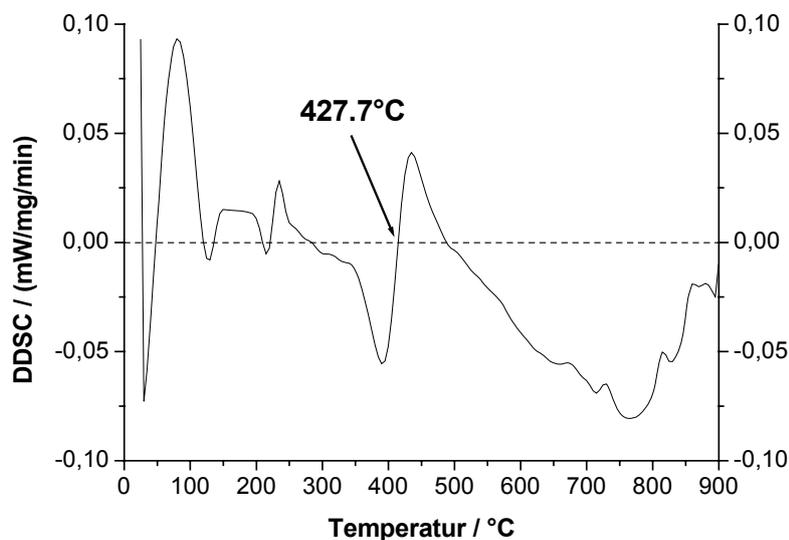
#### 9.3.2.4.1 Die Sandmeyer-Reaktion in den Poren von $\text{NH}_2\text{.MCM}$

Die Sandmeyer-Reaktion wurde genutzt, um Funktionalitäten in den mesoporösen Festkörper einzuführen, die unter den Reaktionsbedingungen der metallorganischen Modifikation nicht stabil gewesen wären. Dazu zählen die Arylhalogenide und Phenylazid (vgl. Abb. 9.25). Zur Umwandlung der diazotierten Verbindung  $\text{N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM}$  in das jeweilige Produkt wurde für die Einführung von Chlor und Brom als Katalysator das entsprechende Cu-(II)-salz benötigt. Die Umwandlung in das Iod- beziehungsweise Azid-Derivat verlief ohne Katalysator (vgl. Tab. 9.1). Wie man Tabelle 9.6 entnehmen kann, verliefen die Umsetzungen bezogen auf die Konzentration an primärem Amin in  $\text{NH}_2\text{.MCM}$  mit guten Ausbeuten.

Tab. 9.6 Umsatz bei der Sandmeyer-Reaktion von  $N_2^+.NH_2.MCM$ 

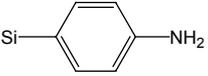
Eintrag	Struktur	Produkt	Umsatz [%]
1	Si- 	$Cl.N_2^+.NH_2.MCM$ <b>63</b>	81
2	Si- 	$Br.N_2^+.NH_2.MCM$ <b>64</b>	67
3	Si- 	$I.N_2^+.NH_2.MCM$ <b>65</b>	86
4	Si- 	$N_3.N_2^+.NH_2.MCM$ <b>62</b>	74

Die Temperaturstabilität nahm gegenüber dem Ausgangsmaterial  $NH_2.MCM$  nur für die Verbindung  $N_3.N_2^+.NH_2.MCM$  **62** nennenswert ab. Der Verlust an thermischer Stabilität betrug rund  $40^\circ C$ . Da Azide für ihre Instabilität bekannt sind, ist dies nicht weiter verwunderlich.

Abb. 9.26 DDSC-Kurve der DSC-Messung der Verbindung  $N_3.N_2^+.NH_2.MCM$  **62**

Die Analysen der Sorptions-Isothermen sprechen dafür, dass durch die Diazotierung und die abschließende Sandmeyer-Reaktion keine nennenswerten Anteile von Nebenprodukten in den Poren entstanden sind. Diese Annahme basiert auf den kaum veränderten Werten bezüglich der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porenradien im Vergleich zu  $NH_2.MCM$  **48**.

Tab. 9.7 Sorptionsdaten der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48**, Cl.N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **63**, Br.N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **64**, I.N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **65** und N<sub>3</sub>.N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **62**

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>		1091	2.08	0.65
Cl.N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>63</b>		1045	2.07	0.61
Br.N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>64</b>		1060	2.08	0.63
I.N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>65</b>		1042	2.07	0.59
N <sub>3</sub> .N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>62</b>		1057	2.07	0.62

Aufgrund der Lage der Banden in den Spektren der Schwingungsspektroskopie zwischen 1100cm<sup>-1</sup> und 1060cm<sup>-1</sup> boten sich weder die FTIR-Spektroskopie noch die Ramanspektroskopie zur Analyse an. Dies lag im Falle der FTIR-Spektroskopie an dem Auftreten der sehr dominanten Si-O-Valenzschwingungen in eben diesem Bereich, was zu einer Überlagerung der weit weniger starken C-Halogen-Banden geführt hätte. Da die Kohlenstoff-Halogen-Bindungen aber sehr polar sind, konnte auch mittels Ramanspektroskopie keine geeignete Zuordnung getroffen werden. Als hilfreich erwies sich wiederum die UV-Vis-Spektroskopie. Mit ihrer Hilfe konnten die symmetrieverbotenen Übergänge der Halogen- und Azid-Derivate von NH<sub>2</sub>.MCM **48** charakterisiert werden (vgl. Tab. 9.8). Als Beispiel ist das UV-Vis-Spektrum von Br.N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM **64** in Abb. 9.27 angeführt.

Tab. 9.8 UV-Vis-Daten der Halogen- und Azid-Derivate von NH<sub>2</sub>.MCM **48**

Eintrag	Bezeichnung	Wellenlänge des Übergangs [nm]
1	Cl.N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>63</b>	266 (264 Lit. <sup>12</sup> )
2	Br.N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>64</b>	263 (261 Lit. <sup>12</sup> )
3	I.N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>65</b>	260 (257 Lit. <sup>12</sup> )
4	N <sub>3</sub> .N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .NH <sub>2</sub> .MCM <b>62</b>	238 (235 Lit. <sup>23</sup> )

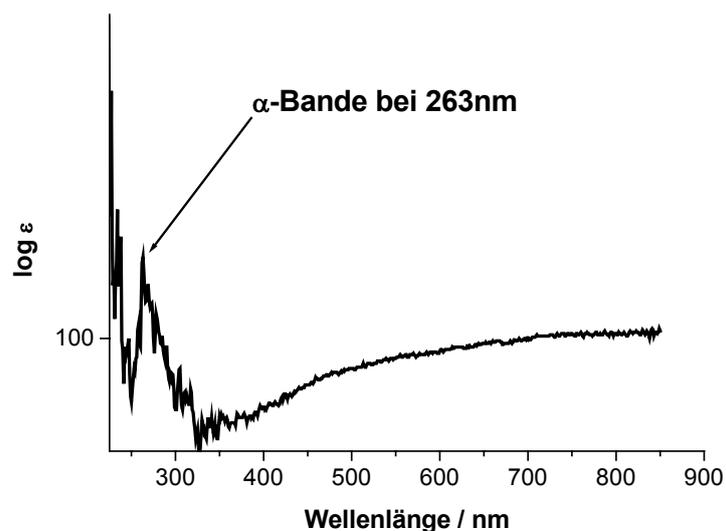


Abb. 9.27 UV-Vis-Spektrum der Verbindung  $\text{Br.N}_2^+.\text{NH}_2.\text{MCM } \underline{64}$

Die Daten der Elementaranalyse entsprechen nicht ganz den Werten für den Umsatz aus den TGA-Daten. Dieses Phänomen konnte häufiger für Elementaranalysen organisch modifizierter mesoporöser Silicate beobachtet werden. Diese Problematik ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die mesoporösen Materialien aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche sehr schnell Wasser oder Lösemittelspuren aufnehmen können und dadurch das Ergebnis der Elementaranalyse verfälscht wird. Das Ergebnis wird dadurch üblicherweise zu Ungunsten der funktionellen Gruppen verändert, da zum Beispiel durch die Aufnahme von Lösemitteldämpfen das Kohlenstoff zu Halogen Verhältnis nachhaltig gestört würde. Folglich wurde die Elementaranalyse nicht zur Charakterisierung der Verbindungen herangezogen.

#### 9.3.2.4.2 Azokupplung in den Poren von $\text{NH}_2.\text{MCM } \underline{48}$

Die aus der Azokupplung resultierenden Azoverbindungen finden in ganz unterschiedlichen Bereichen ihre Anwendungen. Neben der klassischen Verwendung als Farbstoffe, wie zum Beispiel in Buttergelb oder Methylorange<sup>24</sup>, kommen immer mehr moderne Verfahren zur Anwendung. Hierzu zählt der Einsatz von Azobenzolen als optischer Schalter in der Beschichtung von CDs und DVDs<sup>25</sup>, in Flüssigkristallanzeigen von LCD-Bildschirmen<sup>26</sup>, als „Baggermoleküle“ zur gezielten Freisetzung von Molekülen<sup>27</sup> oder in der molekularen Erkennung auf Oberflächen<sup>28</sup>. Der Aufbau einer Struktur wie Azobenzol in den Poren der mesoporösen Matrix erfolgte in Anlehnung an Standardvorschriften der organischen Chemie durch den

Einsatz des metallorganisch modifizierten  $\text{NH}_2\text{.MCM } \mathbf{48}$ . Nach erfolgter Diazotierung wurde der Festkörper  $\text{N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM}$  direkt mit N,N-Dimethylanilin umgesetzt.

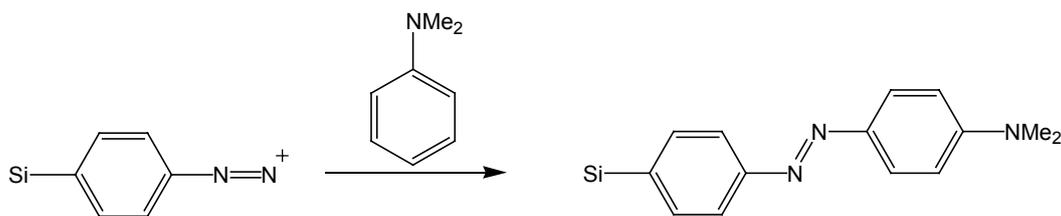


Abb. 9.28 Umsetzung von  $\text{N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM}$  zu  $\text{AZ.N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM } \mathbf{66}$

Den Erfolg der Umsetzung konnte man an den Daten der TGA-/DSC-Messungen sehen. Die Reaktion erfolgte mit einem Umsatz von 73 Prozent. Die thermische Beständigkeit nahm von  $463^\circ\text{C}$  für  $\text{NH}_2\text{.MCM } \mathbf{48}$  auf  $415^\circ\text{C}$  für  $\text{AZ.N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM } \mathbf{66}$  ab. Die Stickstoff-Sorptionsanalyse zeigte, dass in den Poren von  $\text{AZ.N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM } \mathbf{66}$  ein relativ steifes und lineares Molekül entstanden sein musste. Dies lässt sich aus der deutlichen Abnahme an spezifischer Oberfläche, Porenradius und Porenvolumen vermuten.

Tab. 9.9 Sorptionsdaten der Verbindungen  $\text{NH}_2\text{.MCM } \mathbf{48}$  und  $\text{AZ.N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM } \mathbf{66}$

Bezeichnung	Struktur	Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Poren- durchmesser [nm]	Poren- volumen [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$\text{NH}_2\text{.MCM } \mathbf{48}$		1091	2.08	0.65
$\text{AZ.N}_2^+\text{.NH}_2\text{.MCM } \mathbf{66}$		564	1.82	0.31

Die spektroskopische Charakterisierung durch FTIR-Spektroskopie erwies sich als schwierig, da die  $\text{N}=\text{N}$ -Valenz- und Deformationsschwingungen entweder inaktiv oder nur schwach vertreten sind. Im Ramanspektrum kann man jedoch sowohl die  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung der Aromaten bei  $\nu = 1647\text{cm}^{-1}$  und die  $\text{C-H}$ -Deformationsschwingungen bei  $\nu = 790\text{cm}^{-1}$  erkennen. Neben der  $\text{Si-C}$ -Valenzschwingung bei  $\nu = 1049\text{cm}^{-1}$  tritt auch die  $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung der Azogruppe bei  $1602\text{cm}^{-1}$  auf.

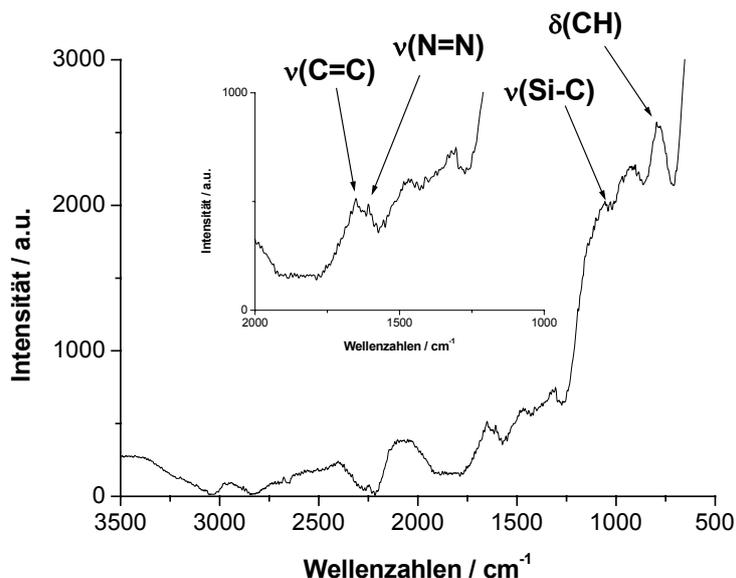
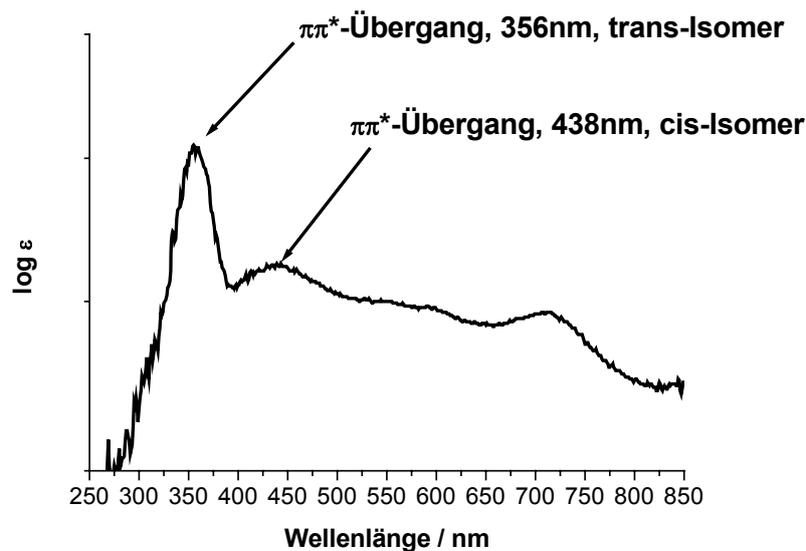


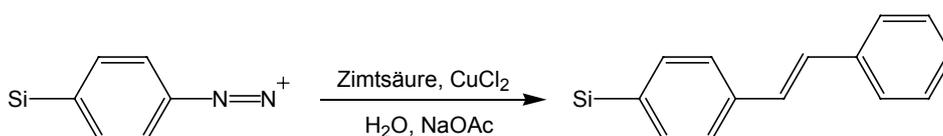
Abb. 9.29 Ramanpektrum der Verbindung  $\text{AZ.N}_2^+.\text{NH}_2.\text{MCM } \mathbf{66}$ , Insert: Vergrößerung des Bereichs zwischen 2000 und 1000 Wellenzahlen.

Da Azoverbindungen häufig farbig sind, war es naheliegend die UV-Vis-Spektroskopie zur Charakterisierung zu nutzen. Wie man Abb. 9.30 entnehmen kann, konnte der im Festkörper kovalent gebundene Farbstoff „Dimethyl Yellow“ an den  $\pi\pi^*$ -Übergängen bei 365nm und 438nm identifiziert werden<sup>29</sup>. Azobenzol und seine Derivate sind in der Lage, durch thermische oder photochemische Induzierung zu isomerisieren und von der trans- in die cis-Konformation zu wechseln. Eine Unterscheidung, ob cis- oder trans-Azobenzol kovalent an den Poren der Matrix gebunden wurde, konnte anhand der UV-Vis-Daten getroffen werden<sup>30</sup>. Die Bande bei 365nm entspricht dem stabileren trans-Isomer, die Bande mit geringerer Intensität bei 438nm dem weniger stabilen cis-Isomer.

Abb. 9.30 UV-Vis-Spektrum der Verbindung  $AZ.N_2^+.NH_2.MCM$  **66**

#### 9.3.2.4.3 Meerwein-Schuster-Reaktion in den Poren von $NH_2.MCM$ **48**

Die Meerwein-Schuster-Reaktion ist ein nützlicher Spezialfall der Azokupplung<sup>22</sup>. Bei dieser Reaktion wird der Arylrest des Diazoniumsalzes auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen übertragen. Eines der wichtigsten Produkte dieser Reaktion sind Stilben und seine Derivate. Die Strukturanaloga von Azobenzol fanden schon frühe Verwendung als Aufheller in Waschmitteln und werden auch heute noch für diesen Zweck eingesetzt<sup>31</sup>. Ein Beispiel ist Tinopal CBS der Firma Ciba. Auch Farbstoffe, wie der Substantivfarbstoff Chrysophenin G zur Woll- und Seidenfärbung basieren auf dem Stilbengerüst<sup>38</sup>. Bisher wurden keine Publikationen über die Implementierung von Stilbenderivaten in mesoporösem Silica veröffentlicht. Nur eine Publikation befasste sich mit der Anordnung von Stilbenderivaten als Monolayer auf Oberflächen (SAM)<sup>32</sup>. Die Synthese von Stilben durch die Modifizierung von  $NH_2.MCM$  **48** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift zur Synthese von Stilben aus Zimtsäure. Hierzu wurde die Verbindung  $NH_2.MCM$  **48** diazotiert, um anschließend unter Cu(II)-Katalyse mit Zimtsäure (Trans-3-phenylacrylsäure) zum gewünschten Stilben-Produkt umgesetzt zu werden.

Abb. 9.31 Umsetzung von  $N_2^+.NH_2.MCM$  zu  $STI.N_2^+.NH_2.MCM$  **67**

Der Umsatz der Reaktion wurde aus den Daten der TGA-/DSC-Messung ermittelt. Er betrug 89 Prozent bei einer Erhöhung der Temperaturbeständigkeit von 463°C für  $\text{NH}_2\text{MCM } \mathbf{48}$  auf 497°C für  $\text{STI.N}_2^+.\text{NH}_2\text{MCM } \mathbf{67}$ . Das Auftreten der aromatischen und olefinischen C=C-Doppelbindungen ließ die Anwendung der Ramanspektroskopie als geeignet zur Charakterisierung der Verbindung erscheinen. Im Ramanspektrum traten die Banden der aromatischen C=C-Valenzschwingungen bei  $\nu = 1610\text{cm}^{-1}$  und  $1565\text{cm}^{-1}$  auf<sup>33</sup>. Welche der beiden Banden dem an die Silicamatrix verankerten Ring oder dem neu eingeführten Aromaten zugeordnet werden kann, ist letztendlich nicht zu klären. Die Bande bei  $\nu = 1650\text{cm}^{-1}$  stammt von der olefinischen C=C-Valenzschwingung der konjugierten Doppelbindung zwischen den Benzolringen in Stilben<sup>33</sup>.

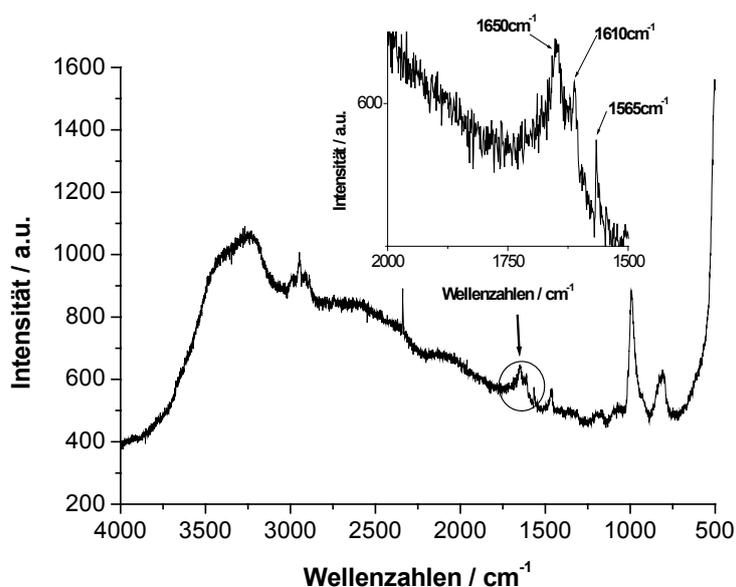


Abb. 9.32 Ramanspektrum der Verbindung  $\text{STI.N}_2^+.\text{NH}_2\text{MCM } \mathbf{67}$ , Inset: Vergrößerung der Region zwischen 2000 und 1500 Wellenzahlen.

Da, wie bereits am Beginn des Kapitels erwähnt, Stilben ein optischer Aufheller ist, war die Verwendung der UV-Vis-Spektroskopie zur weiteren Charakterisierung naheliegend. Im UV-Vis-Spektrum der Verbindung  $\text{STI.N}_2^+.\text{NH}_2\text{MCM}$  zeigte sich eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenlängen gegenüber dem reinen Molekül Stilben<sup>34</sup>. Grund für diese starke hypsochrome Verschiebung von 306nm auf 279nm könnte zum einen die Wirkung der Silizium-Substitution der Matrix am aromatischen Kern sein, zum anderen wurde der Literaturwert von 306nm auch in

Lösung gemessen und kann daher auf Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Molekül oder der Moleküle untereinander zurückgeführt werden.

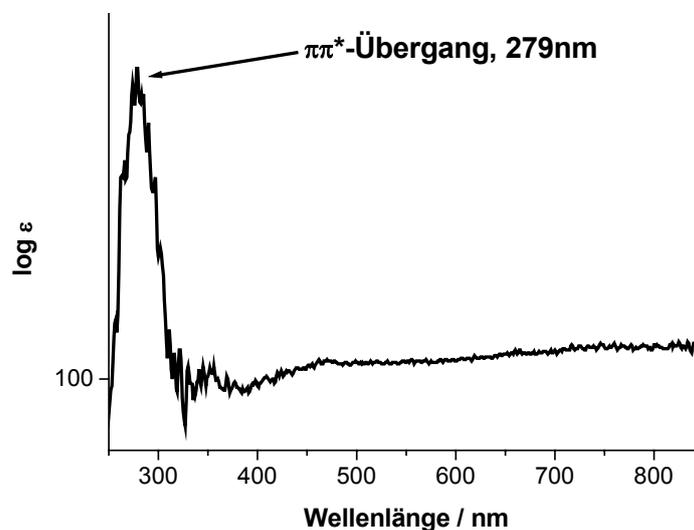


Abb. 9.33 UV-Vis-Spektrum der Verbindung ST1.N<sub>2</sub><sup>+</sup>.NH<sub>2</sub>.MCM 67

### 9.3.3 Modifizierungen von mesoporösen Verbindungen mit Kohlenstoff-Funktionalität

Festphasengebundene Aldehyde bieten die inverse Möglichkeit zu den klassischen Aufbaumethoden komplexer Moleküle, wie etwa dem Jacobsen-Katalysator, an porösem Silica<sup>10</sup> oder der Verankerung von Katalysatoren für Carbon-Nanotube-Synthesen<sup>11</sup>. Dies bietet den Vorteil, dass man an den einzuführenden Molekülen für die Imin-Bildung nicht die häufig schwieriger zu synthetisierende Aldehyd-Funktionalität benötigt, sondern auf einfache Amine zurückgreifen kann. Ferner stehen die Carbonylgruppen im Festkörper für Reduktionen zu Alkoholen, Oxidationen zur Carbonsäure oder für nucleophile Additionen zur Verfügung<sup>35,36,37</sup>. Da wie eben beschrieben der Carbonyl-Kohlenstoff des Aldehyds mit starken Nucleophilen wie etwa metallorganischen Verbindungen reagieren würde, musste er als Acetal maskiert an MCM-41 verankert werden. Das Acetal in ACE.MCM 53 wurde anschließend mit wässriger Trifluoressigsäure abgespalten.

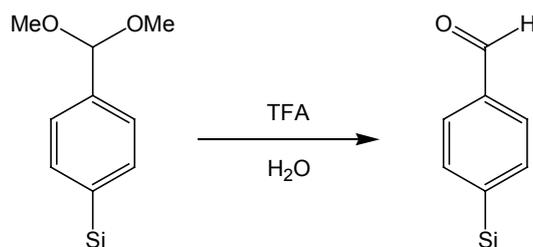


Abb. 9.34 Hydrolyse des Acetals in ACE.MCM **53** zu einer Aldehyd-Funktionalität

Im Gegensatz zu der Acetal-Gruppe verfügt die Aldehyd-Gruppe mit der C=O-Doppelbindung über eine intensive Schwingung im Infrarotspektrum. Diese kann nach abgeschlossener Hydrolyse im FTIR-Spektrum bei  $1711\text{cm}^{-1}$  auch beobachtet werden. Die Überlagerung mit der breiten Bande der Deformationsschwingung von Wasser bei  $1633\text{cm}^{-1}$  wird durch Wasserspuren im mesoporösen Festkörper verursacht.

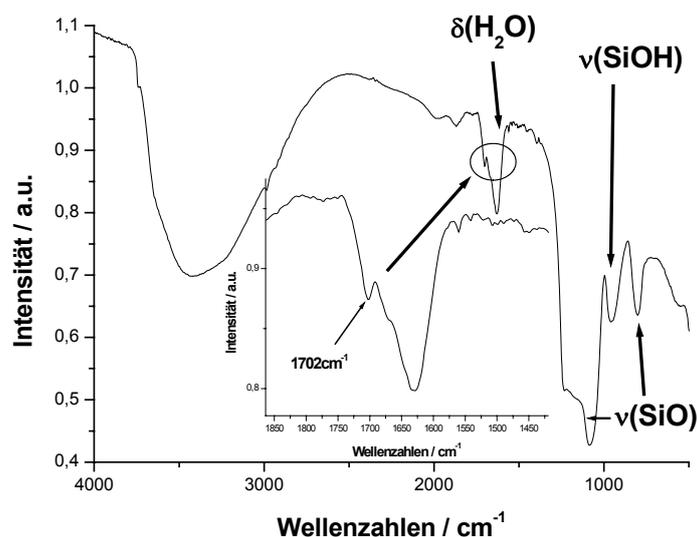
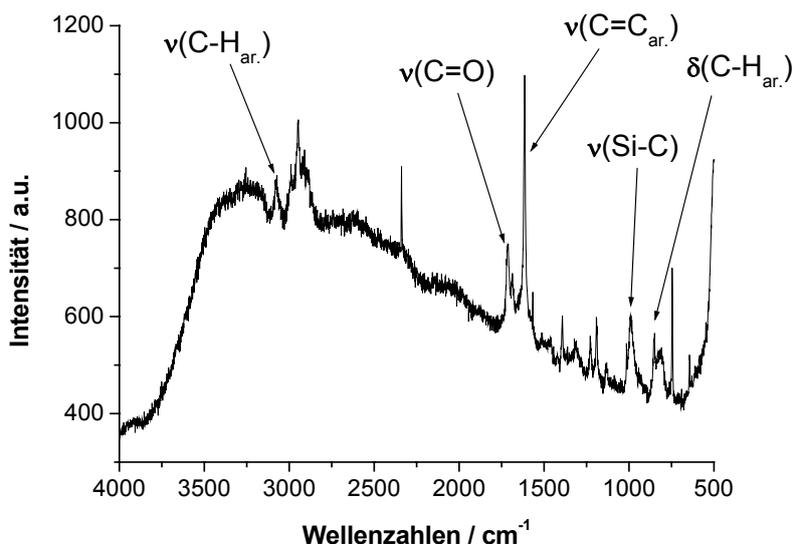
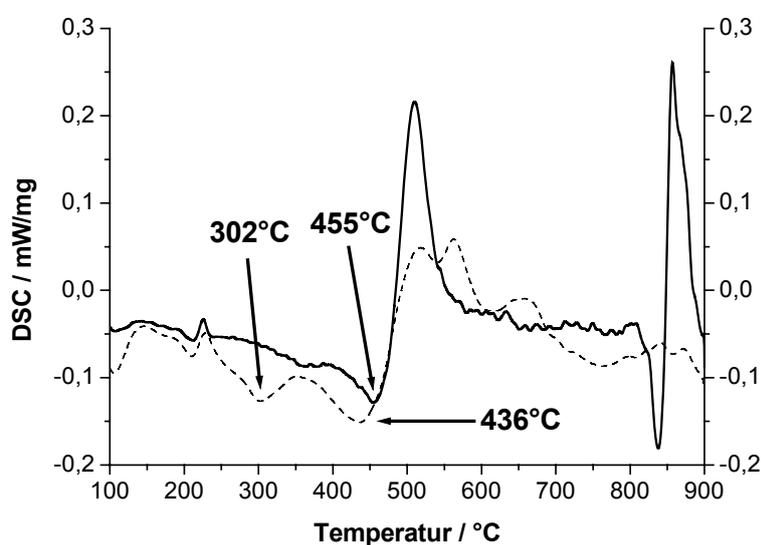


Abb. 9.35 FTIR-Spektrum der Verbindung CHO.ACE.MCM **68**

Dass diese Bande tatsächlich auf die Valenzschwingung der C=O-Bindung im Aldehyd zurückzuführen ist, konnte mittels Raman-Spektroskopie belegt werden. Im Raman-Spektrum zeigen sich neben den charakteristischen Banden für aromatische Moleküle, wie etwa die C=C-Streckschwingung bei  $\nu = 1614\text{cm}^{-1}$  und den  $\text{CH}_{\text{ar}}$ -Valenz- und Deformationsschwingungen bei  $\nu = 3078\text{cm}^{-1}$  und  $\delta = 849\text{cm}^{-1}$ , auch die Bande für den Aldehyd bei  $\nu = 1711\text{cm}^{-1}$  und die Si-C-Valenzschwingung bei  $\nu = 1015\text{cm}^{-1}$ .

Abb. 9.36 Ramanpektrum der Verbindung CHO.ACE.MCM **68**

Auch die TGA/DSC-Messdaten weisen auf eine erfolgte Umsetzung hin. Die Acetal-Verbindung ACE.MCM **53** zersetzte sich erst ab 455°C. Der Aldehyd hingegen ist oxidationsempfindlicher und zersetzte sich bereits bei 302°C. Allerdings tritt nach wie vor ein exothermer Peak bei 436°C auf.

Abb. 9.37 DSC-Messungen der Verbindungen ACE.MCM **53** und CHO.ACE.MCM **68** (gestrichelt)

Dieser Peak beruht vermutlich auf einer nicht vollständigen Hydrolyse des Acetals zum Aldehyd. Da sowohl die Bildung als auch die Hydrolyse von Acetalen im sauren Medium Gleichgewichtsreaktionen sind, konnte keine vollständige Hydrolyse erreicht werden<sup>38</sup>. Die Banden der Valenz- und Deformationsschwingungen des Dimethyl-

acetals bei  $\nu = 2851 \text{ cm}^{-1}$  und  $1472 \text{ cm}^{-1}$  verlieren durch die Hydrolyse deutlich an Intensität. Dafür tritt die neue Bande der Valenzschwingung des Aldehyds bei  $\nu = 1711 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dennoch ist die Bande der Valenzschwingung der Methylgruppe des Dimethylacetals in Spektrum B nicht vollständig verschwunden, was darauf schliessen lässt, dass sowohl Aldehyd- als auch Acetal-Funktionalitäten nebeneinander vorliegen (vgl. Abb. 9.38).

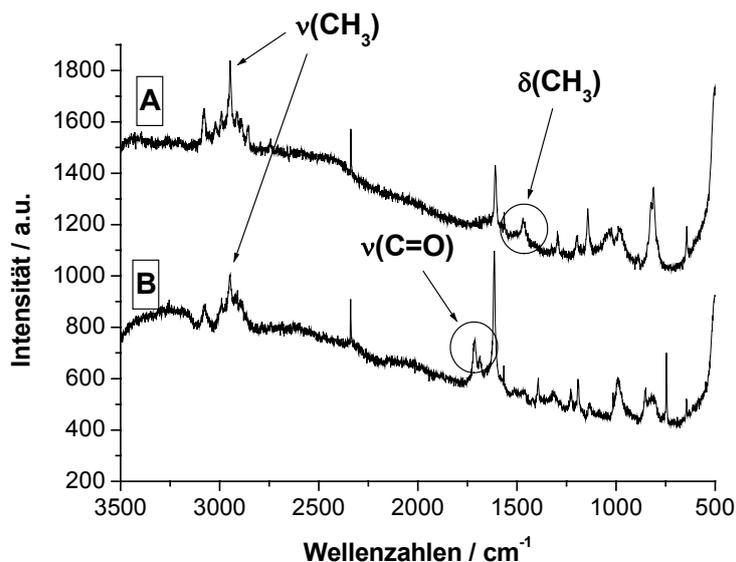


Abb. 9.38 Ramanpektren der Verbindungen ACE.MCM 53 (A) und CHO.ACE.MCM 68 (B)

Dass die Hydrolyse des Acetals zum Aldehyd nicht mit einem Umsatz von 100 Prozent verlief zeigte sich auch in der Auswertung der TGA-Messdaten. Für eine vollständige Hydrolyse des Acetals sollte man einen Unterschied im Gewichtsverlust von 4.80 Prozent messen. Der Gewichtsverlust beträgt jedoch nur 1.15 Prozent. Dies entspricht einem Umsatz von rund 24 Prozent.

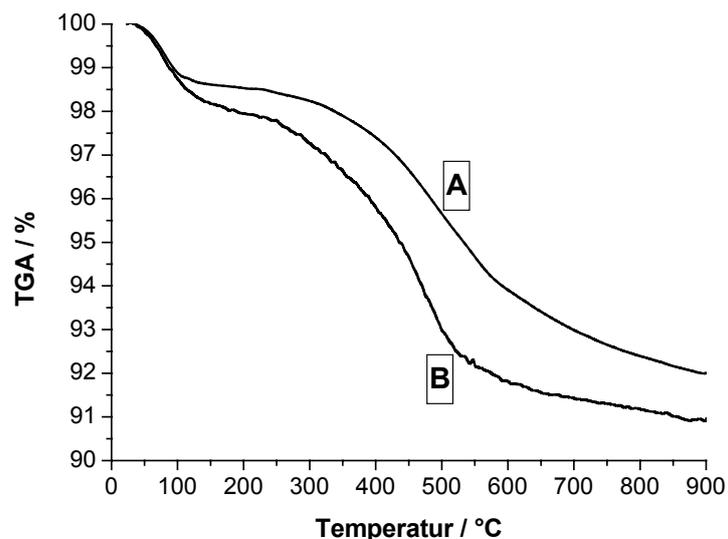


Abb. 9.39 TGA-Messungen der Verbindungen ACE.MCM **53** (A) und CHO.ACE.MCM **68** (B)

Folglich liegen sowohl das Acetal als auch der Aldehyd in CHO.ACE.MCM **68** nebeneinander vor. Ob eventuell auch die Zwischenstufe der Hydrolyse, ein Halbacetal auftritt, kann letztlich nicht vollständig geklärt werden. Auch das UV-Vis Spektrum liefert keinen schlüssigen Beweis für diese ungewollte organische Spezies. Die Banden bei 256nm ( $\rho$ -Bande) und 286nm ( $\alpha$ -Bande) beziehen sich auf die Aldehyd-Funktionalität in der Verbindung CHO.ACE.MCM. Unter der  $\rho$ -Bande des Aldehyds liegt womöglich noch die  $\alpha$ -Bande des Acetals. Das Spektrum B mit der Bande bei 258nm ist das Edukt-Spektrum von ACE.MCM **53**.

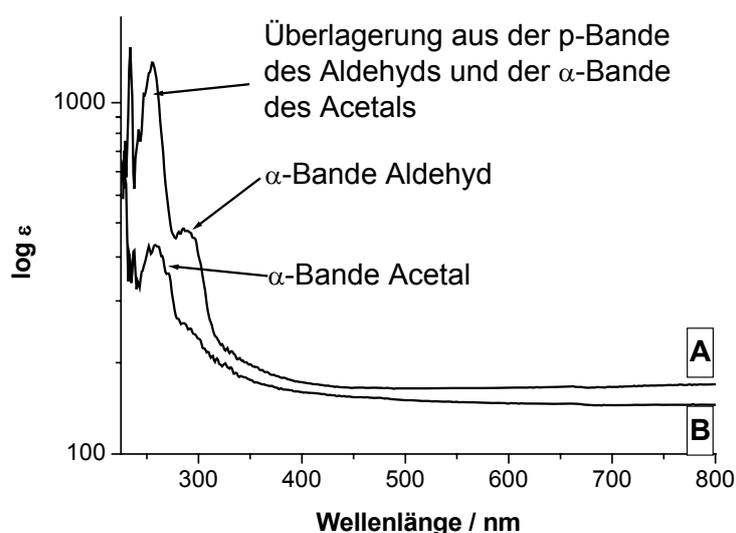


Abb. 9.40 UV-Vis-Spektren der Verbindungen ACE.MCM **53** (B) und CHO.ACE.MCM **68** (A)

Obwohl aus der Summe der Messdaten hervorgeht, dass eine Umsetzung zum Aldehyd erfolgt ist, konnte eine Umsetzung zu 100 Prozent nicht erreicht werden. Dies ist voraussichtlich auch durch wiederholte Behandlung mit TFA nicht möglich, da es bei der sauren Hydrolyse so gut wie unmöglich ist, das Gleichgewicht vollständig auf die Produktseite zu verschieben.

Die saure Hydrolyse eines Nitrils zum Amid ist hingegen keine Gleichgewichtsreaktion im klassischen Sinne. Das durch nucleophile Addition gebildete Zwischenprodukt zerfällt bei der Hydrolyse mit Wasser irreversibel zum Amid. Die Rückreaktion kann nur unter sehr drastischen Reaktionstemperaturen unter Wasserabspaltung erreicht werden<sup>38</sup>. Um die Addition von Wasser an ein Nitril in CN.MCM zu ermöglichen, wird eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Trifluoressigsäure eingesetzt<sup>39</sup>. Die Stabilität der Silicamatrix konnte durch vorhergehende Untersuchungen mittels Stickstoff-Sorptionsanalyse und Pulverdifraktometrie geklärt werden. Es konnte weder ein Verlust an struktureller Integrität noch an wohl definierter Porosität ermittelt werden.

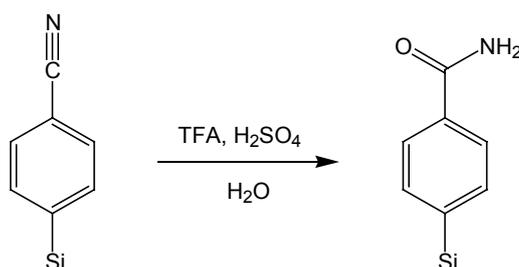


Abb. 9.41 Hydrolyse des Nitrils in CN.MCM **54** zu einer Amid-Funktionalität

Der Erfolg der Umsetzung ließ sich anhand von Aufnahme von Ramanspektren verfolgen. Im Ramanspektrum der Verbindung CN.MCM **54** erkennt man klar die Valenzschwingung der Nitril-Gruppe bei  $\nu = 2248\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande ist nach der Hydrolyse des Nitrils zum Amid verschwunden (vgl. Abb. 9.42). Die Banden der symmetrischen C=C-Valenzschwingung des aromatischen Kerns bei  $\nu = 1608\text{cm}^{-1}$  und die Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen C-H-Bindungen bei  $\nu = 3077\text{cm}^{-1}$  und  $\nu = 806\text{cm}^{-1}$  blieben hingegen erhalten, da auch nach der Modifizierung ein parasubstituierter Aromat erhalten bleibt.

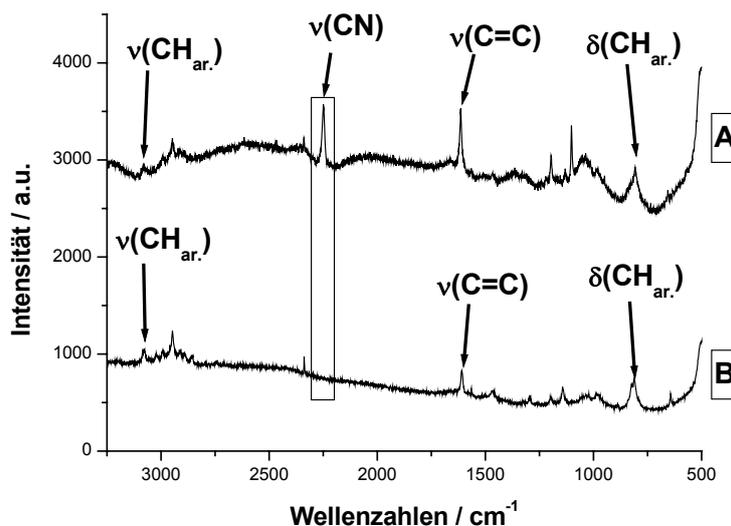


Abb. 9.42 Ramanpektren der Verbindungen CN.CM **54** (A) und CONH<sub>2</sub>.CN.MCM **69** (B)

Eine Bande für die C=O-Valenzschwingung der neuen Amidgruppe in CONH<sub>2</sub>.CN.MCM konnte im Ramanpektrum nicht zugewiesen werden. Die Detektion von derartig polaren Bindungen ist auch eher eine Stärke der Infrarot-Spektroskopie. Im Infrarot-Spektrum konnte die zugehörige Bande auch identifiziert werden. Sie liegt bei  $\nu = 1770\text{cm}^{-1}$ . Aufgrund der nur geringen Konzentration an organischem Material im mesoporösen Festkörper ist die Bande im Verhältnis zu den sehr intensiven Si-O-Valenzschwingungen nur von geringer Intensität. Hinzu kam noch, dass die Bande teilweise durch die Ausläufer der Bande der Wasser-Deformationsschwingung überlagert wird (vgl. Abb. 9.43). Dennoch liefert die Kombination aus Raman- und Infrarotspektrum einen klaren Hinweis auf die Umsetzung des Nitrils zum Amid.

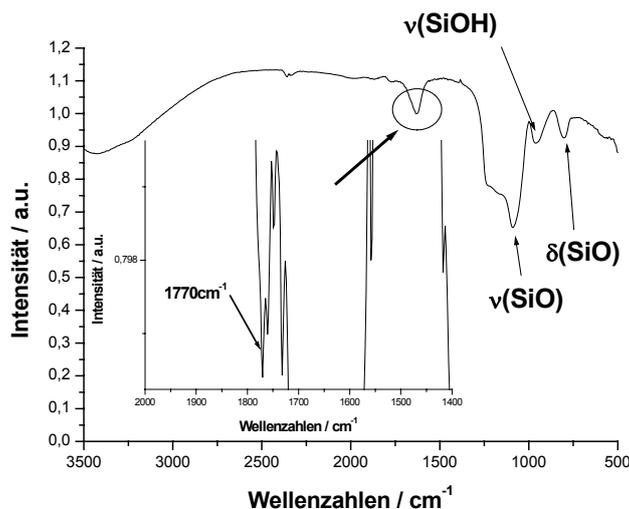


Abb. 9.43 Infrarotspektrum der Verbindung  $\text{CONH}_2\text{.CN.MCM } \underline{69}$ , Insert: Vergrößerung des Bereichs zwischen 2000 und 1400 Wellenzahlen

Der Umsatz konnte aus den Daten der TGA-Messung berechnet werden. Der Umsatz beträgt 94 Prozent. Die Temperaturstabilität sank nach der Umwandlung von  $423^\circ\text{C}$  für  $\text{CN.MCM } \underline{54}$  auf  $270^\circ\text{C}$ . Vermutlich lag dies an der einsetzenden Rückreaktion des Amids bei hohen Temperaturen, bei denen es beginnt, Wasser aus seiner Struktur abzuspalten. Im UV-Vis-Spektrum erkennt man eine leichte Verschiebung der  $\alpha$ -Bande von  $\text{CONH}_2\text{.CN.MCM } \underline{69}$  auf  $278\text{nm}$  im Vergleich zu  $\text{CN.MCM } \underline{54}$  bei  $271\text{nm}$ . Die Lage der Banden unterscheidet sich auch bei den reinen organischen Molekülen Benzamid und Benzonitril kaum, sodass die UV-Daten ausnahmsweise kein charakteristisches Kriterium zur Unterscheidung liefern konnte. Dennoch konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, im Festkörper Nitrile in Amide in hohen Ausbeuten umzuwandeln.

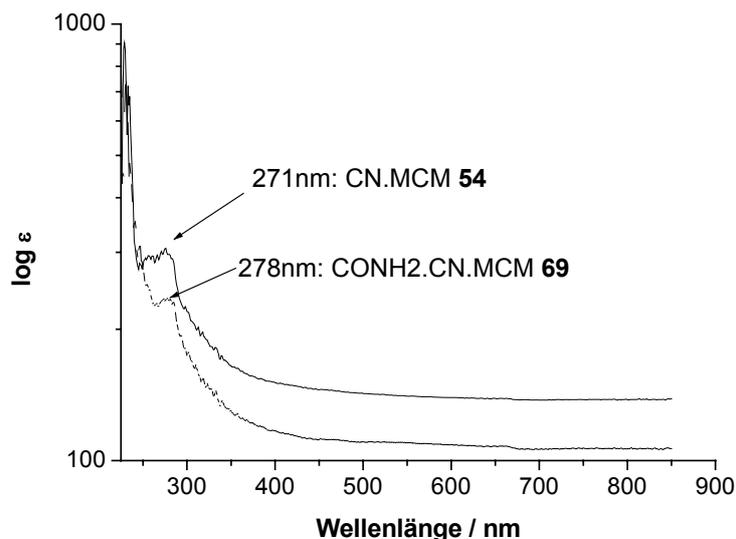


Abb. 9.44 UV-Vis-Spektren der Verbindungen CN.MCM **54** und CONH2.CN.MCM **69** (gestrichelt)

#### 9.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Teilprojekts gelang es, mehrere Verfahren zur nachträglichen Modifizierung funktioneller organischer Moleküle in den Poren von MCM-41 zu entwickeln. Einige dieser Verfahren zur Modifizierung der in der Matrix verankerten aromatischen Moleküle lehnen sich an bereits publizierte Methoden zur Modifizierung aliphatischer Moleküle in Silica-Materialien an. Hierzu zählen die Oxidation des Mercaptans in SH.MCM, die Synthese einer Schiffschen Base und die Peptidkupplung. Die Mehrzahl der Reaktionen hingegen wurde zum ersten Mal in mesoporösem Silica durchgeführt. Dies betrifft sowohl die Chemie der Diazoniumionen als auch die Synthese von Amiden und Aldehyden aus Nitrilen und Acetalen. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Möglichkeiten zum nachträglichen Austausch funktioneller Gruppen durch die Sandmeyer-Reaktion, die Synthese von Materialien mit speziellen optischen Eigenschaften durch die Azokupplung und die Meerwein-Schuster-Reaktion und nicht zuletzt die Synthese von Aldehyden in den Poren von MCM-41. Mit den verankerten Aldehyden wurde ein Werkzeug geschaffen, das es ermöglicht, für den Aufbau komplexer Strukturen die kostengünstigen und im breiten Maßstab kommerziell erhältlichen Amine zu benutzen. Letztendlich gelang es, eine breite Palette an organischen Modifizierungsmethoden für die Chemie an mesoporösen Silica-Festkörpern zugänglich zu machen und dadurch völlig neue Aspekte in ihrem Anwendungsspektrum zu eröffnen.

## 9.5 Literatur

- [1] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *84* (1-3), 357
- [2] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*(10), 3665
- [3] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*(18), 2749
- [4] L. M. Yang, Y. J. Wang, G. S. Luo, Y. Y. Dai, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *84*(1-3), 275
- [5] F. A. Carey, *Organische Chemie*, Weinheim VCH, **1995**
- [6] D. J. Macquarrie, S. J. Tavener, M. A. Harmer, *Chem. Commun.*, **2005**, 2363
- [7] A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1851**, *78*, 253
- [8] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1953**, *580*, 44
- [9] Software ACD-Labs Version 4.01, *Advanced Chemistry Development Inc.*, Toronto, Kanada, **1999**
- [10] H. Zhang, S. Xiang, C. Li, *Chem. Commun.*, **2005**, *9*, 1209
- [11] N. Petkov, *Dissertation*, LMU München, **2004**
- [12] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, **1995**
- [13] A. Bianco, *Chem. Commun.*, **2005**, *25*, 3174
- [14] T. Takahashi, H. Nagamiya, T. Doi, P. G. Griffiths, A. M. Bray, *J. Comb. Chem.*, **2003**, *5*, 414
- [15] A. F. Hegarty, *The chemistry of the Diazonium and Diazo Groups*, **1978**, Bd. 2
- [16] M. Kocevar, D. Kolman, H. Krajnc, S. Polanc, B. Porovne, B. Stanovnik, M. Tisler, *Tetrahedron*, **1976**, *32*, 725
- [17] T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, *17*, 1633
- [18] M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, H. Garcia, E. Peris, *Chem. Mater.*, im Druck
- [19] T. Kurosawa, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Abstracts of Papers*, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, *August 26-30*, **2001**

- [20] Z. Gabelica, S. Valange, M. Shibata, H. Hotta, T. Suzuki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44-45, 645
- [21] H. G. O. Becker, *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, 20. Aufl., **1996**
- [22] C. S. Rondestvedt, *Org. React.*, **1960**, 11, 189
- [23] A. Voigt, *Dissertation*, Humboldt-Universität Berlin, **1998**
- [24] T. Kato, T. Matsuda, S. Matsui, T. Mizutani, K. Saeki, *Biol. Pharm. Bull.*, **2002**, 25(4), 466
- [25] <http://www.verbatim-europe.com>
- [26] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science*, **1995**, 268, 1873
- [27] R. Herges, T. Winkler, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 4419
- [28] A. Douhal, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 1955
- [29] J. Epperlein, B. Blau, *Revue Roumaine de Chimie*, **1988**, 33 (7), 685
- [30] M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, H. Garcia, E. Peris, *Chem. Mater.*, **2005**, 17 (20), 4958
- [31] M. Märky, *Helv. Chim. Act.*, **1981**, 64(4), 957
- [32] A. D. Shukla, D. Strawser, A. C. B. Lucassen, D. Freeman, H. Cohen, D. A. Jose, A. Das, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17505
- [33] R. Maksimenka, B. Dietzek, A. Szeghalmi, T. Siebert, W. Kiefer, M. Schmitt, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 408, 37
- [34] D. Angerhöfer, *Skript zur Vorlesung Lebensmittelanalytik*, Prof. Dr. H. Palar, TU München, **2005**
- [35] H. C. Brown, O. H. Weehler, K. Ichikawa, *Tetrahedron*, **1957**, 1, 214
- [36] A. Abiko, J. C. Roberts, T. Takemasa, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4537
- [37] A. Finiels, P. Geneste, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1577
- [38] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der org. Chemie*, 23. Aufl., **1998**
- [39] J. N. Moorthy, N. Singhal, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 1926

## 10 Katalytische Michael-Addition in modifizierten mesoporösen Festkörpern

10	Katalytische Michael-Addition in modifizierten mesoporösen Festkörpern ..	203
10.1	Einleitung .....	203
10.1.1	Einführung in die Thematik .....	203
10.1.2	Zielsetzung.....	204
10.2	Experimenteller Teil.....	204
10.3	Diskussion der Ergebnisse.....	206
10.4	Zusammenfassung.....	215
10.5	Literatur .....	216

### 10.1 Einleitung

#### 10.1.1 Einführung in die Thematik

Die Michael-Addition<sup>1</sup> von Nucleophilen an Nitroolefine ist eine der wichtigsten C-C-Kupplungsreaktionen der organischen Chemie. Dies basiert primär auf der Fähigkeit der Nitrogruppe, als „maskierte Funktionalität“ aufzutreten. Die Nitrogruppe kann durch eine Vielzahl von organischen Reaktionstypen umgewandelt werden. Hierzu zählen die Nef-Reaktion<sup>2</sup>, die nucleophile Substitution<sup>3</sup>, die Reduktion zur Aminogruppe<sup>4</sup>, die Meyer-Reaktion<sup>5</sup> und die Umwandlung in ein Nitriloxid<sup>6</sup>.

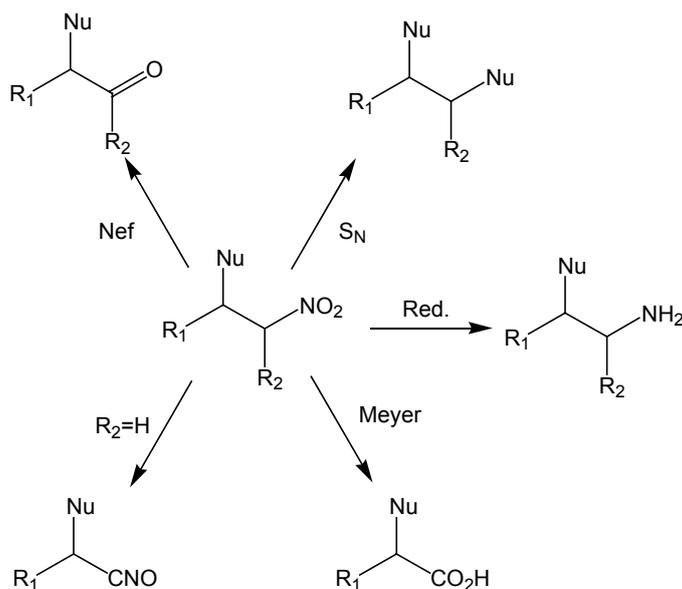


Abb. 10.1 Mögliche Folgereaktionen der Nitrogruppe

Aufgrund dieses breiten Einsatzbereiches zog die Michael-Addition von Nucleophilen an Nitroolefine eine große Aufmerksamkeit nach sich. Unterschiedliche Ansätze zur enantioselektiven Umsetzung wurden unter der Verwendung von Metall-Katalysatoren<sup>7</sup>, Aminosäuren und ihren Derivaten<sup>8</sup>, Phasentransferkatalyse<sup>9</sup>, chiralen Lewisbasen<sup>10</sup> und Harnstoffderivaten<sup>11</sup> präsentiert. Um den Reaktionsprozess zu optimieren, etablierte sich in den letzten Jahren die Verwendung fester Basen<sup>12</sup>. Die meisten Publikationen hierzu basieren auf kommerziellen Silicagel<sup>13</sup> oder strukturierten mesoporösen Materialien<sup>14</sup>, deren Oberflächen entsprechend modifiziert wurden. Die meisten dieser Materialien bringen allerdings den Nachteil einer aufwendigen Syntheseprozedur unter der Verwendung teurer kommerziell erhältlicher Chemikalien mit sich. Um diese Lücke zu schließen, bot sich die metallorganische Modifizierung mesoporöser Silicas als ökonomische Methode zur Funktionalisierung an.

### 10.1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieses Teilprojekts soll die Anwendung der auf neuem Wege modifizierten Festkörper in der heterogenen Organo-Katalyse demonstriert werden. Zu diesem Zweck sollten vier verschiedene Stickstoffbasen an die Oberfläche von MCM-41 gebunden und deren Aktivität und Selektivität in Bezug auf Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Lösemittelleffekte, Konzentration des Katalysators, pK<sub>a</sub>-Wert der Base und die Recyclingfähigkeit des Katalysators untersucht werden. Als Testreaktion wurde die Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans-β-Nitrostyrol gewählt. Die Reaktion verläuft unter Basenkatalyse.

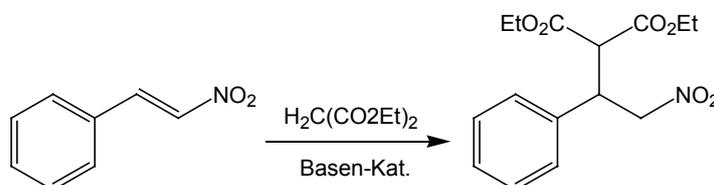


Abb. 10.2 Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans-β-Nitrostyrol

Aus dem Addukt erhält man ein wichtiges Produkt der pharmazeutischen Industrie<sup>15</sup>.

## 10.2 Experimenteller Teil

100mg NMe<sub>2</sub>.MCM **49** werden am Vakuum für 15 Stunden bei 100°C getrocknet. Der unter Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlte Feststoff wird in 3ml wasserfreiem THF suspendiert und mit einer Lösung von 149mg (1.0mmol) trans-β-

Nitrostyrol in 2ml wasserfreiem THF versetzt. Die resultierende gelbe Suspension wird für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem Äquivalent Malonsäurediethylester (1.0mmol) versetzt. Diese und weitere Suspensionen werden bei den in den Tabellen 10.1 - 10.3 angegebenen Reaktionsbedingungen gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird der feste Katalysator vom Reaktionsgemisch durch Filtration abgetrennt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das jeweils erhaltene Rohprodukt ohne weitere Reinigung mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Der verwendete Katalysator wird für den Einsatz in den Recycling-Zyklen nach jeder Reaktion des Zyklus abfiltriert und durch Soxhletextraktion mit Methylenchlorid gereinigt.

Tab. 10.1 Reaktionsbedingungen zur Untersuchung von Zeit-, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der katalytischen Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans- $\beta$ -Nitrostyrol

Eintrag	Temperatur	Zeit	Katalysator	Ausbeute	Selektivität
1	25	24	8	94	100
2	25	24	6	89	100
3	25	24	4	86	100
4	25	24	2	44	100
5	25	24	1	5	100
6	25	24	0.5	1	100
7	-78	24	8	9	100
8	-20	24	8	12	100
9	0	24	8	17	100
10	25	24	8	94	100
11	68	24	8	96	100
12	25	0.5	8	14	100
13	25	1	8	16	100
14	25	2	8	41	100
15	25	4	8	44	100
16	25	6	8	53	100
17	25	8	8	73	100
18	25	16	8	84	100
19	25	20	8	90	100
20	25	24	8	94	100
21	25	48	8	96	100

Tab. 10.2 Reaktionsbedingungen zur Untersuchung von Lösemittelleffekten und Auswirkung der  $pK_a$ -Werte auf die katalytische Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans- $\beta$ -Nitrostyrol

Eintrag	Katalysator	Lösemittel [Typ / $\epsilon$ ]	$pK_a$ -Wert	Katalysator- Konzentration [mol-%]	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
1	NMe <sub>2</sub> .MCM <b>49</b>	THF / 7.6	5.12	8	94	100
2	NMe <sub>2</sub> .MCM <b>49</b>	Hexane / 1.0	5.12	8	82	100
3	NMe <sub>2</sub> .MCM <b>49</b>	Acetonitrile / 38	5.12	8	46	100
4	NMe <sub>2</sub> .MCM <b>49</b>	Acetone / 21	5.12	8	70	100
5	PYR.MCM <b>51</b>	THF / 7.6	1.29	8	86	100
6	NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>	THF / 7.6	4.61	8	81	100
7	NMe <sub>2</sub> .MCM <b>49</b>	THF / 7.6	5.12	8	94	100
8	PY.MCM <b>50</b>	THF / 7.6	5.32	8	99	100

Tab. 10.3 Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Langzeitstabilität des Katalysators<sup>a</sup> bei der katalytischen Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans- $\beta$ -Nitrostyrol

Eintrag	Recycling Zyklus	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
1	1	94	100
2	2	93	100
3	3	94	100
4	4	92	100
5	5	93	100
6	6	87	100
7	7	90	100
8	8	92	100
9	9	91	100
10	10	93	100

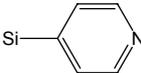
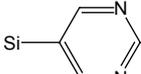
a: sämtliche Reaktionen laufen bei 25°C für 24 Stunden mit einer Katalysatorkonzentration von 8mol-%

### 10.3 Diskussion der Ergebnisse

Die eingesetzten Katalysatoren NMe<sub>2</sub>.MCM **49**, NH<sub>2</sub>.MCM **48**, PY.MCM **50** und PYR.MCM **51** wurden bereits in Kapitel 8 charakterisiert. Sie besitzen spezifische

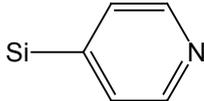
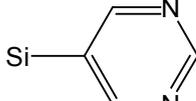
Oberflächen zwischen 441 und 1091 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, ein Porenvolumen von durchschnittlich 0.56cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> und einen Porenradius von 1.75nm bis 2.17nm (vgl. Tab.10.4).

Tab. 10.4 Daten aus der Sorptionsanalyse für die Katalysatoren der Michael-Addition

Katalysator	Struktur	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	Molgehalt [mmol/g]
NMe2.MCM <b>49</b>		1063	2.11	0.63	0.64
NH2.MCM <b>48</b>		1091	2.17	0.65	0.59
PY.MCM <b>50</b>		1016	2.04	0.63	0.86
PYR.MCM <b>51</b>		441	1.75	0.33	0.65

Der Gehalt an aktiven Basenzentren variiert leicht je nach verankerter Base. Die Variation an Stickstoffzentren wurde im katalytischen Prozess durch eine Angleichung der Einwaagen an jeweiligem Festkörper ausgeglichen.

Tab. 10.5 Daten der TGA-/DSC-Messung der Verbindungen NH2.MCM **48**, NMe2.MCM **49**, PY.MCM **50** und PYR.MCM **51**

Bezeichnung	Struktur	Organischer Anteil [mmol/g]	Zersetzungstemperatur [°C]
NH2.MCM <b>48</b>		0.60	478
NMe2.MCM <b>49</b>		0.65	463
PY.MCM <b>50</b>		0.87	468
PYR.MCM <b>51</b>		0.65	340

Die katalytischen Testzyklen der Michael-Addition wurden mit NMe<sub>2</sub>.MCM **49** durchgeführt. Die festen Basen NH<sub>2</sub>.MCM **48**, PY.MCM **50** und PYR.MCM **51** wurden nur eingesetzt, um den Einfluss eines variierenden pK<sub>a</sub>-Wertes auf die Reaktion zu untersuchen. Um den Parameterraum für einen optimalen katalytischen Prozess der Michael-Addition von Malonsäuredieethylester an trans-β-Nitrostyrol zu finden, wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, der Konzentration des Katalysators, der Einfluss der Polarität des Lösemittels und der Einfluss der Basenstärke untersucht. Da ein essenzieller Bestandteil eines Katalysators die Langzeitstabilität ist, wurde auch das Recyclingverhalten des Katalysators NMe<sub>2</sub>.MCM **49** untersucht. Wie sich in ersten Experimenten zeigte, erwies sich der Katalysator NMe<sub>2</sub>.MCM **49** als sehr effizient. Er erreichte in ersten Tests bei einer Reaktionsdauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur und 8 Mol-% Katalysator einen Umsatz von 94 Prozent bezogen auf das Edukt trans-β-Nitrostyrol. Die Selektivität des Prozesses betrug hierbei mindestens 99.95 Prozent, wie sich aus den <sup>1</sup>H-NMR Daten berechnen lässt.

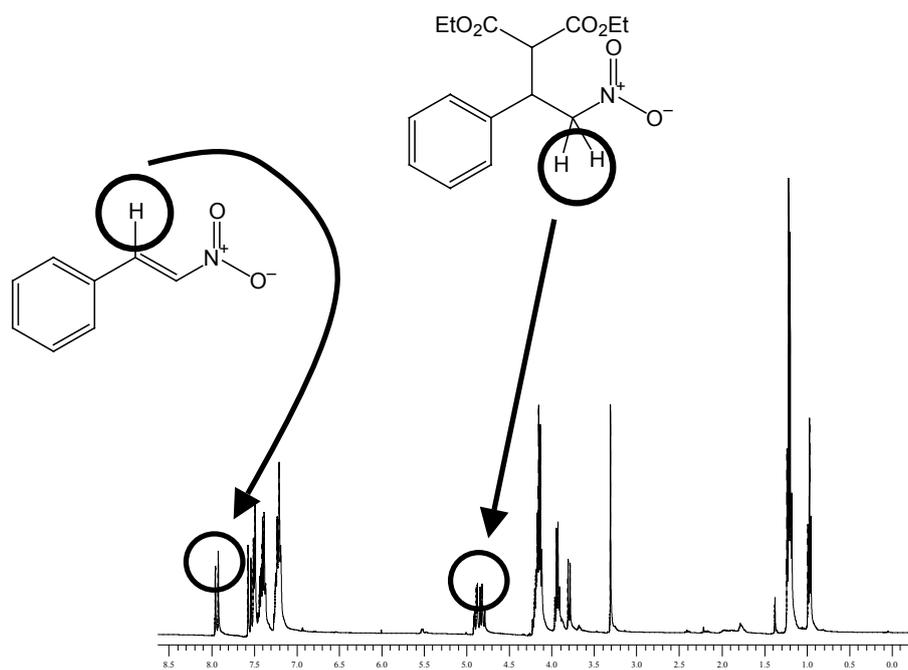


Abb. 10.3 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produktgemisches nach erfolgter Michael-Addition

Zur Berechnung wurde das Verhältnis der Signalintensitäten der Protonen an den benzylichen Kohlenstoff des Edukts und dem alpha-Kohlenstoff des Produkts herangezogen. Zur Berechnung der Integrale des Edukts wird das Dublett bei 7.96ppm herangezogen, welches sich auf den benzylichen Kohlenstoff bezieht (vgl. Abb. 10.3). Dieses Integral wird mit dem Integral des alpha-Kohlenstoffs neben der

Nitrogruppe des Produkts bei 4.83ppm verglichen. Hierbei ist zu beachten, dass sich dieses Integral aus dem Signal von zwei Protonen bildet und hiermit durch zwei dividiert werden muss. Aus dem resultierenden Vergleich der beiden Integrale erhält man das Produkt-Edukt-Verhältnis und somit den Umsatz. Im Vergleich zu bereits publizierten Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet erwies sich der Katalysator als äußerst aktiv<sup>16,17,18</sup>. Dies zeigt sich zum einen daran, dass basenkatalysierte Prozesse in mesoporösen Materialien wie MCM-41 oder SBA-15 häufig bei Temperaturen von 50°C oder darüber durchgeführt wurden. Obwohl die Reaktionstemperaturen damit deutlich über Raumtemperatur liegen, konnten in den meisten Fällen keine vergleichbaren Umsätze erzielt werden<sup>13,19</sup>. Ferner wurde in den meisten Publikationen ein Überschuss an C-H-acider Komponente eingesetzt, um die Reaktionsfolge zu begünstigen. Dies konnte in den vorliegenden Untersuchungen vermieden werden<sup>11,20</sup>.

Um die Umsetzung zu optimieren, wurde der zeitliche Reaktionsverlauf untersucht. Wie man der Abbildung 10.4 entnehmen kann, steigt die Ausbeute bereits nach sechs Stunden auf über 50 Prozent an. Im Verlauf von weiteren 18 Stunden erreicht die Ausbeute einen Wert von 94 Prozent, der auch bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 Stunden kaum mehr gesteigert werden kann.

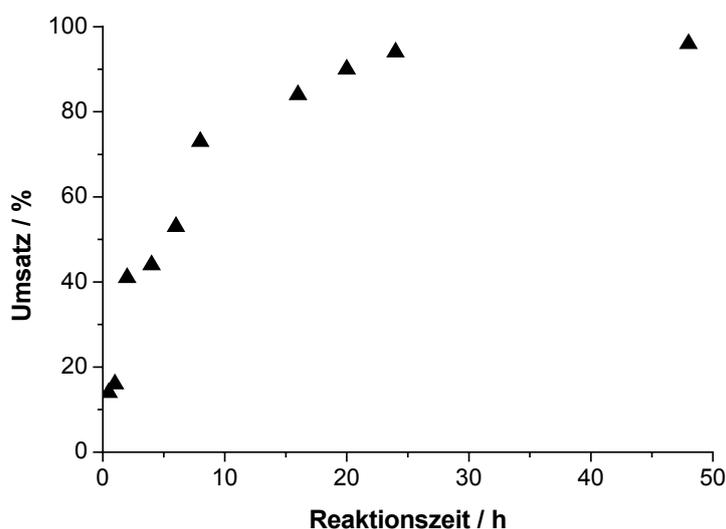


Abb. 10.4 Abhängigkeit des katalytischen Prozesses von der Reaktionszeit bei der katalytischen Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans- $\beta$ -Nitrostyrol

Für die Anwendung in der Festphasenkatalyse ist es neben der Umsetzungsgeschwindigkeit ebenfalls von Bedeutung, welche Mengen an

Katalysator benötigt werden, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Üblicherweise werden in katalytischen Prozessen unter Beteiligung von Silica-gebundenen Katalysatoren 10 bis 30 Molprozent bezogen auf die Edukte eingesetzt<sup>21</sup>. Da der Katalysator NMe<sub>2</sub>.MCM **49** bereits in den ersten Experimenten, bei denen eine Konzentration von 8 Mol-% gewählt wurde, einen Umsatz von 94 Prozent erreichte, wurde in den folgenden Experimenten untersucht, inwieweit sich eine Verringerung der Katalysatorkonzentration auf den Umsatz auswirkt. Wie man Abbildung 10.5 entnehmen kann, findet bei einem Katalysatoranteil von bis zu einem Molprozent ein kaum merklicher Umsatz statt (5%). Bei einem Anteil von zwei Molprozent steigt der Umsatz jedoch rapide an. Er erreicht 44 Prozent bezogen auf das Edukt trans- $\beta$ -Nitrostyrol. Erhöht man den Anteil an Katalysator auf vier Molprozent, so steigt der Umsatz auf 86 Prozent an, um sich schließlich bei einer Erhöhung auf sechs Molprozent dem Maximalwert von 96 Prozent anzunähern. Mit einer derart hohen Reaktivität erreicht der Katalysator eine Effektivität für die Michael-Addition, die sich mit den besten bis zu diesem Zeitpunkt publizierten an Silica gebundenen Katalysatoren messen kann. Zu diesen Katalysatoren zählen sowohl Aminopropyl-modifizierte mesoporöse Silicate und ihre Derivate<sup>13,17,22</sup>, verankerte Phenolate<sup>23</sup> und chirale Naturstoffbasen<sup>24</sup>, als auch Metallimprägnierungen der Silicaoberfläche<sup>25</sup>. Die Ausbeuten liegen hierbei zwischen 60 und 98 Prozent. .

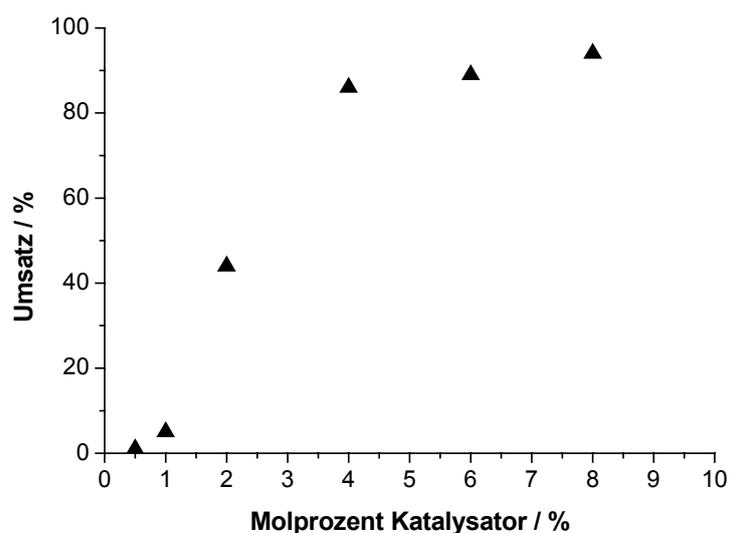


Abb. 10.5 Einfluß des Molgehalts an Katalysator auf den Umsatz des Prozesses bei der katalytischen Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans- $\beta$ -Nitrostyrol

Der Einfluss der Reaktionstemperatur darf hierbei nicht vernachlässigt werden. Fraglich war, ab welcher Temperatur der Katalysator aktiv wird und ob eine Steigerung der Reaktionstemperatur die Ausbeute auf 100 Prozent anheben kann. Wie sich in Abbildung 10.6 zeigt, weist der Katalysator bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine gewisse Reaktivität auf. Es kann immerhin ein Umsatz von 9 Prozent erreicht werden. Bei einer Erhöhung der Temperatur über  $-20^{\circ}\text{C}$  auf  $0^{\circ}\text{C}$  konnte eine Verdopplung des Umsatzes erreicht werden. Bei einer nur geringen Temperatursteigerung auf  $+25^{\circ}\text{C}$  stieg der Umsatz drastisch auf 94 Prozent an. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Rückflussbedingungen steigt der Umsatz nur noch unwesentlich auf 96 Prozent an. Diese Ergebnisse lassen den Rückschluss zu, dass eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur für 24 Stunden und einem Katalysatoranteil von 8 Mol-% optimal ist.

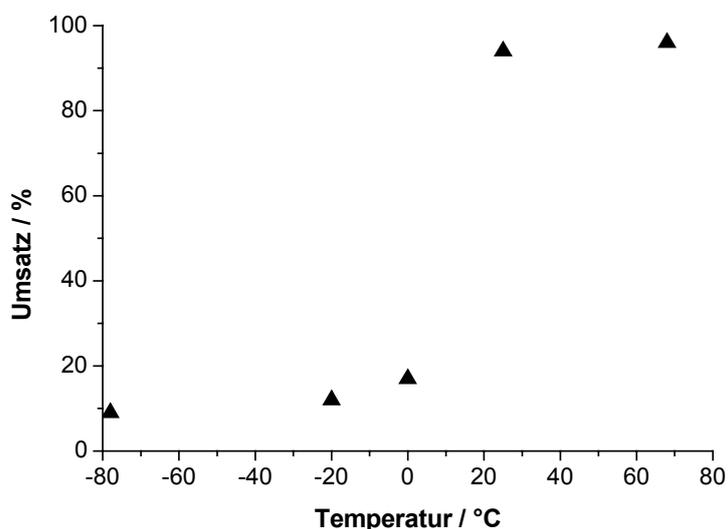


Abb. 10.6 Einfluss der Temperatur auf den katalytischen Prozess

Bleibt noch die Frage, wie sich eine Änderung der Lösemittelpolarität auf die Umsetzung auswirkt und welchen Einfluss die Basenstärke besitzt. In den bisherigen Versuchen wurden alle Experimente in THF durchgeführt. Der cyclische Ether liegt mit einer Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon=7.6$  im unteren Mittel der Polaritätsskala. Um den Einfluss sowohl stärker polarer Lösemittel als auch nahezu unpolarer Lösemittel zu untersuchen, wurden Testreaktionen in den Lösemitteln n-Hexan, THF, Aceton und Acetonitril durchgeführt (vgl. Tab. 10.6).

Tab. 10.6 Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Lösemittel

Lösemittel	Polarität / $\epsilon$
n-Hexan	1.0
THF	7.6
Aceton	21
Acetonitril	38

Wie man der Abbildung 10.7 entnehmen kann, läuft die Umsetzung mit zunehmender Polarität des Lösemittels immer schlechter ab.

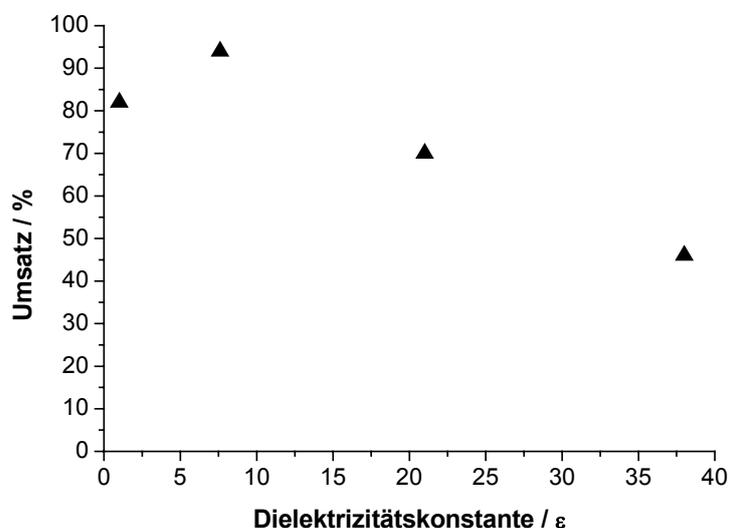


Abb. 10.7 Einfluss der Lösemittelpolarität auf den Umsatz bei der katalytischen Michael-Addition von Malonsäurediethylester an trans- $\beta$ -Nitrostyrol

Dies liegt möglicherweise an einer zu effizienten Stabilisierung des polaren Übergangszustandes im katalytischen Prozess (vgl. Abb. 10.8) beziehungsweise der Bildung eines stabilen Solvenskäfig um die ionischen Zwischenstufen.

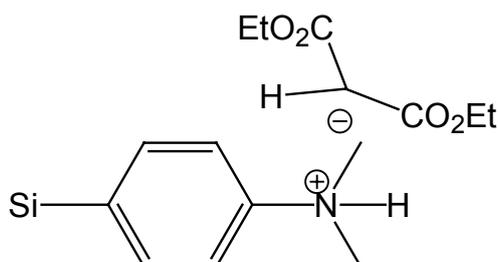


Abb. 10.8 Übergangszustand während der Michael-Addition

Die Umsatzergebnisse bei der Variation des  $pK_a$ -Wertes der festen Basen durch Verankerung der Moleküle N,N-Dimethylanilin, Anilin, Pyridin und Pyrimidin folgten den auf dem Einfluss der Basenstärke basierenden Erwartungen. Für die Umsetzung in einem basenkatalysierten Prozess würde man erwarten, dass mit Zunahme der Basenstärke auch eine Zunahme in der Ausbeute einhergeht. Dies trifft auch für die durchgeführten Experimente zu. In Abbildung 10.9 erkennt man eine Zunahme der Ausbeute bei Erhöhung des  $pK_a$ -Wertes von 1.29 (PYR.MCM **51**) auf 5.32 (PY.MCM **50**) von 86 Prozent auf 99 Prozent. Die Selektivität der Reaktionen lag hierbei gleichbleibend bei nahezu 100 Prozent, da sich in den NMR-Spektren keine Nebenprodukte nachweisen ließen.

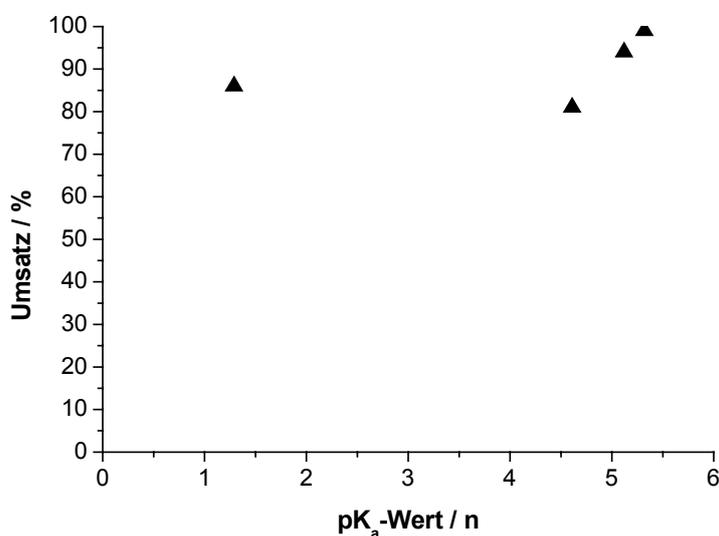
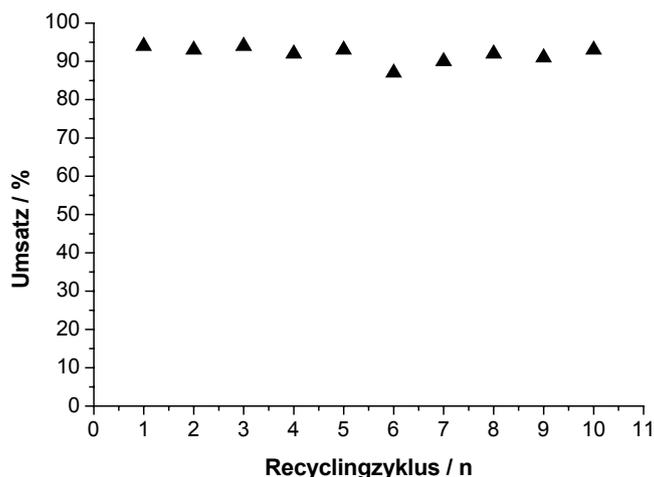


Abb. 10.9 Abhängigkeit des Umsatzes von der Basenstärke

Dass dieser Katalysator auch eine der wichtigsten Eigenschaften eines Katalysators aufweist, nämlich die der Langzeitstabilität, zeigte sich in der Auswertung der Produkte von zehn Recyclingzyklen. Trotz kleiner Schwankungen in der Ausbeute von bis zu 6 Prozent von Zyklus zu Zyklus konnte eine mittlere Ausbeute von 91.9 Prozent gehalten werden (vgl. Abb. 10.10).

Abb. 10.10 Recyclingfähigkeit des Katalysators NME2.MCM **49**

Dass die Modifikation von mesoporösem Silica mit metallorganischen Reagenzien eine vom ökonomischen Standpunkt gesehen effiziente Methode darstellt, um einen heterogenen Organokatalysator zu entwickeln, zeigt sich aus einem Preisvergleich zwischen den verwendeten metallorganischen Reagenzien und den klassischen „Grafting-Reagenzien“. Die Preise für die klassischen Reagenzien wie etwa Trialkoxy- beziehungsweise Trichlorosilane sind bis zu 40-fach höher, als die Preise für die verwendeten metallorganischen Verbindungen.

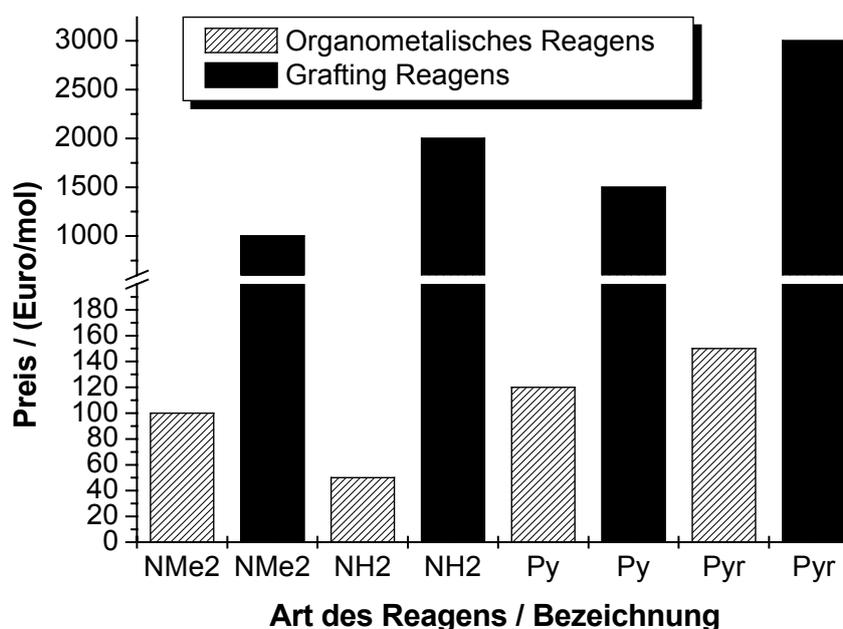


Abb. 10.11 Preisvergleich zwischen klassischen „Grafting-Reagenzien“ und metallorganischen Spezies (alle Preise 8/2005)

Da die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren weder Kühlung noch Heizung benötigen und unter normaler Atmosphäre ohne Schutzgas arbeiten, ist klar der ökonomische Vorteil zu sehen.

#### 10.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine Reihe hoch aktiver Katalysatoren für die Michael-Addition von CH-aciden Verbindungen an Olefine zu synthetisieren. Die Katalysatoren auf Stickstoffbasis arbeiten als feste Basen und leiten so mit der Deprotonierung der CH-aciden Verbindung den katalytischen Prozess ein. Die Katalysatoren erwiesen sich hierbei als hoch selektiv. Die Katalysatoren arbeiteten alle unter Normalbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur, einem Luftdruck von einem Bar und an gewöhnlicher Luft. Da die Festkörper mehrere Recyclingzyklen ohne Verlust an Aktivität und Selektivität überstanden, lassen sie sich möglicherweise auch in größerem Maßstab für industrielle Anwendungen einsetzen. Diese Option wird auch dadurch unterstützt, dass die organometallisch modifizierten Festkörper im Vergleich zu konventionell modifiziertem Silica deutlich im Preis reduziert werden konnten. Da noch eine Vielzahl organischer Reaktionen wie die Knoevenagel-Kondensation<sup>26</sup>, die Claisen-Kondensation<sup>27</sup> und die Aldolreaktion<sup>28</sup> durch Basen katalysiert werden kann, bieten sich die Festkörper als Katalysatoren mit einer breit gefächerten Anwendung an.

Zukünftige Entwicklungen gehen in Richtung chiraler Basen und Optimierung der Basenstärke. Noch leistungsfähigere Basen wären von Vorteil, um die katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen im Durchflussverfahren betreiben zu können. Dazu müssten aber die Kontaktzeiten minimiert werden, was sich nur durch eine Erhöhung der Basenstärke erreichen lässt. Sieht man sich auf dem Wirkstoffmarkt der Pharmaindustrie um, so wird schnell deutlich, dass katalytische Prozesse zur enantioselektiven Synthese von organischen Verbindungen benötigt werden. Negative Auswirkungen mangelnder Beachtung der Stereoselektivität zeigten sich in den 70er Jahren in Deutschland an der Contergan-Katastrophe<sup>29</sup>. Diesen Problemen wird entweder durch komplizierte und teure Reinigungsoperationen Rechnung getragen oder durch den Einsatz von Enzym-katalysierten Prozessen. Da diese Methoden allesamt mehrere Reinigungsoperationen beinhalten, wäre ein anorganisch-organischer Festbettkatalysator mit einer möglichst hohen und aktiven Oberfläche wünschenswert.

## 10.5 Literatur

- [1] B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 771
- [2] H. W. Pinnik, *Org. React.*, **1990**, 38, 655
- [3] R. Tamura, A. Kamimura, N. Ono, *Synthesis*, **1991**, 423
- [4] A. K. Beck, D. Seebach, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2897
- [5] V. Meyer, C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1873**, 6, 1168
- [6] T. Mukayama, T. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 5339
- [7] C. A. Luchaco-Cullis, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8192
- [8] K. Sakthivel, W. Notz, T. Bui, C. F. Barbas III., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5260
- [9] T. Okino, Y. Takemoto, *Org. Letters*, **2001**, 3, 1515
- [10] S. E. Denmark, T. Wynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6199
- [11] T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12672
- [12] A. Corma, S. Iborra, in: R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Hrsg.), *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 309
- [13] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A*, **2003**, 246, 183
- [14] S. Huh, H.-T. Chen, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 1826
- [15] A. Trabocchi, F. Guarna, A. Guarna, *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9(12), 1127
- [16] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1763
- [17] J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Synlett*, **1998**, 6, 625
- [18] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A*, **2003**, 246, 183
- [19] S. Jaenicke, G. K. Chuah, X. H. Lin, X. C. Hu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 35–36, 143

- [20] J. Ji, D. M. Barnes, J. Zhang, S. A. King, S. J. Wittenberger, H. E. Morton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10215
- [21] J.-S. Chang, J.-S. Hwang, S.-E. Park, *Res. Chem. Intermed.*, **2003**, *29*(7-9), 921
- [22] K. I. Shimizu, H. Suzuki, E. Hayashi, T. Kodama, Y. Tsuchiya, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Chem. Commun.*, **2002**, 1068
- [23] D. J. Macquarrie, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4125
- [24] A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, M. Iglesias, F. Sanchez, *Catal. Lett.*, **2002**, *82*, 237
- [25] G. Bartoli, M. Bartolacci, M. Bosco, G. Foglia, A. Giuliani, E. Marcantoni, L. Sambri, E. Torregiani, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 4594
- [26] G. Jones, *Org. React.*, **1967**, *15*, 204
- [27] C. R. Hauser, B. E. Hudson, *Org. React.*, **1942**, *1*, 266
- [28] A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, *Org. React.*, **1968**, *16*, 1
- [29] J. Botting, *Drug News & Perspectives*, **2002**, *15*(9), 604

## 11 Photochemisch induzierte Freisetzung von Molekülen aus MCM-41

11	Photochemisch induzierte Freisetzung von Molekülen aus MCM-41.....	218
11.1	Einleitung .....	218
11.1.1	Einführung in die Thematik.....	218
11.1.2	Zielsetzung.....	219
11.2	Experimenteller Teil.....	219
11.2.1	Funktionalisierung von MCM-41 mit Anilin .....	219
11.2.2	Peptidkupplung der photoaktiven Gruppe an NH <sub>2</sub> .MCM .....	219
11.2.3	Kupplung des Farbstoffes an PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM.....	220
11.3	Diskussion der Ergebnisse.....	221
11.3.1	Experimenteller Aufbau der photoaktiven Strukturen .....	221
11.3.2	Bestimmung der Photoaktivität von FL.PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM .....	226
11.3.3	Bestimmung der photochemisch induzierten Abgabekonzentration...	229
11.4	Zusammenfassung.....	233
11.5	Literatur .....	233

### 11.1 Einleitung

#### 11.1.1 Einführung in die Thematik

Auf dem Gebiet der gezielte Freisetzung von Molekülen, wie etwa Pharmazeutika oder DNA ist seit Jahren ein ungebremsster Boom zu beobachten<sup>1,2,3</sup>. Die gezielte Freisetzung von Medikamenten beziehungsweise Markern an Tumorzellen ruft hierbei das größte Interesse hervor<sup>4</sup>. Aber auch der Transport von Nucleotidbasen durch Zellwände gesunder Zellen oder die Verwendung von Liposomen zur Verkapselung von Medikamenten sind hier anzuführen<sup>5</sup>. Die wohl gängigste Methoden zur gezielten Freisetzung von Molekülen ist die pH-Wert Kontrolle<sup>6</sup>. Dabei wird zum Beispiel das unterschiedliche Verhalten von Liposomen bei variierendem pH-Wert genutzt und so eine Freisetzung erreicht. Aber auch ausgefallene Methoden, wie der Einsatz von Ultraschall<sup>7</sup>, elektrochemische Modifizierungen<sup>8</sup> oder Redoxaktivierungen<sup>9</sup> kamen bereits zum Einsatz. Ein Ansatz, der mehr auf eine Anwendung auf der Hautoberfläche abzielt, basiert auf der Anwendung der Photolyse. Durch die Bestrahlung werden Bindungen gebrochen und so die

Wirkstoffe freigesetzt. Die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung hängt hierbei von der Stabilität der zu lösenden Bindung ab. Strahlung im Infrarotbereich kann aufgrund der größeren Eindringtiefe auch für untere Hautschichten eingesetzt werden, wohingegen UV-Strahlung aufgrund der starken Absorption eher an den obersten Hautschichten ihre Wirkung entfaltet<sup>10</sup>.

### 11.1.2 Zielsetzung

Ziel des zu bearbeitenden Themas war die Synthese einer Modellverbindung für eine photolytische Freisetzung von Wirkstoffen aus „Medical care“ Produkten, wie zum Beispiel Pflastern. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte eine Testverbindung in dem mesoporösen Silicat MCM-41 kovalent verankert werden und diese gezielt durch Bestrahlung wieder freigesetzt werden. Die freigesetzte Verbindung sollte hierbei nach Möglichkeit mit dem eingesetzten Ausgangsmaterial identisch sein und keine Nebenprodukte als Verunreinigungen freisetzen.

## 11.2 Experimenteller Teil

### 11.2.1 Funktionalisierung von MCM-41 mit Anilin

Die Synthesevorschrift entspricht der Darstellung von NH<sub>2</sub>.MCM **48** in Kapitel 8.2.1. Das Material wird ohne weitere Behandlung zur Peptidkupplung in Kapitel 11.2.2 eingesetzt.

### 11.2.2 Peptidkupplung der photoaktiven Gruppe an NH<sub>2</sub>.MCM

810.7mg (6.00mmol) Hydroxybenzotriazol (HOBt) und 1.56g (6.00mmol) 4-Brommethyl-3-nitrobenzoesäure werden lichtgeschützt in 60ml wasserfreiem DMF gelöst. Sämtliche weiteren Prozesse werden lichtgeschützt durchgeführt. Die Lösung wird fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und mit einer Lösung von 0.92ml (6.00mmol) Diisopropylcarbodiimid (DIC) in 30ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Die klare, farblose Lösung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer Suspension von 2.00g bei 60°C im Vakuum getrocknetem NH<sub>2</sub>.MCM in 40ml DMF gegeben. Die resultierende Suspension wird für 6h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und fünf mal mit je 50ml DMF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM wird mittels Soxhletextraktion durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt.

### 11.2.3 Kupplung des Farbstoffes an PHOT.NH2.MCM

1.00g PHOT.NH2.MCM werden lichtgeschützt 2 Stunden bei 100°C am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der unter einer Stickstoffatmosphäre abgekühlte Feststoff wird unter Rühren in 20ml wasserfreiem DMF suspendiert. Die Suspension wird mit einer Lösung aus 0.756g (2mmol) des Dinatriumsalzes von Fluorescein in DMF versetzt und für 7 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, je drei mal mit 50ml DMF, Wasser und Methanol gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wird mittels Soxhletextraktion gereinigt (MeOH). Man erhält FLUO.PHOT.NH2.MCM als gelben Feststoff.

### 11.2.4 Übersicht über die synthetisierten Verbindungen und ihre Nomenklatur

Sämtliche für diesen Teil der vorliegenden Arbeit hergestellten Verbindungen sind in Tabelle 11.1 aufgeführt und mit einem Produkt-Code versehen, um sie im weiteren Text zuordnen zu können. Die Abkürzungen bauen hierbei aufeinander auf. Die Basis des Codes bildet das Material MCM. Modifizierungen werden als Abkürzung der Funktionalität vorangestellt.

Tab. 11.1 Struktur und Nomenklatur der synthetisierten Proben

Eintrag	Struktur	Bezeichnung
1		PHOT.NH2.MCM <b><u>70</u></b>
2		FL.PHOT.NH2.MCM <b><u>71</u></b>

## 11.3 Diskussion der Ergebnisse

### 11.3.1 Experimenteller Aufbau der photoaktiven Strukturen

Als photoaktive Komponente wurde 4-Brommethyl-3-nitrobenzoesäure, ein Derivat von ortho-Nitrobenzylbromid ausgewählt. Dieses Molekül bietet den Vorteil, eine photolytische Bindungsspaltung bei einer Wellenlänge von 348nm einzugehen, ein Wellenlängenbereich, in dem der mesoporöse Festkörper transparent ist<sup>11</sup>.

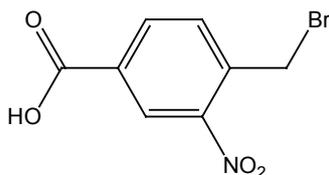


Abb. 11.1 4-Brommethyl-3-nitrobenzoesäure

Als Testsubstanz für eine kontrollierte photochemische Freisetzung wurde Fluorescein eingesetzt. Die Substanz besitzt selbst in geringsten Konzentrationen eine äußerst starke Absorption und Fluoreszenz und ist somit hervorragend geeignet, um nach erfolgter Bestrahlung und Freisetzung außerhalb des Festkörpers nachgewiesen zu werden<sup>12</sup>. Der Aufbau der photolabilen Struktur erfolgte in drei Schritten. Der erste Schritt bestand in der metallorganischen Modifizierung von MCM-41 mit Anilin (Grignard von 4-Brom-Aminobenzol) (vgl. Kap. 8.3.2). Im zweiten Schritt wurde 4-Brommethyl-3-nitrobenzoesäure **1** durch Bildung einer Amidbindung an NH<sub>2</sub>.MCM gebunden.

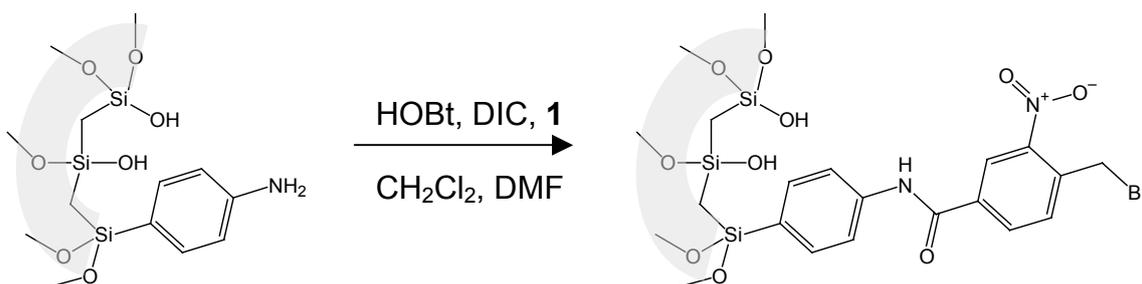


Abb. 11.2 Umsetzung von NH<sub>2</sub>.MCM zu PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **70**

Der Erfolg der Umsetzung lässt sich mittels TGA/DSC-Messung belegen. Aus den TGA-Daten lässt sich ein Umsatz von 48.0% bezogen auf den Gehalt an primärem Amin in NH<sub>2</sub>.MCM berechnen. Die Temperaturstabilität nahm von 478°C auf 284°C ab, bei der die Zersetzung der verankerten organischen Funktionalität erfolgt. Da die Zersetzungstemperatur aber noch weit über physiologisch relevanten Werten liegt, ist

dieser Verlust an thermischer Stabilität nicht von Nachteil. Die Charakterisierung der organischen Modifizierung erfolgte durch Raman- und UV-Vis-Spektroskopie. Bei der Analyse des Ramanspektrums zeigte sich, dass die Modifizierung sowohl anhand der Kohlenstoff-Brom-Bindung der Benzylbromid-Gruppe als auch anhand der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der aromatischen Nitrogruppe bestätigt werden konnte (vgl. Abb. 11.3). Die Kohlenstoff-Brom-Valenzschwingung befindet sich bei  $\nu = 734\text{cm}^{-1}$ , die asymmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe bei  $\nu_{\text{as}} = 1304\text{cm}^{-1}$  und die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe bei  $\nu_{\text{s}} = 1556\text{cm}^{-1}$ . Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen liegen im Bereich von  $\nu = 1599\text{cm}^{-1}$  bis  $\nu = 1626\text{cm}^{-1}$  und beziehen sich auf den an der Silicamatrix verankerten Aromaten und den daran kovalent gebunden Benzolkern der photoaktiven Gruppe. Die aromatischen C-H-Schwingungen sind durch die Valenzschwingung bei  $\nu = 3076\text{cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingung bei  $\nu = 808\text{cm}^{-1}$  charakterisiert.

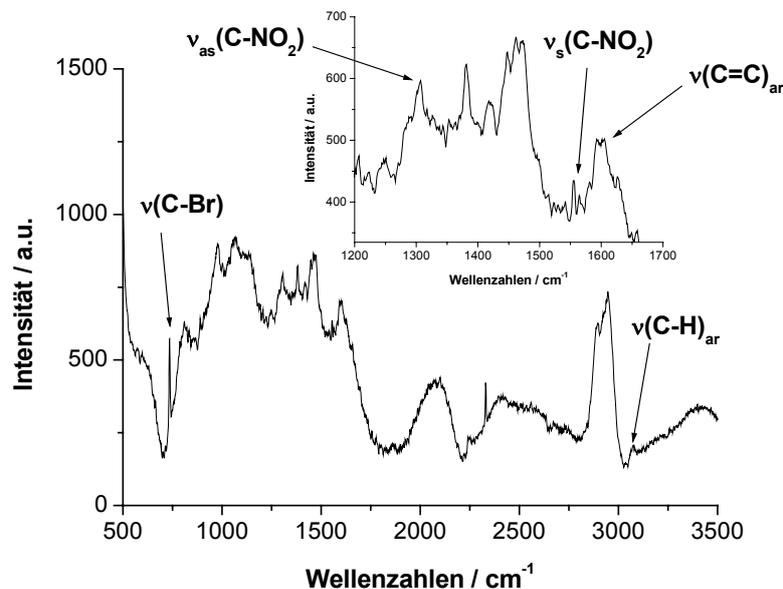


Abb. 11.3 Ramanpektrum der Verbindung PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **70**, Insert: Vergrößerung des Bereichs von 1200-1700 Wellenzahlen.

Die Aufnahme von FTIR-Spektren erwies sich nicht als hilfreich, da die geringe Konzentration an organischen Molekülen im Festkörper in Relation zu den sehr intensiven Banden der Si-O-Schwingungen im Hintergrund-Rauschen nicht zu identifizieren war. Dass die Modifizierung in den Poren von NH<sub>2</sub>.MCM **48** stattfand, zeigt sich jedoch auch in den Daten der Stickstoff-Sorptions-Analyse. Der

Porenradius, das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche haben im Vergleich zu NH<sub>2</sub>.MCM abgenommen (vgl. Tab. 11.2). Dennoch ist die Isotherme noch vom Typ-IV, der als charakteristisch für mesoporöse Systeme angesehen wird.

Tab. 11.2 Sorptionsdaten der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM und PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM

Bezeichnung	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>	1091	2.08	0.65
PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM <b>70</b>	913	1.99	0.55

Der abschließende Schritt, die Verankerung der Testsubstanz, erfolgte durch die kovalente Bindung von Fluorescein an den modifizierten Festkörper durch Etherbildung. Hierzu wurde PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **70** mit dem Dinatriumsalz von Fluorescein unter Rückfluss erhitzt.

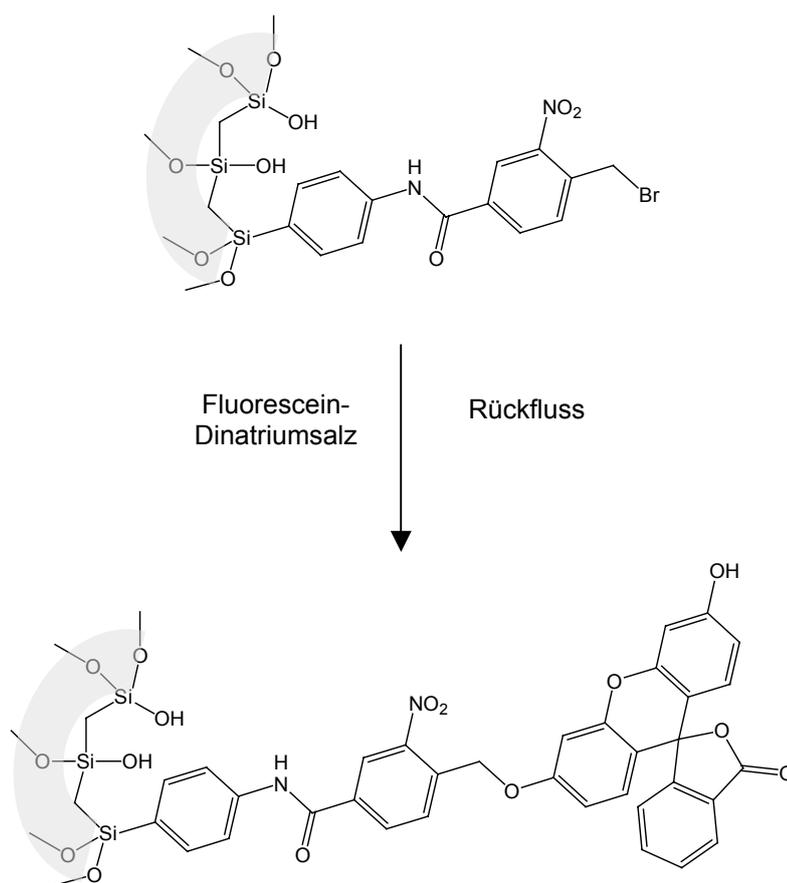


Abb. 11.4 Umsetzung von PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **70** mit dem Dinatriumsalz von Fluorescein

Der resultierende gelbe Feststoff FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **71** konnte bezogen auf PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **70** mit einem Umsatz von 94.4% synthetisiert werden. Wie man

den DSC-Daten entnehmen kann, ist die Verbindung bis zu einer Temperatur von 357°C stabil und zersetzt sich über einen weiteren exothermen Punkt bei 525°C.

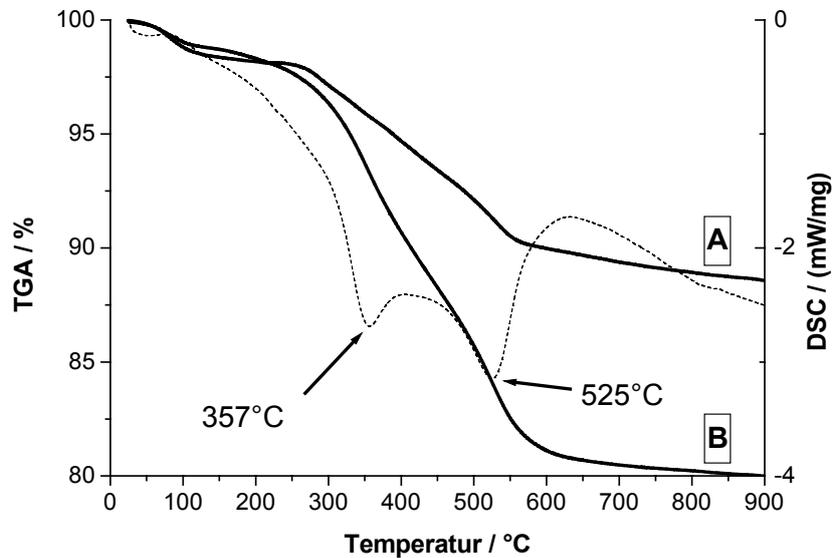


Abb. 11.5 TGA-Messungen der Verbindungen PHOT.NH2.MCM **70** (A) und FL.PHOT.NH2.MCM **71** (B), DSC-Messung von FL.PHOT.NH2.MCM **71** (gestrichelt)

Das Auftreten charakteristischer Banden von Fluorescein bei 327nm und 492nm im UV-Vis-Spektrum lässt den Schluss zu, dass es gelang, Fluorescein im Festkörper kovalent zu binden<sup>13</sup>. Die Bande bei 492nm ist hierbei typisch für die offene Lactinoidform des Farbstoffs<sup>12</sup>.

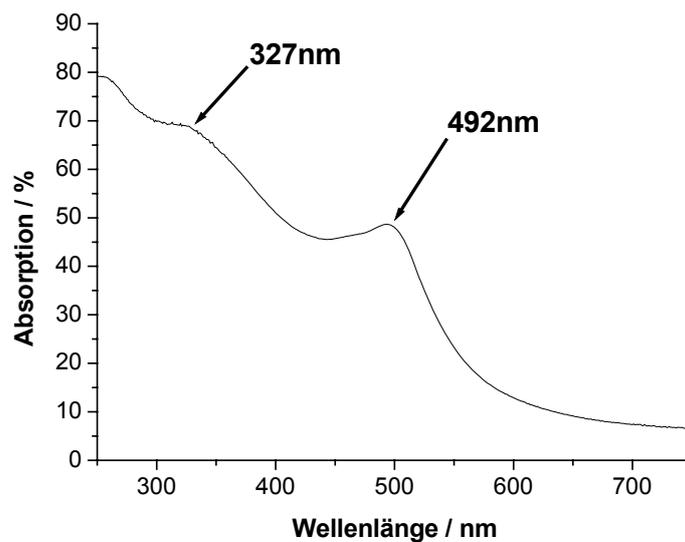


Abb. 11.6 Uv-Vis-Spektrum von FL.PHOT.NH2.MCM **71**

Darauf weisen auch die Daten aus der Stickstoff-Sorptionsanalyse hin. Das Porenvolumen, die spezifische Oberfläche und der Porenradius haben sich gegenüber dem Ausgangsmaterial NH<sub>2</sub>.MCM **48** nochmals verringert (vgl. Tab. 11.2). Die Identifizierung der organischen Gruppen mittels Raman- beziehungsweise FTIR-Spektroskopie war jedoch aufgrund der starken Hintergrund-Fluoreszenz im Ramanspektrum beziehungsweise der im Verhältnis sehr intensiven Si-O-Valenzschwingung im FTIR-Spektrum nicht möglich.

Tab. 11.3 Sorptionsdaten der Verbindungen NH<sub>2</sub>.MCM **48** und FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **71**

Bezeichnung	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
NH <sub>2</sub> .MCM <b>48</b>	1091	2.08	0.65
PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM <b>70</b>	913	1.99	0.55
FL.PHOT.NH <sub>2</sub> .MCM <b>71</b>	760	1.82	0.37

Dass die Reaktionsbedingungen zum Aufbau der photoaktiven Ankergruppe und die Reaktionsbedingungen bei der kovalenten Bindung der Testsubstanz an die modifizierte mesoporöse Matrix die Struktur nicht zerstören, konnte anhand von Aufnahmen am TEM und mittels Pulverdiffraktometrie bewiesen werden. Nach wie vor können die typischen Reflexe für das 2-dimensionale Porensystem von MCM-41 im Produkt FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **71** indiziert werden. Die Intensität des 100-Reflexes des Produkts ist im Vergleich zum Edukt MCM-41 **2** reduziert, was sich durch Kontrastverluste der modifizierten Pore zur Porenwand begründen lässt (vgl. Abb. 11.6).

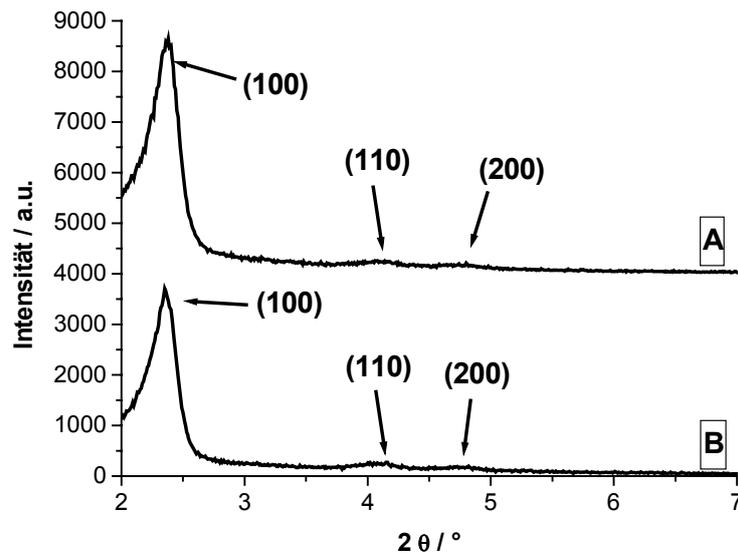


Abb. 11.7 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 2 (A) und FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM 71 (B)

In der TEM-Aufnahme zeigt sich deutlich die parallele Anordnung der Poren in FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM 71 mit einem Durchmesser von rund 2 Nanometern, wie sich aus der Abbildung direkt abschätzen lässt. In Blickrichtung senkrecht dazu beobachtet man die hexagonale Anordnung der Kanäle, die bereits für die anorganische Wirtsstruktur beschrieben wurde (vgl. Abb. 11.7).

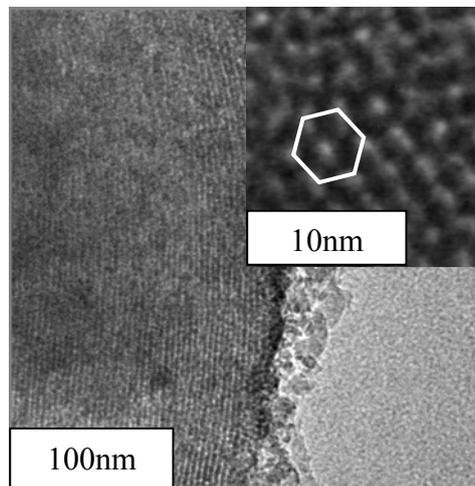


Abb. 11.8 TEM-Aufnahmen von FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM 71 in Porenrichtung auf die hexagonal angeordneten Kanäle (kleines Bild) und senkrecht dazu (großes Bild)

### 11.3.2 Bestimmung der Photoaktivität von FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM 71

Zur experimentellen Bestimmung der Photoaktivität von FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM 71 wurden je 100mg Feststoff in 2.5ml Wasser durch fünf minütiges Rühren suspendiert

und im Anschluss ohne die Suspension zu rühren mit einer Wellenlänge von 348nm in Intervallen von je 30 Minuten bestrahlt. Die verwendete UV-Lampe verfügt über eine Leistung von 2 x 4 Watt und wurde mit einer Wellenlängen-Kombination von 254nm und 366nm betrieben. Der Abstand zur Probe betrug zwei Zentimeter. Die Bestrahlung der Probe erfolgte in einer Glasschale mit einer Seitenhöhe von einem Zentimeter. Die UV-Lampe war hierzu direkt über der Suspension arretiert.

Aus der quantitativen Auswertung der Absorptionsspektren des freigesetzten Farbstoffes sollte die Rate der Photolyse bestimmt werden. Qualitative Untersuchungen hinsichtlich der Reinheit des freigesetzten Produkts wurden anhand von UV-Vis-Messungen und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen durchgeführt. Der angestrebte Mechanismus zur Freisetzung des Farbstoffes basiert auf einer Publikation von B. Hellrung et al. aus dem Jahr 2005<sup>14</sup>. In dieser Publikation wird der photochemisch induzierte Zerfall von 2-Nitrobenzylethern beschrieben (vgl. Abb. 11.8). Dieser verläuft über die Zwischenstufe eines Halbacetals, welches unter Freisetzung des Alkohols und Übergang in den Aldehyd zerfällt. Der freigesetzte Alkohol in der Publikation entspricht in den hier vorgestellten Experimenten der Testsubstanz Fluorescein.

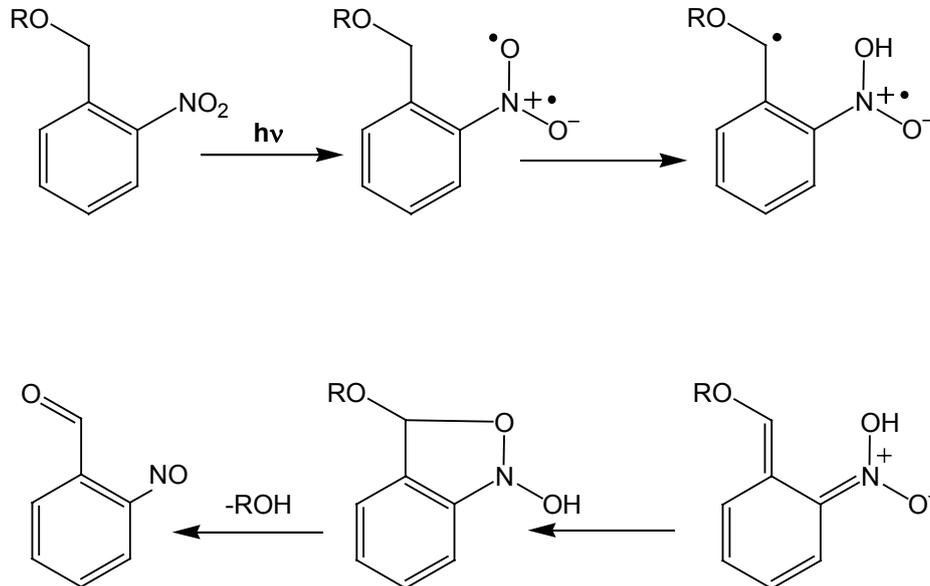


Abb. 11.9 Mechanismus des photochemischen Zerfalls von 2-Nitrobenzylethern

Da die im porösen Festkörper verankerte photolabile Verbindung nahezu identisch mit der von B. Hellrung untersuchten Verbindung ist, sollte man annehmen, dass ausschließlich das ursprünglich verankerte Fluorescein in der protonierten Form wieder freigesetzt wird. Einen direkten visuellen Eindruck konnte man durch den Vergleich einer bestrahlten Suspension und einer unbestrahlten Suspension von FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **71** gewinnen. In der Fotografie lässt sich ein deutlicher Farbunterschied zwischen der bestrahlten und der unbestrahlten Probe feststellen. Folglich wurde durch die Bestrahlung mit UV-Licht eine Abspaltung von Fluorescein aus dem Festkörper induziert.



Abb. 11.10 Fotografie zweier mit UV-Strahlung bestrahlter Proben und zweier Blindproben

Diese Vermutung ließ sich anhand von UV-Vis-Messungen und NMR-Analytik bestätigen. Die Absorptionbande der freigesetzten Verbindung bei 492nm ist typisch für Fluorescein<sup>12</sup>.

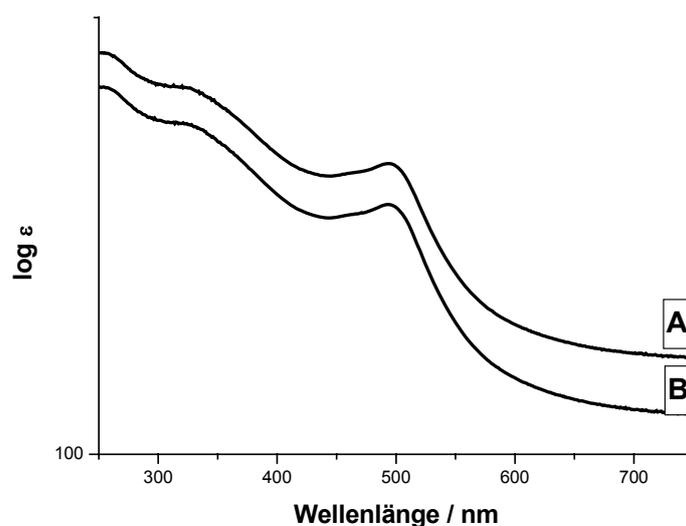


Abb. 11.11 UV-Vis-Spektren der freigesetzten Verbindung (A) und Fluorescein (B)

Dieses Resultat deckt sich mit den Messdaten aus der NMR-Analytik. In Abbildung 11.12 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von dem bei der Bestrahlung freigesetzten Produkt dargestellt. Dieses Spektrum stimmt mit dem der Messung des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums von reinem Fluorescein in Abbildung 11.12 überein<sup>15</sup>.

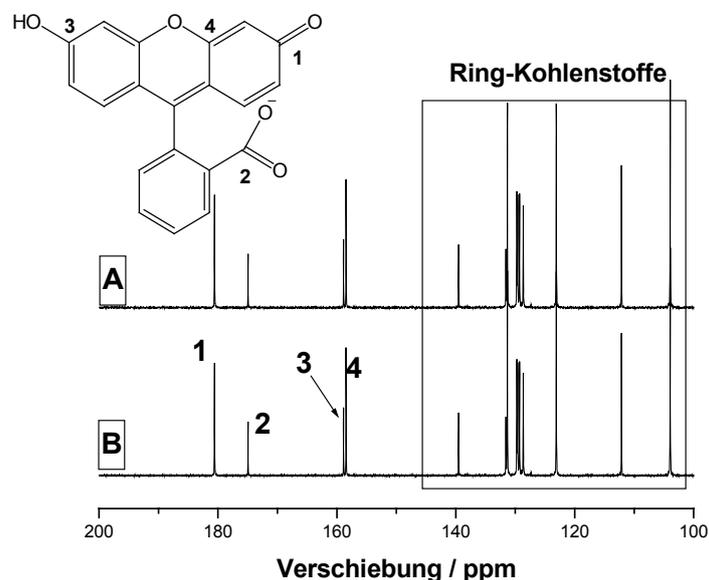


Abb. 11.12  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Fluorescein (A) und der freigesetzten Verbindung (B)

### 11.3.3 Bestimmung der photochemisch induzierten Abgabekonzentration

Nachdem sichergestellt war, dass ausschließlich die Testsubstanz freigesetzt wurde, stellte sich nun die Frage, mit welcher Rate die Testsubstanz Fluorescein aus dem Festkörper bei Bestrahlung freigesetzt wird. Um dies zu untersuchen, wurde alle 30 Minuten eine Probe der Bestrahlung entzogen, der Feststoff abfiltriert und das Filtrat mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Um einen quantitativen Rückschluss auf die freigesetzte Menge an Fluorescein ziehen zu können, wurde zuvor eine Eichmessung der Absorption von Fluorescein-Lösungen bekannter Konzentration durchgeführt. Die Messungen ergaben einen linearen Anstieg der Absorption mit der Konzentration an Fluorescein.

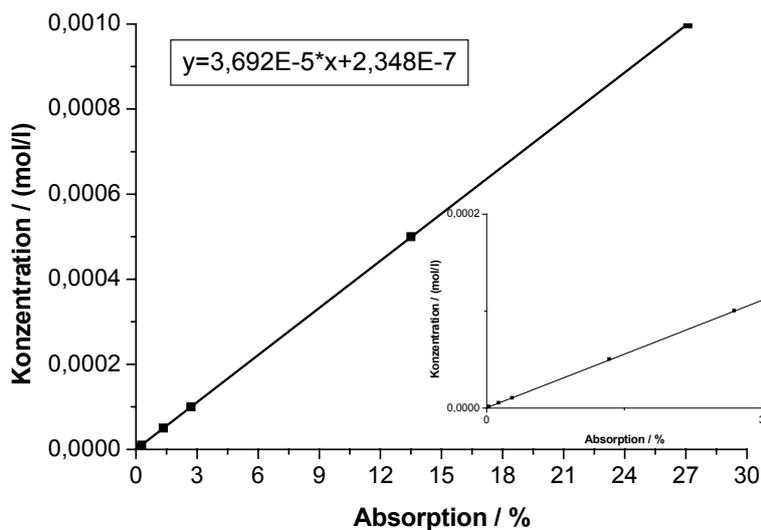


Abb. 11.13 Eichgerade zur Bestimmung der Konzentration von Fluorescein aus UV-Vis-Daten, Insert: Vergrößerung der Eichgerade im Absorptions-Bereich 0 bis 3 Prozent

Die Geradengleichung wurde durch eine lineare Fittung der Messwerte gewonnen.

$$y = 3.692E-5 \cdot x + 2.348E-7$$

Aus dieser Gleichung ließen sich die erhaltenen Absorptionswerte des freigesetzten Produkts direkt in die freigesetzte Konzentration umrechnen. Wie man in Abbildung 11.14 erkennen kann, stieg die Absorption der Bande bei 492nm mit zunehmender Bestrahlungszeit an. Trägt man die erhaltenen Absorptionswerte gegen die Zeit auf, so erkennt man in der ersten neunzig Minuten einen starken Anstieg der Absorptionsintensität, die sich innerhalb der folgenden drei Stunden auf einen Schritunterschied von +0.03 einpendelt.

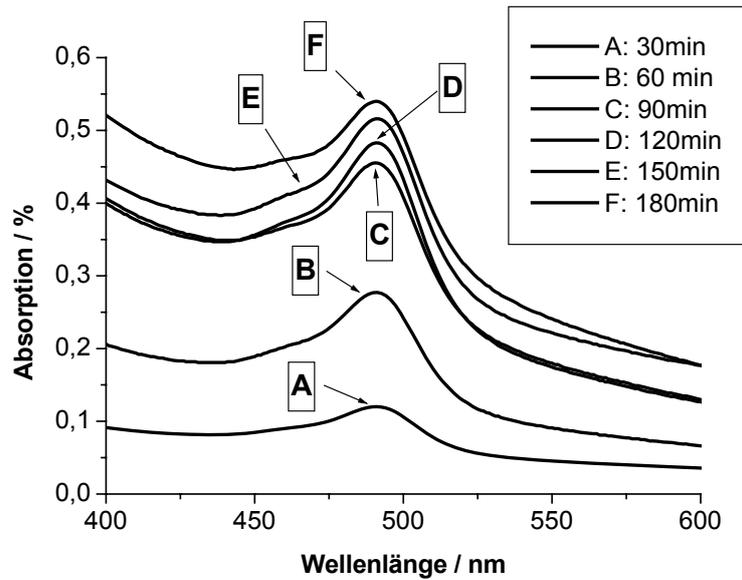
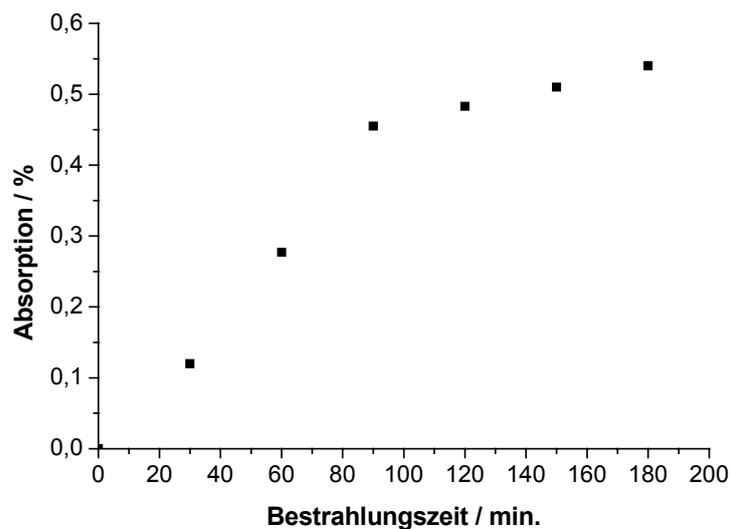


Abb. 11.14 UV-Vis-Spektren der photolytisch freigesetzten Verbindungen

Abb. 11.15 Numerische Auswertung der Absorptionsdaten bei  $\lambda=492\text{nm}$ 

Möglicherweise wird die Reduktion des Anstiegs mit der Zeit durch Diffusionszeiten in den mesoporösen Kanälen beeinflusst. Ein so großes Molekül wie Fluorescein benötigt vermutlich deutlich mehr Zeit, um aus den inneren Bereichen eines MCM-Partikels mit einem Partikeldurchmesser von einem bis zwei Mikrometern Durchmesser heraus zu diffundieren, als aus den am Rand des Partikels gelegenen Porenregionen. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass an der externen Oberfläche des Silica-Festkörpers verankerte Moleküle zuerst freigesetzt wurden, die den

Diffusionsbeschränkungen innerhalb der mesoporösen Matrix nicht unterliegen. Unter Verwendung der Geraden-Gleichung lässt sich aus den Absorptionsdaten die freigesetzte Konzentration an Fluorescein berechnen. Trägt man diese Konzentrationen nun gegen die Bestrahlungszeit auf, so zeigt sich ein Anstieg der Konzentration von Fluorescein in der Lösung. Folglich konnte eine langsame und kontinuierliche Abgabe der am Festkörper verankerten Testsubstanz erreicht werden. Ein Anstieg der Konzentration nach Entfernen der Strahlungsquelle konnte nicht beobachtet werden.

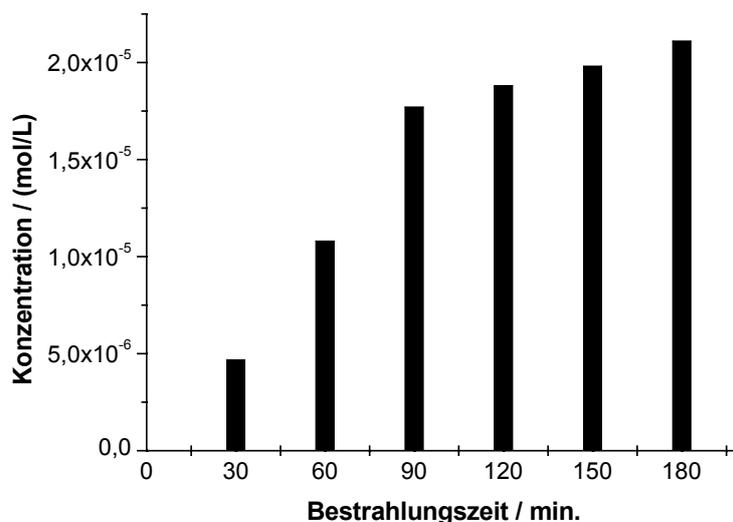


Abb. 11.16 Freigesetzte Konzentration an Fluorescein durch die Bestrahlung

Es galt jedoch auszuschließen, dass die Reaktion auch thermisch verursacht werden kann. Hierzu wurden in Wasser suspendierte Proben von FL.PHOT.NH<sub>2</sub>.MCM **71** für 6, 18 und 24 Stunden bei 60°C erhitzt, anschließend filtriert und das Filtrat mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. In keiner der untersuchten Lösungen konnte eine Absorption gemessen werden. Folglich ist der synthetisierte Feststoff gegen eine thermische Abspaltung der Testsubstanz mindestens bis zu einer Temperatur von 60°C stabil. Dies ist für Anwendungen in „Medical care“ Produkten ausreichend, da sich die Temperatur weit über den für Menschen physiologisch sinnvollen Werten bewegt.

## 11.4 Zusammenfassung

Es gelang in diesem Teilprojekt, Fluorescein als Testsubstanz für ein „Triggered release“ Produkt in MCM-41 kovalent zu verankern und durch Bestrahlung mit UV-Licht gezielt wieder freizusetzen. Diese Freisetzung der Substanz aus den Poren von MCM-41 ist ausschließlich auf photochemische Anregung beschränkt und kann unter physiologisch relevanten Bedingungen nicht durch thermische Anregung induziert werden. Ferner ist es möglich, die Freisetzung der Testsubstanz jederzeit durch Entfernung der Strahlungsquelle zu beenden und nach Wunsch wieder zu starten. Bei dem abgespaltenen Produkt handelt es sich ausschließlich um die Testsubstanz Fluorescein. Folglich konnte im Hinblick auf die Verwendung in „Medical care“ Produkten, wie zum Beispiel Pflastern, eine ideale Modellsubstanz geschaffen werden, die langsam und kontrolliert ausschließlich die gewünschte Substanz freisetzt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurde damit die erste Verbindung geschaffen, die aus einem porösen Festkörper photochemisch induziert kovalent gebundene Moleküle freisetzen kann. Zukünftige Untersuchungen sollten sich, falls notwendig, mit einer Optimierung der Photosensitivität beschäftigen. Auch die breite Anwendbarkeit des Modells für verschiedene Wirkstoffklassen muss demonstriert werden. Als letzter Schritt sollte noch die Möglichkeit der Implementierung in bestehende „Medical care“ Produkte gewährleistet werden.

## 11.5 Literatur

- [1] M. Rooseboom, J. N. Commandeur, N. P. Vermeulen, *Pharmacol.Rev.*, **2004**, 56, 53
- [2] L. Wang, J. E. T. Corrie, J. F. Wootton, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3474
- [3] M. C. Frost, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1348
- [4] Z. Zhouen, H. Hiroshi, I. Takeo, N. Seiichi, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3(4), 592
- [5] M. B. Yatvin, W. Kreutz, B. A. Horwitz, M. Shinitzky, *Science*, **1980**, 210, 1253
- [6] M. J. Vincent, R. Tomlinson, S. Brocchini, R. Duncan, *J. Drug Targeting*, **2004**, 12(8), 491
- [7] S.-L. Huang, R. C. MacDonald, *Biochim. Biophys. Acta*, **2004**, 1665(1-2), 134

- [8] M. Jiang, W. W. Ray, B. Mukherjee, J. Wang, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 576
- [9] S. Ferrer, D. P. Naughton, M. D. Threadgill, *Tetrahedron*, **2003**, 59(19), 3445
- [10] A. P. Goodwin, J. L. Mynar, Y. Ma, G. R. Fleming, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9952
- [11] N. Madhavan, M. S. Gin, *Chem. Commun.*, **2004**, 2728
- [12] D. A. Sabatini, T. A. Austin, *Ground Water*, **1991**, 29(3), 341
- [13] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, *Spectrochim. Acta Part A*, **1995**, 51, L7
- [14] B. Hellrung, Y. Kamdzhilov, M. Schwörer, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8934
- [15] ACD-Labs, *ACD-40 Version 4.03*, **1994**

**12 Metall- und Metalloxide in den Poren von MCM-41**

12	Metall- und Metalloxide in den Poren von MCM-41 .....	235
12.1	Einleitung .....	236
12.1.1	Einführung in die Thematik.....	236
12.1.2	Zielsetzung .....	237
12.2	Experimenteller Teil.....	237
12.2.1	Fällung und Calcinierung der Metallsalze aus wässriger Lösung mit SH.MCM.....	237
12.2.2	Synthese der Vergleichsmaterialien durch Imprägnierung von .....	
	MCM-41 mit wässrigen Metallsalzlösungen .....	238
12.3	Diskussion der Ergebnisse.....	239
12.3.1	Synthese von Chromoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41..	239
12.3.2	Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 ...	244
12.3.3	Synthese von Vanadiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von .....	
	MCM-41 .....	247
12.3.4	Synthese von Nickeloxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41...	251
12.3.5	Synthese von Silber-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41.....	253
12.3.6	Synthese von Gold-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 .....	257
12.3.7	Synthese von Palladium-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 ...	261
12.3.8	Synthese von Platin-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 .....	264
12.3.9	Synthese von Kupferoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41..	266
12.3.10	Synthese von Molybdänoxid-Nanopartikeln in den Poren von .....	
	MCM-41 .....	268
12.3.11	Synthese von Zinndioxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41...	270
12.3.12	Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 .....	274
12.3.13	Synthese von Indiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41..	276
12.3.14	Synthese von Bleioxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 .....	280
12.3.15	Synthese von Bismutoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 ..	284
12.3.16	Synthese von Titanoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 .....	288
12.3.17	Synthese von Manganoxid-Nanopartikeln in den Poren von .....	
	MCM-41 .....	291
12.3.18	Synthese von Cobaltoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 ..	294

12.3.19	Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus einem Eisen-(III)-salz .....	
	in den Poren von MCM-41 .....	297
12.3.20	Synthese von Europiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von .....	
	MCM-41 .....	299
12.4	Zusammenfassung .....	302
12.5	Literatur .....	303

## 12.1 Einleitung

### 12.1.1 Einführung in die Thematik

In den letzten Jahren hielt die Nanotechnologie verstärkt Einzug in unser Leben. Unter den angebotenen Produkten, die Nanotechnologie beinhalten, finden sich unter anderem Kosmetika<sup>1</sup>, Sonnenbrillen<sup>2</sup>, Lacke<sup>3</sup>, Geschirr<sup>4</sup> oder Banknoten<sup>5</sup>. Häufig basieren die speziellen Eigenschaften dieser Produkte auf nanokristallinen Pigmenten, die aus Metallen, Metalloxiden oder verwandten Materialien bestehen. So können optische, elektronische oder sicherheitstechnische Effekte erzielt werden, die durch konventionelle Materialien nicht erreicht werden können. Die Synthese dieser nanoskaligen Materialien kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Hierzu zählen neben den Methoden der Microemulsion<sup>6</sup> und der Gasphasenabscheidung<sup>7</sup> auch die Methode des „Exotemplating“. Der Begriff „Exotemplating“ wurde durch Ferdi Schüth eingeführt<sup>8</sup>. Hierbei wird eine feste Matrix eingesetzt, um als Templat für die Bildung nanoskaliger Materialien definierter Größe zu dienen und nach der Synthese entfernt zu werden. Die Größe der so erhaltenen Nanopartikel entspricht maximal dem Porendurchmesser der Wirtsmatrix. Aufgrund des definierten Porenradius und der hohen spezifischen Oberfläche von mesoporösen Silicaten, die sich größtenteils aus der Oberfläche der Porenwände berechnet, wurden bereits zahlreiche Publikationen zur Imprägnierung dieser Materialien veröffentlicht. Ein Großteil dieser Arbeiten basiert auf der Tränkimprägnierung<sup>9</sup> oder der „Fällung“ durch an die Silicaoberfläche gebundene Komplexbildner, wie etwa Diamine<sup>10</sup>. Der Nachteil der ersten Methode besteht in der variierenden Größenverteilung der Metallpartikel. Da die Komposit-Materialien vor der Calcinierung nicht gewaschen werden, liegen häufig nach der Calcinierung größere Metall- beziehungsweise Metalloxidcluster außerhalb der Porenstruktur

vor<sup>11</sup>. Der Nachteil der organischen Komplexbildner in der mesoporösen Matrix basiert auf dem Preis-Leistungs-Verhältnis. Klassische „Grafting-Reagenzien“ sind häufig zu teuer, um nur als intermediäre Fällungsreagenzien zu dienen und nach der Fällung wieder verbrannt zu werden<sup>12</sup>.

### 12.1.2 Zielsetzung

Diese Probleme, den ungünstigen Kosten-Nutzen-Faktor und die externe Fällung, zu überwinden, war die Hauptaufgabe in diesem Teilprojekt. Hierzu sollten Materialien eingesetzt werden, die auf die neu entwickelte und in den Kapiteln vier bis neun beschriebene metallorganische Modifizierung von mesoporösen Silicaten zurückgehen. Sie bieten den Vorteil einer raschen und kostengünstigen Produktion der Fällungs-Materialien unter gleichzeitiger gezielter Fällung der Metall-Ionen innerhalb der mesoporösen Matrix. Um einen Vergleich über die Wirksamkeit der Fällungs-Materialien zu erhalten, sollten identische Versuche mit purem MCM-41 durchgeführt werden.

## 12.2 Experimenteller Teil

### 12.2.1 Fällung und Calcinierung der Metallsalze aus wässriger Lösung mit **SH.MCM 46**

Die Fällung der Metallsalze erfolgte in einem Imprägnierungsverfahren. Hierzu wurden je 200mg SH.MCM **46** mit 5ml einer 0.1 molaren Lösung des jeweiligen Metallsalzes bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt (vgl.Tab.12.1). Die Suspensionen wurden filtriert, mit je 200ml dest. Wasser und 200ml Methanol gewaschen und anschließend an Luft bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die erhaltenen Feststoffe wurden gemäß einem Rampenprofil in Schritten von 1°C auf 550°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 5h calciniert. Der verwendete Röhrenofen, in dem sich die Pulverproben in Quarzschiffchen befanden, wurde mit einer Luftatmosphäre beschickt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug fünf Milliliter pro Sekunde. Die erhaltenen Kompositmaterialien wurden direkt analysiert.

Tab. 12.1 Eingesetzte Metallsalz-Lösungen und resultierende Produkte

Eingesetztes Metallsalz	Produkt
AgNO <sub>3</sub>	Ag.SH.MCM <u>76</u>
BiONO <sub>3</sub>	Bi.SH.MCM <u>86</u>
FeSO <sub>4</sub>	Fe2.SH.MCM <u>73</u>
FeCl <sub>3</sub>	Fe3.SH.MCM <u>90</u>
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co.SH.MCM <u>89</u>
CrK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Cr.SH.MCM <u>72</u>
Cu(OAc) <sub>2</sub>	Cu.SH.MCM <u>80</u>
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt.SH.MCM <u>79</u>
Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pd.SH.MCM <u>78</u>
TiOSO <sub>4</sub>	Ti.SH.MCM <u>87</u>
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	V.SH.MCM <u>74</u>
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni.SH.MCM <u>75</u>
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn.SH.MCM <u>83</u>
SnCl <sub>2</sub>	Sn.SH.MCM <u>82</u>
Mn(OAc) <sub>2</sub>	Mn.SH.MCM <u>88</u>
Pb(OAc) <sub>2</sub>	Pb.SH.MCM <u>85</u>
EuCl <sub>3</sub>	Eu.SH.MCM <u>91</u>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Mo.SH.MCM <u>81</u>
InCl <sub>3</sub>	In.SH.MCM <u>84</u>
HAuCl <sub>4</sub>	Au.SH.MCM <u>77</u>

### 12.2.2 Synthese der Vergleichsmaterialien durch Imprägnierung von MCM-41 mit wässrigen Metallsalzlösungen

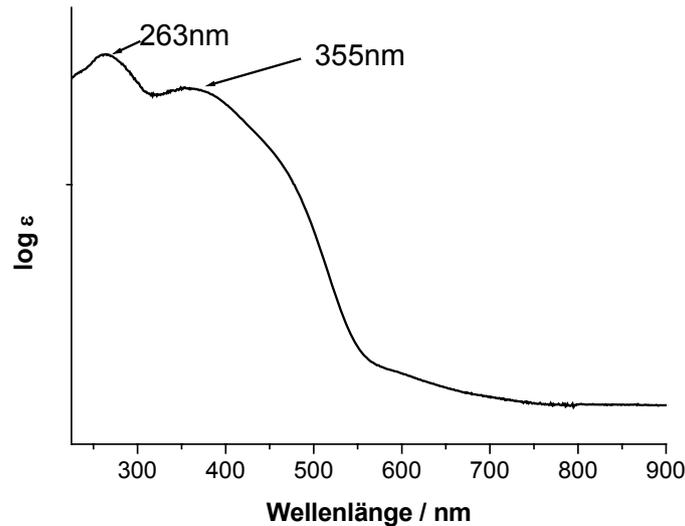
Die Imprägnierung erfolgt analog zum Fällungsvorgang in Vorschrift 12.2.1. Es wurden je 200mg MCM-41 **2** mit 5ml einer 0.1 molaren Lösung des jeweiligen Metallsalzes bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt (vgl.Tab.12.1). Die Suspensionen wurden filtriert, mit je 200ml dest. Wasser und 200ml Methanol gewaschen und anschließend an Luft bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die erhaltenen Feststoffe wurden wie oben gemäß einem Rampenprofil in Schritten von 1°C auf 550°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 5h calciniert. Die erhaltenen Kompositmaterialien wurden direkt analysiert. Die Analyse dieser Materialien erfolgte

genau wie die der unter Punkt 12.2.1 beschriebenen Materialien mittels Pulverdiffraktometrie, Sorptions-Analytik, Elektronenmikroskopie, Raman-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie, TGA-/DSC-Messungen und Elementaranalytik. Sämtliche Analysemethoden wurden wie in Kapitel 2 beschrieben eingesetzt. Einzige Ausnahmen sind die Pulverdiffraktometrie und die Elementaranalytik. In der Pulverdiffraktometrie wurden nicht nur, wie für die bereits diskutierten Materialien, Aufnahmen im Bereich von  $2-7^\circ 2\theta$  durchgeführt, sondern auch im Bereich von  $10-45^\circ 2\theta$ , um eventuelle Metallspezies zu charakterisieren. Die Elementaranalysen wurden nach der ICP-Methode (Inductively Coupled Plasma) auf einem Varian-Vista-Simultanspektrometer aufgezeichnet, nachdem die Proben in zwei molarer Flusssäure aufgelöst wurden.

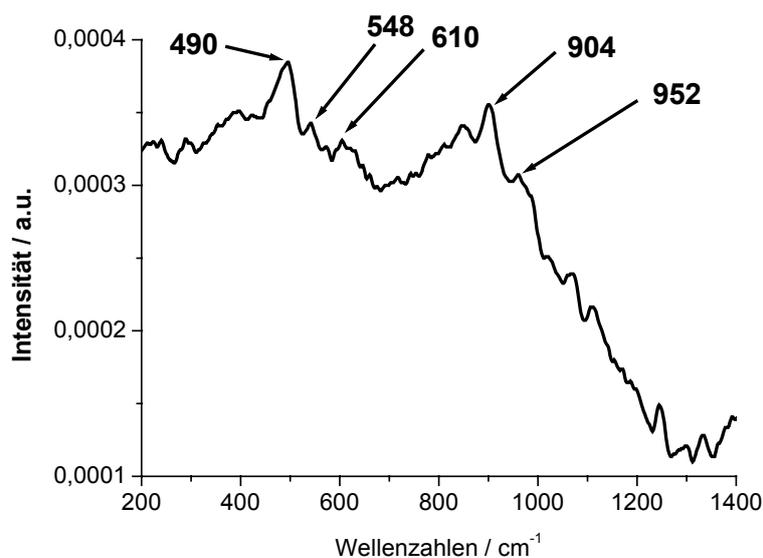
## 12.3 Diskussion der Ergebnisse

### 12.3.1 Synthese von Chromoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Bei der Synthese von Chromoxid-Nanopartikeln zeigte sich, dass mittels des verankerten Moleküls Thiobenzol eine wesentlich höhere Beladung des porösen Wirtsmaterials erreicht werden konnte. Das imprägnierte nicht organisch modifizierte MCM-41 weist nur einen Chromanteil von 0.13 Gewichtsprozent auf. Der Chromanteil im modifizierten SH.MCM **46** hingegen liegt bei 1.3 Gewichtsprozent. Damit wird allerdings nur jedes dritte Schwefelzentrum besetzt ( $1.37\text{mmol}_S/\text{g}_{\text{silica}}$ ). Möglicherweise liegt dies an einer zu geringen Stabilität der Chrom-Schwefelbindung an der Ankergruppe Thiobenzol in SH.MCM **46** gegen die Hydrolyse im Waschvorgang vor der Calcinierung des Komposit-Materials. Dennoch konnte durch die Modifizierung eine Verbesserung der Beladung um den Faktor 10 erreicht werden. Das nach dem Waschvorgang erhaltene farblose Pulver wies nach dem Calcinierungsschritt bei  $550^\circ\text{C}$  (5h) eine gelbe Farbe auf. Da zur Imprägnierung ein Chrom-III-Salz eingesetzt wurde, hätte man möglicherweise ein grünes Produkt erwartet ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Wie jedoch aus dem UV-Vis Spektrum hervorgeht, treten ausschließlich Banden bei 263nm und 355nm auf, die sich CT-Übergängen von Sauerstoffatomen auf ein Chromatom in der sechsten Oxidationsstufe zuordnen lassen<sup>13</sup>.

Abb. 12.1 UV-Vis-Spektrum von Cr.SH.MCM 72

Diese Annahme wird auch anhand der Ramanspektroskopie bestätigt. Die Peaks bei  $904\text{cm}^{-1}$  und  $952\text{cm}^{-1}$  weisen auf eine tetraedrisch koordinierte Chrom-VI-Spezies hin<sup>13</sup>. Die Banden lassen sich den Cr-O-Valenzschwingungen eines komplexierten  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ions zuordnen. Die tetraedrische Koordination ist typisch für Chrom-VI-Ionen. Chrom-III-Ionen hingegen sind oktaedrisch koordiniert<sup>14</sup>. Dass in den Poren des Festkörpers aber auch ein gewisser Anteil des Chroms als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorliegt, erkennt man an den Banden bei  $\nu = 490\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu = 550\text{cm}^{-1}$  und  $\nu = 610\text{cm}^{-1}$ . Diese Banden werden Chrom-(III)-oxid zugeschrieben<sup>15,16</sup>.

Abb. 12.2 Ramanspektrum der Verbindung Cr.SH.MCM 72

Vermutlich sind die Chrom-VI-Ionen über Sauerstoffbrücken der Oberflächensilanole an die Wände der Poren gebunden.

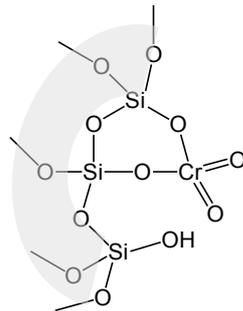


Abb. 12.3 Tetraedrisch koordiniertes Cr-VI-Ion komplexiert an der Porenwand von MCM-41

Diese Oberflächenspezies entstanden offensichtlich durch eine Oxidation des zur Imprägnierung eingesetzten Cr-(III)-Salzes beim Erhitzen im Luftstrom bis zur maximalen Oxidationsstufe. Dass hierbei  $\text{CrO}_3$  als separate Phase entstand, lässt sich mittels Pulverdiffraktometrie ausschließen. Da der Schmelzpunkt von Chromtrioxid  $198^\circ\text{C}$  beträgt, hätte die Verbindung im flüssigen Zustand aus den Poren austreten müssen und wäre auch außerhalb dieser beim Abkühlen wieder erstarrt<sup>17</sup>. Da aber keine Reflexe auf die Anwesenheit von  $\text{CrO}_3$  hindeuten, scheinen die Chrom-(VI)-Spezies über zwei oder drei Silanolgruppen an die Oberfläche gebunden zu sein.

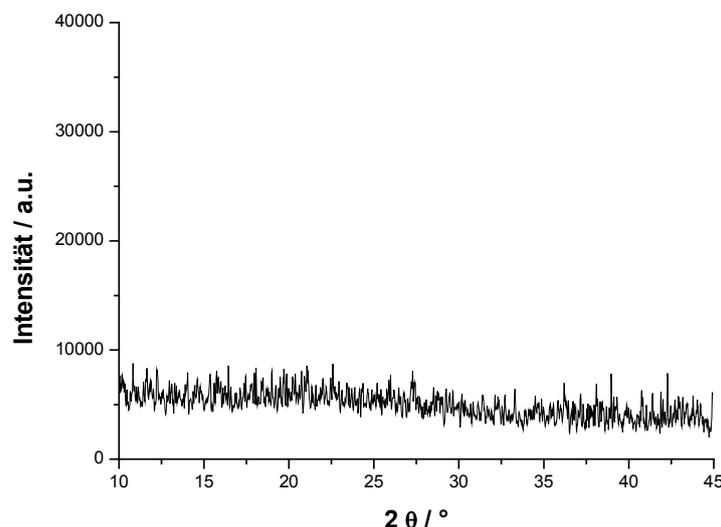


Abb. 12.4 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Cr.SH.MCM 72

Ein weitere Hinweis dafür sind die fehlenden Banden für  $\text{CrO}_3$  im Ramanspektrum. Als ein Beweis für die effektivere Beladung der organisch modifizierten mesoporösen Matrix bot sich neben der Elementaranalyse die Stickstoff-Sorptionsanalyse an. Bei

der Auswertung zeigte sich die mit der Beladung einhergehende Abnahme der spezifischen Oberfläche. Im Vergleich zum imprägnierten Cr.MCM-41 ( $531\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) ist die Oberfläche des imprägnierten und calcinierten Cr.SH.MCM **72** mit  $182\text{m}^2\text{g}^{-1}$  deutlich verringert.

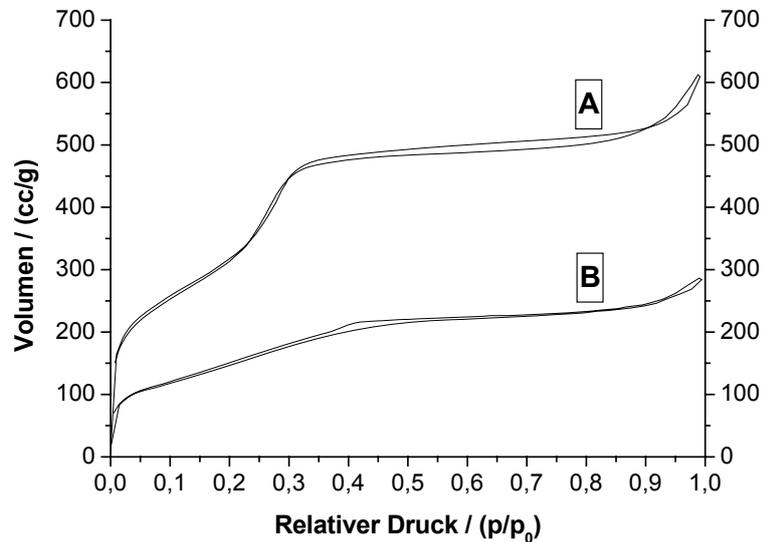


Abb. 12.5 Isothermen der Verbindungen MCM-41 **2** und Cr.SH.MCM **72**

Um die in den Poren entstandenen Spezies zu analysieren, wurde die Silicamatrix mittels 4M wässriger KOH-Lösung aufgelöst. Die resultierende hellgelbe Lösung wies in den DLS-Daten keine Nanopartikel auf. Im UV-Vis Spektrum hingegen zeigten sich die bereits im festen Zustand gemessenen CT-Banden für Chrom-(VI)-Verbindungen. Chromate beziehungsweise Dichromate sind sehr gut wasserlöslich und bildeten wie bereits vorher angeführt die Chromspezies innerhalb der Porenwände. Um einen Vergleich für die KOH-Chrom-Lösung zu finden, wurde eine Natriumdichromatlösung mit 4M wässriger KOH-Lösung versetzt und ebenfalls ein UV-Vis-Spektrum gemessen. Die Banden sind nahezu deckungsgleich.

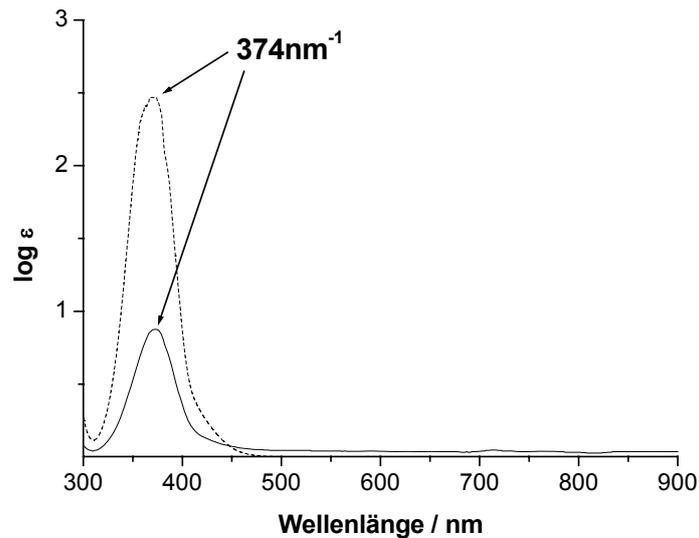


Abb. 12.6 UV-Vis-Spektren der mit wässriger KOH behandelten Verbindungen Cr.SH.MCM 72 (liniert) und  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (gestrichelt)

Folglich konnten auf diese Weise keine isolierbaren Chromoxid-Nanopartikel erhalten beziehungsweise nachgewiesen werden. Da aber bekannt ist, dass Chrom-(III)-Verbindungen thermodynamisch gegenüber Chrom-(VI)-Verbindungen bevorzugt sind, wurde untersucht, ob es durch höhere Temperaturen möglich ist, dennoch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel zu erzeugen. Hierzu wurde eine TGA/DSC-Messung durchgeführt. Bei  $585^\circ\text{C}$  kam es im Festkörper zu einer stark endothermen Reaktion, die möglicherweise auf eine Phasenumwandlung hindeutet. Um dies zu überprüfen, wurde das Material Cr.SH.MCM 72 bei  $850^\circ\text{C}$  für drei Stunden calciniert.

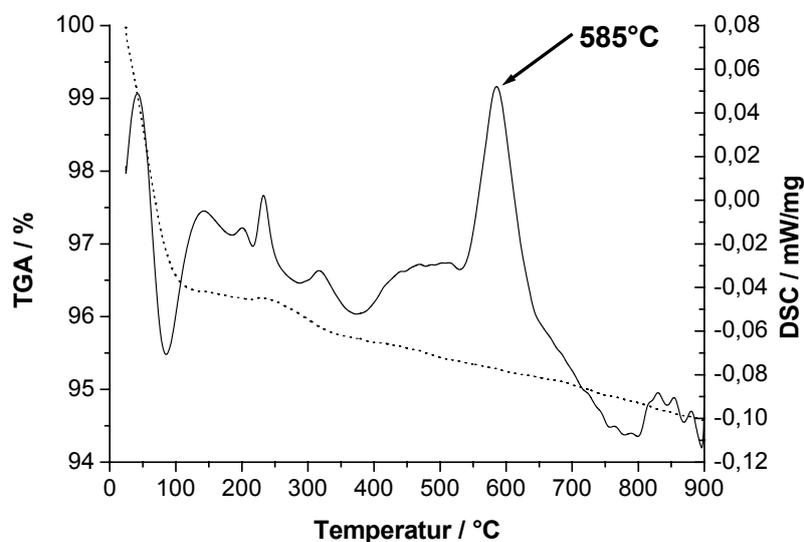


Abb. 12.7 TGA-/DSC-Messung der Verbindung Cr.SH.MCM 72

Das erhaltene Produkt wies eine grüne Farbe auf. Im UV-Vis-Spektrum sieht man im Vergleich zu der bei 550°C calcinierten Probe zwei neue Banden bei  $461\text{cm}^{-1}$  und  $603\text{cm}^{-1}$ . Diese Banden lassen sich Übergängen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zuordnen<sup>18</sup>. Die Bande bei  $461\text{cm}^{-1}$  stammt von einem  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ -Übergang, die Bande bei  $603\text{cm}^{-1}$  von einem  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang. Es sind jedoch auch noch Banden der Chrom-(VI)-Spezies bei  $\nu = 269\text{nm}$  und  $\nu = 352\text{nm}$  vorhanden.

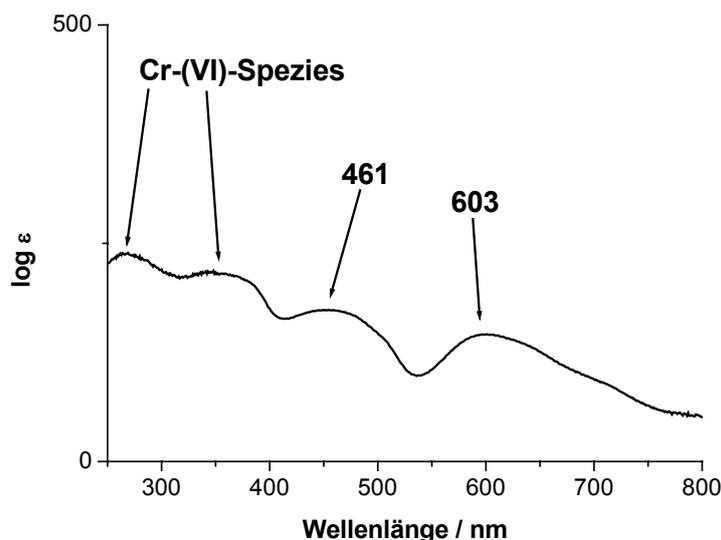


Abb. 12.8 UV-Vis-Spektrum der bei 850°C calcinierten Verbindung Cr.SH.MCM **72**

Anscheinend verlief die Umsetzung nicht vollständig. Der Grund könnte im vermuteten Mechanismus liegen. Die Si-O-Cr-Brücken können bei hohen Temperaturen durch Wasserdampf hydrolysiert werden. Die Wasserdampf entsteht durch Kondensation freier Oberflächensilanole bei der Calcinierung. Wahrscheinlich reicht der Wasserdampf aber nicht aus, um alle Chrom-(VI)-Spezies zu hydrolysieren. Folglich konnte sich nur der freigesetzte Chromionenanteil in Chrom-(III)-oxid umwandeln. Die in der Matrix entstandenen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Partikel weisen im Pulverdiffraktogramm keine Reflexe auf. Folglich liegen auch in diesem Fall keine größeren Agglomerate außerhalb der Wirtsstruktur vor.

### 12.3.2 Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus einem Eisen-(II)-Salz in den Poren von MCM-41

Bei der Imprägnierung von MCM-41 **2** beziehungsweise SH.MCM **46** mit einer Eisen-(II)-Salzlösung zeigte sich, dass im Vergleich zum unmodifizierten MCM-41 **2** die Schwefel-Modifizierung zu einer Steigerung des Eisenanteils von 1.62 auf 8.26

Gewichtsprozent führte. Der nach dem Calcinieren erhaltene Feststoff wies eine hellrote Farbe auf. Um zu bestimmen, welche Art von Eisenoxid vorliegt, wurde ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Neben den CT-Banden im Bereich von 255nm bis 552nm erkennt man eine breite Bande bei 864nm.

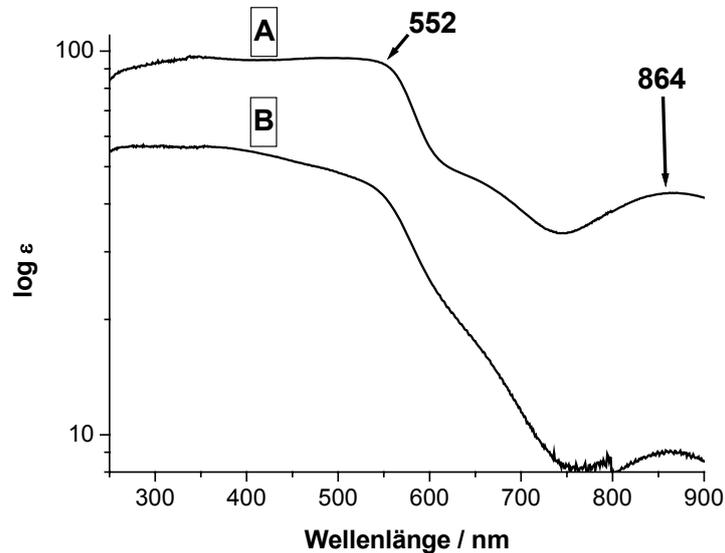
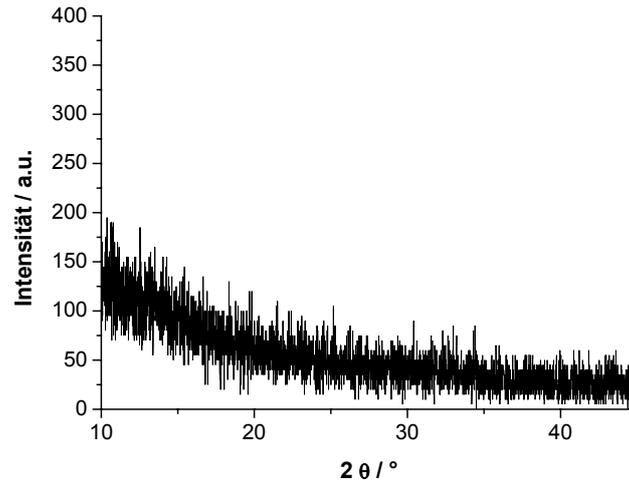
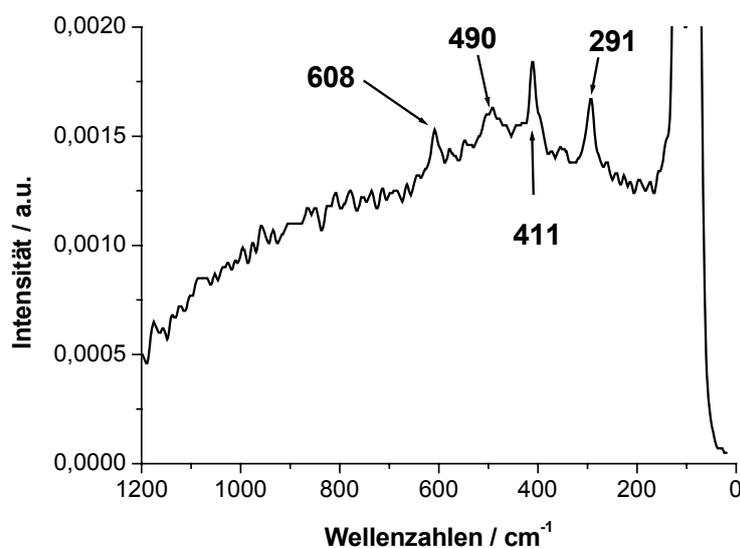


Abb. 12.9 UV-Vis-Spektren der Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{SH.MCM } 73$  (B) und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (A)

Diese ist typisch für oktaedrisch koordinierte Eisen-(III)-Ionen<sup>19</sup>. Das überlagerte Spektrum in Abbildung 12.7 stammt von mikrokristallinem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren von mikrokristallinem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{SH.MCM } 73$  liegt der Verdacht nahe, dass es sich bei der Eisenspezies in den Poren der Silicamatrix um  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  handelt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden sowohl ein Pulverdiffraktogramm als auch ein Ramanspektrum aufgezeichnet. Im Pulverdiffraktogramm sind keine Reflexe erkennbar. Für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  würde man beispielsweise Reflexe bei  $2\theta_{012} = 24.1^\circ$ ,  $2\theta_{104} = 33.0^\circ$  und  $2\theta_{110} = 35.6^\circ$  erwarten<sup>20</sup>.

Abb. 12.10 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Fe<sub>2</sub>.SH.MCM **73**

Da jedoch keine Reflexe indizierbar sind, kann man davon ausgehen, dass die Eisenoxidpartikel ausschließlich in den Poren von Fe<sub>2</sub>.SH.MCM **73** vorliegen und so aufgrund ihrer geringen Größe keine Reflexe zeigen. Das Ramanspektrum lieferte die Strukturhinweise, welche die Röntgenspektroskopie aufgrund der zu geringen Partikelgröße nicht geben konnte. Im Ramanspektrum treten Banden bei 291cm<sup>-1</sup>, 411cm<sup>-1</sup>, 488cm<sup>-1</sup> und 608cm<sup>-1</sup> auf. Diese Banden sind typisch für eine D<sub>3d</sub><sup>6</sup>-Symmetrie, in der α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegt<sup>21</sup>. Hierbei sind die Eisenatome verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Man kann die Struktur auch als eine rhomboedrische Korundstruktur auffassen<sup>22</sup>.

Abb. 12.11 Ramanspektrum der Verbindung Fe<sub>2</sub>.SH.MCM **73**

Folglich kann man davon ausgehen, dass durch Imprägnierung und Calcinierung von SH.MCM **46** mit einer Fe(II)-Lösung  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopartikel hergestellt werden konnten. Um die Größenverteilung zu analysieren, wurde die Silicamatrix mit einer vier molaren wässrigen KOH-Lösung entfernt und an der resultierenden Lösung eine DLS-Messung durchgeführt. Um Fehler in der Messung durch Viskositäts-Effekte auszuschließen wurde eine Kontrollmessung mit vier molarer KOH-Lösung durchgeführt. Diese Messung stellte die Basislinie für Probenmessungen dar. Die Messung der aufgelösten Probe Fe<sub>2</sub>.SH.MCM **73** ergab eine Partikelgröße der Eisenoxid-Partikel von 0.8nm-1.9nm.

### 12.3.3 Synthese von Vanadiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Ein drastischer Effekt des verankerten Thiobenzols in SH.MCM **46** zeigte sich bei der Imprägnierung von MCM-41 **2** und SH.MCM **46** mit einer wässrigen Lösung von NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. Der Vanadiumanteil im mesoporösen Oxid stieg von 0.1 Gewichtsprozent bei V.MCM-41 auf 6.6 Gewichtsprozent bei V.SH.MCM **74**. Dieser deutlich erhöhte Vanadiumanteil machte sich visuell anhand der Färbung der Feststoffe bemerkbar. Die Verbindung V.SH.MCM **74** war kräftig gelb gefärbt. Im UV-Vis Spektrum zeigte sich, dass die Farbe auf CT-Banden beruht<sup>23</sup>. Fraglich ist, welches Vanadiumoxid entstanden ist.

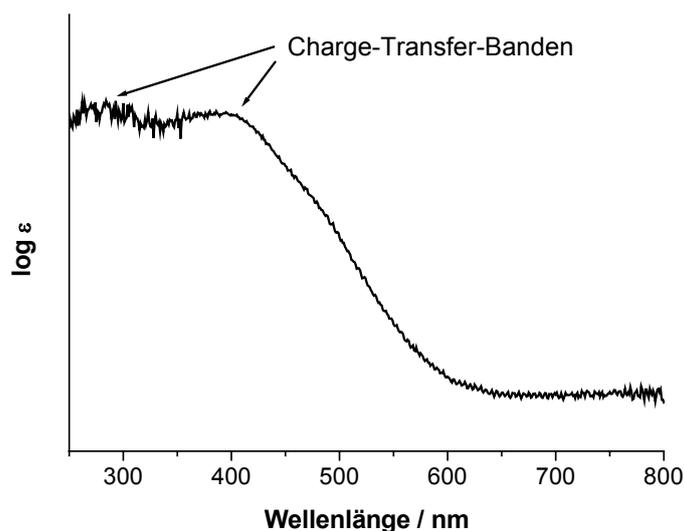


Abb. 12.12 UV-Vis-Spektrum von V.SH.MCM **74**

Für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> würde man eine Bande bei 481nm erwarten, die für die typische orange Farbe verantwortlich ist<sup>24</sup>. Eine solche Bande tritt im Spektrum als schwach

ausgeprägte Schulter auf. Die beiden CT-Banden befinden sich bei 285nm und 388nm. Diese Banden sprechen eher für eine tetraedrische Koordination des Vanadiumatoms<sup>25</sup>. In  $V_2O_5$  hingegen ist Vanadium verzerrt oktaedrisch koordiniert<sup>24</sup>. Diese hypsochrome Verschiebung kann jedoch auch durch den „Quantum size effect“ verursacht sein. Nähere Hinweise auf die Struktur der Vanadiumspezies könnte die Röntgenanalytik liefern. Wie sich jedoch im Pulverdiffraktogramm zeigte, konnte kein Reflex indiziert werden. Dies legte die Vermutung nahe, dass die Partikel ausschließlich in den Poren vorliegen.

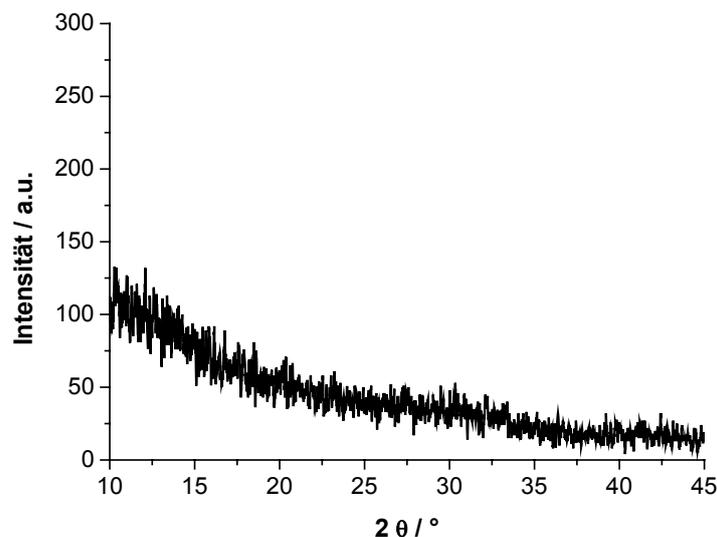
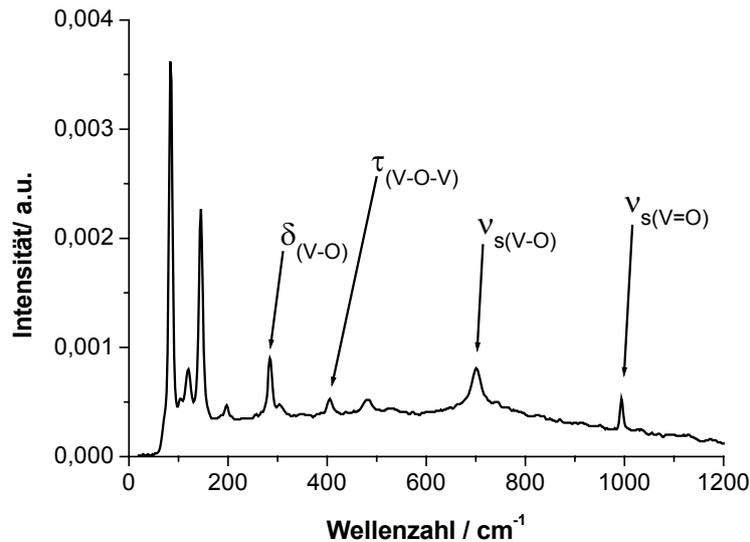
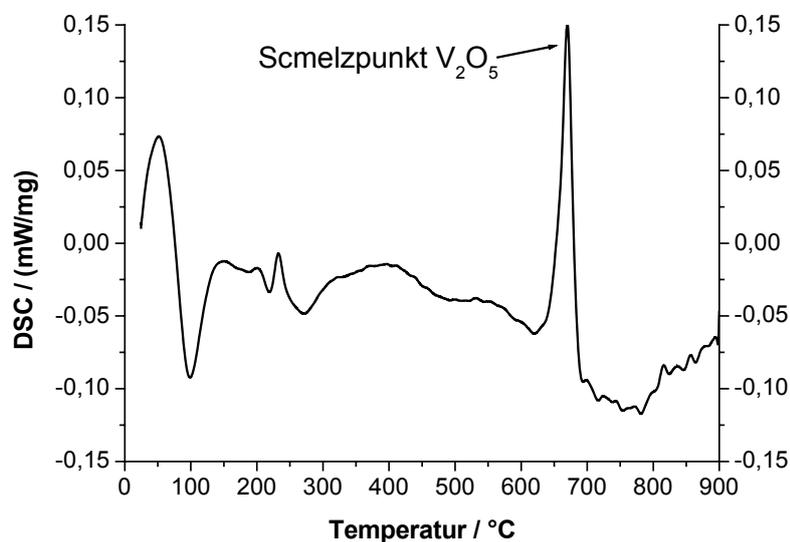


Abb. 12.13 Pulverdiffraktogramm von V.SH.MCM **74**

Das Pulverdiffraktogramm konnte aber dadurch nicht zur Strukturlösung beitragen. Diese gelang mittels Ramanspektroskopie. Im Ramanspektrum erkennt man unter anderem die symmetrische V=O-Valenzschwingung ( $\nu_s = 994\text{cm}^{-1}$ ), die V-O-Valenzschwingung bei  $702\text{cm}^{-1}$  und die V-O-Valenzschwingungen bei  $484\text{cm}^{-1}$  und die V-O-V-Schwingung bei  $407\text{cm}^{-1}$ . Sämtliche Banden sind typisch für Divanadiumpentaoxid ( $V_2O_5$ )<sup>26</sup>. Dazu zählen auch die Banden bei  $198\text{cm}^{-1}$ ,  $145\text{cm}^{-1}$  und  $120\text{cm}^{-1}$ . Sie lassen sich V-O-Translations-Schwingungen ( $120\text{cm}^{-1}$ ), Skelett-Schwingungen ( $145\text{cm}^{-1}$ ) und V-O-V-Deformations-Schwingungen ( $145\text{cm}^{-1}$ ) zuordnen.

Abb. 12.14 Ramanspektrum von V.SH.MCM 74

$V_2O_5$  besitzt mit  $658^\circ\text{C}$  einen relativ niedrigen Schmelzpunkt für ein Metalloxid<sup>17</sup>. Mittels DSC wurde ein Vergleich zwischen mikrokristallinem Material und dem nanokristallinen  $V_2O_5$  angestellt. Anhand des stark endothermen Peaks in der DSC-Kurve lässt sich der Schmelzpunkt von nano- $V_2O_5$  bestimmen.

Abb. 12.15 DSC-Messung der Verbindung V.SH.MCM 74

Der Schmelzpunkt beträgt  $668^\circ\text{C}$ . Die Abweichung von  $10^\circ\text{C}$  lässt sich mit der Drift bei der DSC-Messung erklären. Da die Messung mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}$  pro Minute erfolgt, kann eine Verschiebung von  $10^\circ\text{C}$  für den Schmelzpunkt auftreten. Zudem könnten auch Wechselwirkungen mit der Wand des MCM-Wirts sowie

Größeneffekte diese Verschiebung bewirken. Folglich ist es gelungen,  $V_2O_5$ -Nanopartikel durch Imprägnierung und Calcinierung von SH.MCM **46** herzustellen. Die Charakterisierung der Größe der Partikel erwies sich als unmöglich. Sowohl die spektroskopischen Methoden (REM/TEM) als auch die Größenbestimmung mittels DLS erwiesen sich als unbrauchbar. Dies lag einerseits daran, dass die  $V_2O_5$ -Nanopartikel nicht stabil gegen die stark basischen Reaktionsbedingungen zur Auflösung der Silicamatrix waren, die im Falle einer DLS-Messung erforderlich sind.  $V_2O_5$  ist amphoter und wird sowohl durch Säuren als auch durch Basen in Dioxovanadiumspezies beziehungsweise in Isopolyanionen überführt. Folglich konnte die Silicamatrix nicht entfernt werden, um die Vanadiumoxidpartikel zu isolieren. Im Falle der Elektronenmikroskopie lag das Problem in der mangelnden Stabilität des  $V_2O_5$  gegen Strahlung hoher Intensität<sup>27</sup>. Die Verbindung neigt dazu, sich in diesen Fällen unter Sauerstoffabgabe zu zersetzen. Dieses Phänomen ist in dem Fall der  $V_2O_5$ -Nanopartikel in V.SH.MCM **74** so stark, dass auch am Rasterelektronenmikroskop nur Aufnahmen mit geringer Auflösung aufgezeichnet werden konnten.

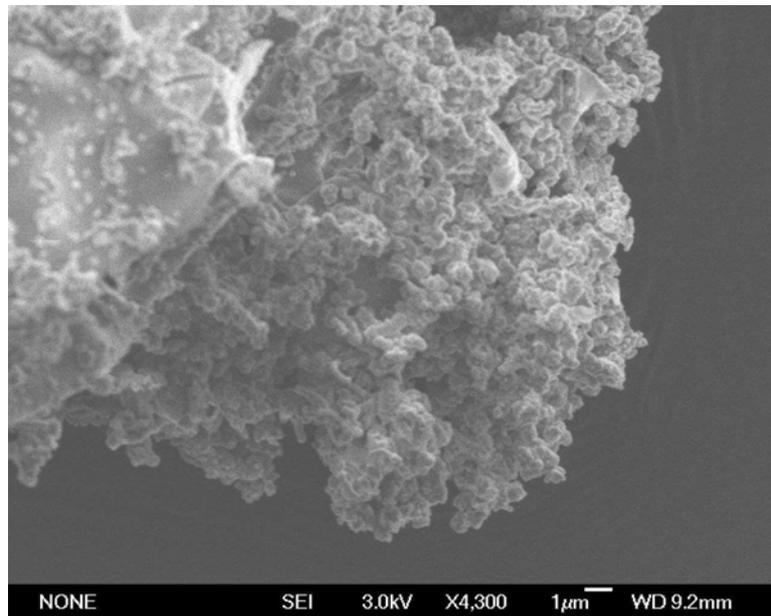


Abb. 12.16 REM-Aufnahme von V.SH.MCM **74**

TEM-Messungen ließen sich nicht durchführen, da die Probe aufgrund ihrer kontinuierlichen Zersetzung nicht ruhig genug lag, um eine hochauflösende Abbildung zu erhalten.

### 12.3.4 Synthese von Nickeloxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Auch für die Imprägnierung mit Nickelnitrat erwies sich der organisch modifizierte mesoporöse Festkörper SH.MCM **46** als sehr effektiv. Im Vergleich zur Imprägnierung von MCM-41 **2** konnte der Metallgehalt von 0.03 Gewichtsprozent bei Ni.MCM auf 8.2 Gewichtsprozent bei Ni.SH.MCM **75** gesteigert werden. Das calcinierte Produkt wies eine hellgraue Farbe auf. Da Nickeloxid über ein  $d^8$ -System verfügt und in der NaCl-Struktur kristallisiert, sollte man drei Banden im UV-Vis-Spektrum identifizieren können. Die Banden beruhen auf den Übergängen vom Grundzustand  $^3A_{2g}$  zu den angeregten Zuständen  $^3T_{2g}$ (F-Term),  $^3T_{1g}$ (F-Term) und  $^3T_{1g}$ (P-Term)<sup>28</sup>. Die Bande im UV-Vis-Spektrum bei 735nm ließ sich dem Übergang  $^3A_{2g}$ - $^3T_{1g}$ (F-Term) zuordnen. Die Schulter bei 407nm kann man mittels Derivatspektroskopie auflösen<sup>29</sup>. Die zugehörige Bande bezieht sich auf den Übergang  $^3A_{2g}$ - $^3T_{1g}$ (P-Term). Der Übergang in den  $^3T_{2g}$ (F-Term) liegt vermutlich außerhalb des Messbereichs bei etwa 1080nm.

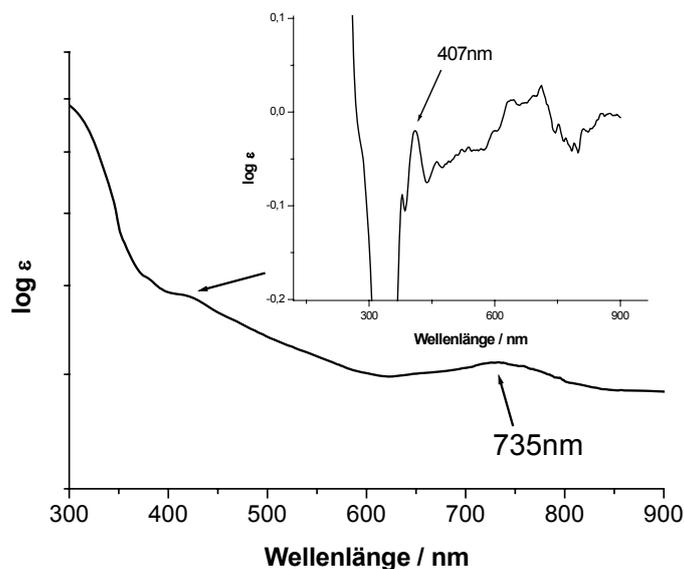


Abb. 12.17 UV-Vis-Spektrum von Ni.SH.MCM **75** (kleine Grafik: Derivatspektroskopie von Ni.SH.MCM**75**)

Für solche Banden würde man eine grüne Verbindung erwarten. Die in der Realität graue Farbe des Nickeloxides in der Silicamatrix manifestiert sich in dem hohen Absorptionshintergrund, der mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Dies deutet auf die Anwesenheit von  $Ni^{3+}$ -Ionen hin<sup>28</sup>. Diese können im Calciniierungsprozeß als Phase mit überstöchiometrischen Sauerstoffgehalt entstehen. Eine Bestätigung für

die Synthese von ungeordnetem Nickeloxid bietet die Ramanspektroskopie. Die Bande bei  $506\text{cm}^{-1}$  lässt sich einer symmetrie-verbotenen Streuung erster Ordnung zuweisen, die erst durch eine Fehlordnung aktiviert wird<sup>15</sup>. Die Bande wird einer longitudinalen Phononen-Mode zugeordnet. Über eine Bande im Bereich  $100\text{cm}^{-1}$  ist bei Nickeloxiden nichts bekannt.

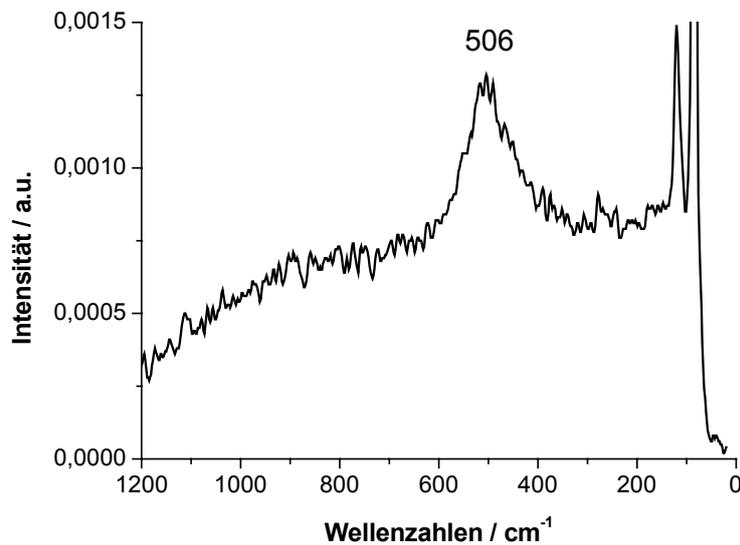


Abb. 12.18 Ramanspektrum von Ni.SH.MCM **75**

Durch ein Pulverdiffraktogramm lässt sich die Frage der Struktur letztendlich nicht klären. Im Pulverdiffraktogramm kann man keine Peaks indizieren.

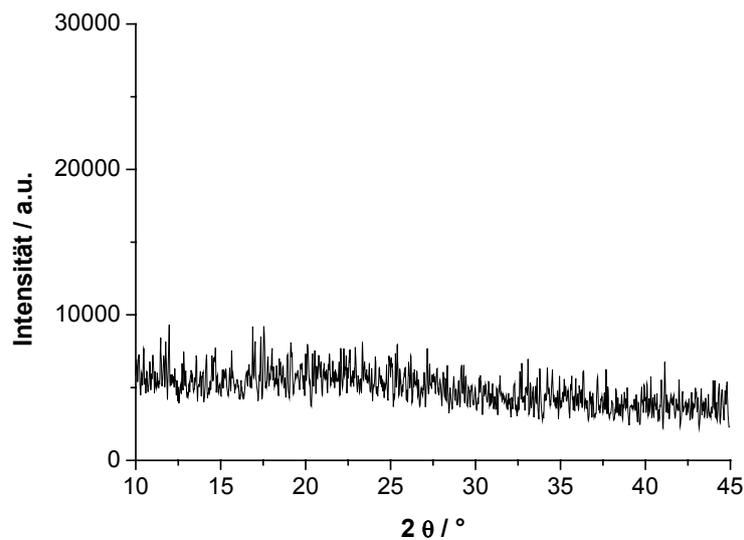


Abb. 12.19 Pulverdiffraktogramm von Ni.SH.MCM **75**

Dies kann einerseits die Ursache haben, dass die Partikel nur in den Poren von MCM-41 liegen, andererseits kann auch die ungeordnete Struktur dafür verantwortlich sein. Antwort auf diese Frage kann eine Isolierung der Partikel durch Entfernung der Silica-Matrix liefern. Die DLS-Messung zeigte, dass zwei Partikelpopulationen mit einer jeweils relativ scharfen Verteilung isoliert werden konnten. Die Partikel mit 120nm Durchmesser sind möglicherweise noch nicht vollständig aufgelöste Silicapartikel oder NiO<sub>x</sub>-Partikel, die unter den Bedingungen der Isolierung bereits agglomerierten. Wie aber sowohl die nach Gewicht als auch nach Teilchenzahl gewichteten Messungen zeigen, liegen zahlreiche Partikel mit einer Größe um zwei Nanometer vor.

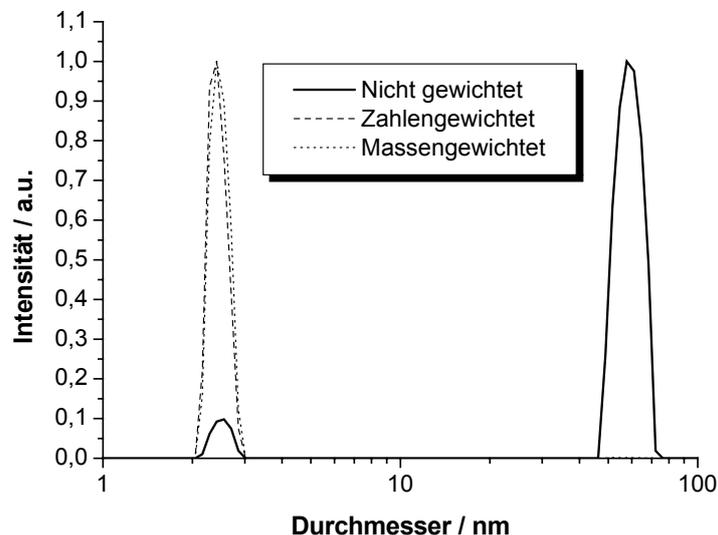
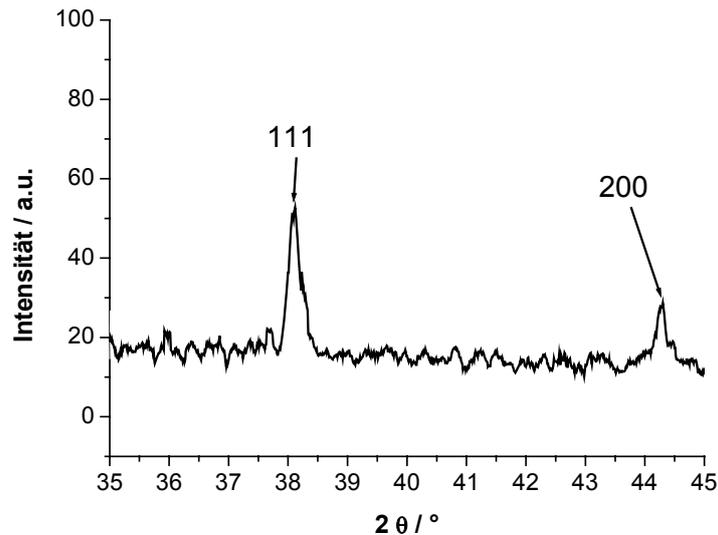


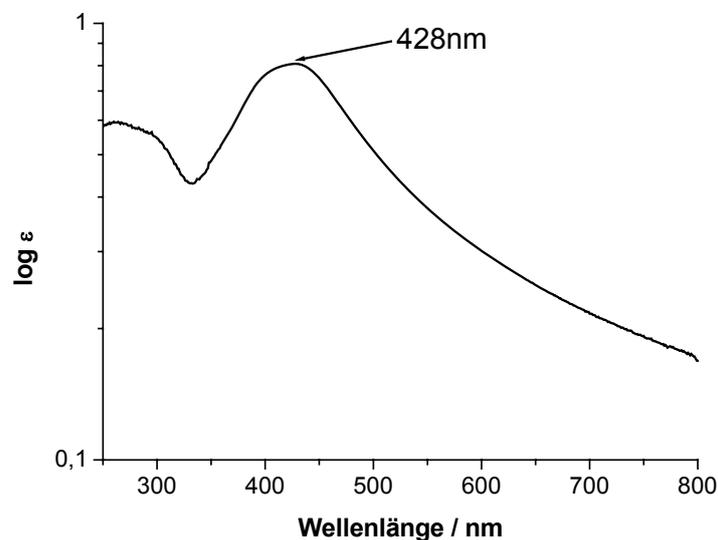
Abb. 12.20 DLS-Messung der NiO<sub>x</sub>-Partikel nach Auflösung der Silicamatrix

### 12.3.5 Synthese von Silber-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Auch im Falle der Imprägnierung von SH.MCM **46** und MCM-41 **2** mit einer Silbernitratlösung ergab sich für den organisch modifizierten Festkörper eine deutliche Steigerung im prozentualen Silbergehalt. Der Silberanteil konnte durch die Modifizierung von 0.06 Gewichtsprozent bei Ag.MCM auf 8.89 Gewichtsprozent bei Ag.SH.MCM **76** gesteigert werden. Die erste Charakterisierung der Struktur der Silberpartikel erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Man erkennt zwei Reflexe bei  $2\theta = 38.13^\circ$  und  $2\theta = 44.33^\circ$ . Diese lassen sich den 111- und 200-Reflexen von Silber-Nanopartikeln zuordnen<sup>30</sup>. Die Peaks sind jedoch nur von relativ geringer Intensität und großer Halbwertsbreite.

Abb. 12.21 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Ag.SH.MCM **76**

Das es sich hierbei wirklich um Silber-Nanopartikel handelte, lies sich auch anhand der UV-Vis-Spektroskopie zeigen. Die Bande bei 428nm ist charakteristisch für die Plasmonbande von Silber-Nanopartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 4 Nanometern<sup>31</sup>.

Abb. 12.22 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Ag.SH.MCM **76**

Die Teilchengröße der Silberpartikel lässt sich aus der Halbwertsbreite der indizierten Peaks im Pulverdiffraktogramm über die Scherrer Gleichung berechnen (vgl. Kap. 2). Die Berechnung aus der maximalen mittleren Halbwertsbreite ergab eine Partikelgröße von 1.4nm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Größe der

isolierten Nanopartikel nach Entfernung der Silicamatrix. Die durch DLS-Messung bestimmte Größenverteilung zeigt eine monomodale Verteilung der Partikel mit einem mittleren Durchmesser von einem bis zwei Nanometern und einer Verteilung zwischen 0,2 und 20nm.

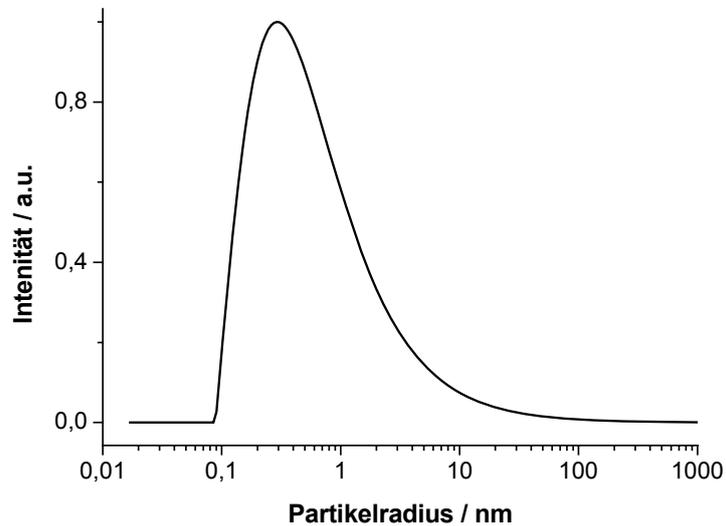


Abb. 12.23 DLS-Messung der Silbernanopartikel nach Entfernung der Silicamatrix

Dass die Silberpartikel auch in der Silicamatrix in ähnlicher Größe vorliegen, kann man an der TEM-Aufnahme in Abbildung 12.22 sehen. In der Abbildung erkennt man sphärische Objekte mit einem Durchmesser zwischen einem und fünf Nanometern. Die Auflösung der mesoporösen Struktur, insofern noch vorhanden, ist aufgrund der großen Schichtdicke der Silica-Komposit-Partikel nicht möglich.

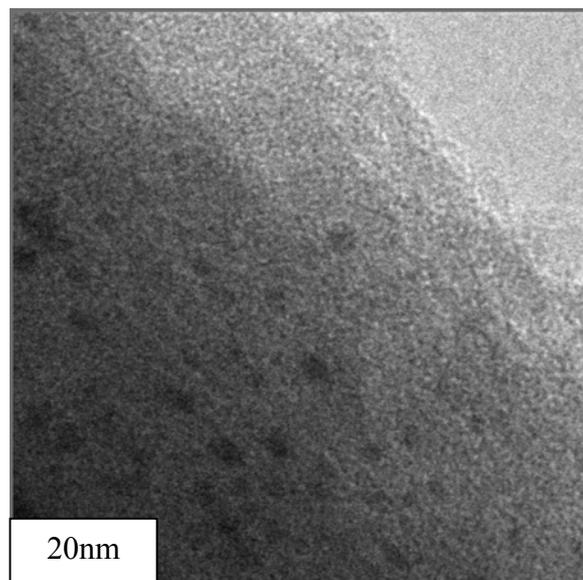


Abb. 12.24 TEM-Aufnahme der Silber-Partikel in den Poren von Ag.SH.MCM **76**

Als weiterer Beweis für das Vorliegen von Silber-Nanopartikeln in den Poren von Ag.SH.MCM **76** kann man auch die Abnahme der spezifischen Oberfläche und hiermit einhergehend der Abnahme des Porenvolumens ansehen. Partikel, deren Durchmesser annähernd so groß ist, wie der Durchmesser einer Silica-Pore blockieren den dahinter liegenden Raum für die Stickstoffmoleküle bei der Sorptionsmessung, wobei es jedoch zu bedenken gibt, dass Stickstoffmoleküle noch in sehr kleine Hohlräume vordringen können. Möglicherweise führt die Blockade der Poren zu einem drastischen Einbruch der spezifischen Oberfläche von  $1220\text{m}^2\text{g}^{-1}$  für MCM-41 **2** auf  $21.7\text{m}^2\text{g}^{-1}$  für Ag.SH.MCM **76**, da fast nur noch die texturale Porosität der Proben gemessen werden kann. Dies kann man in der im Vergleich zur restlichen Isotherme stark vergrößerten Hysterese bei  $p/p_0=0.75-1.0$  erkennen. Auch die Porenradienverteilung gibt Aufschluss darüber, dass so gut wie ausschließlich nur noch texturale Porosität mit einem Porenradius von etwa 100nm vorhanden ist.

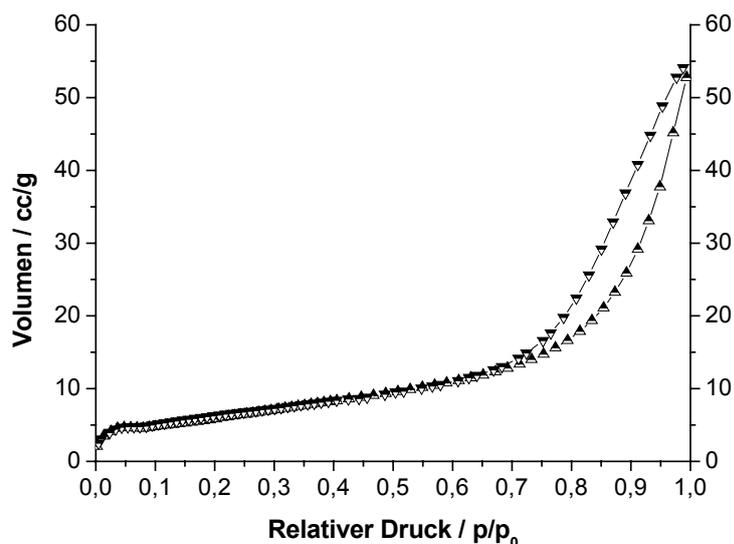


Abb. 12.25 Isotherme der Verbindung Ag.SH.MCM **76**

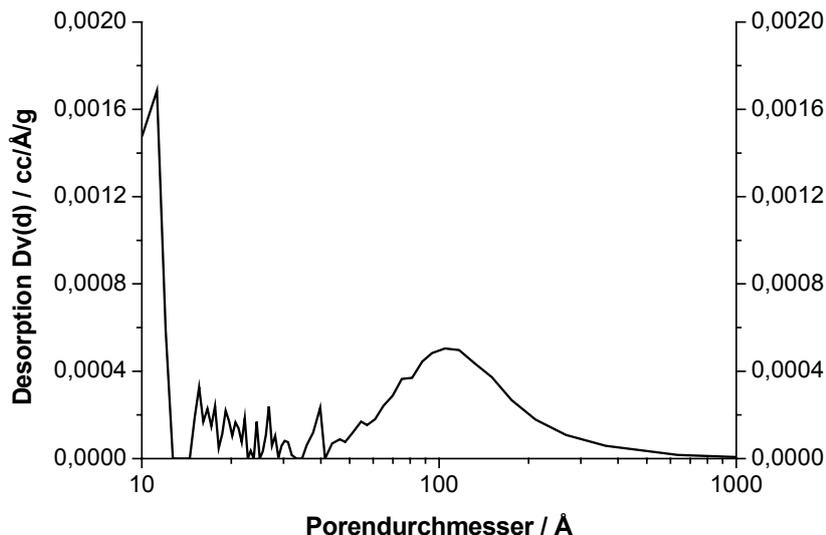


Abb. 12.26 Porendurchmesser der Verbindung Ag.SH.MCM **76** (nach BJH-Methode bestimmt)

Allerdings zeigt sich bei der Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Ag.SH.MCM **76**, dass die Abnahme an spezifischer Oberfläche und Porenvolumen wohl eher auf eine zumindest partielle Zerstörung der Wirtstruktur im Verlauf der Synthese zurückzuführen ist.

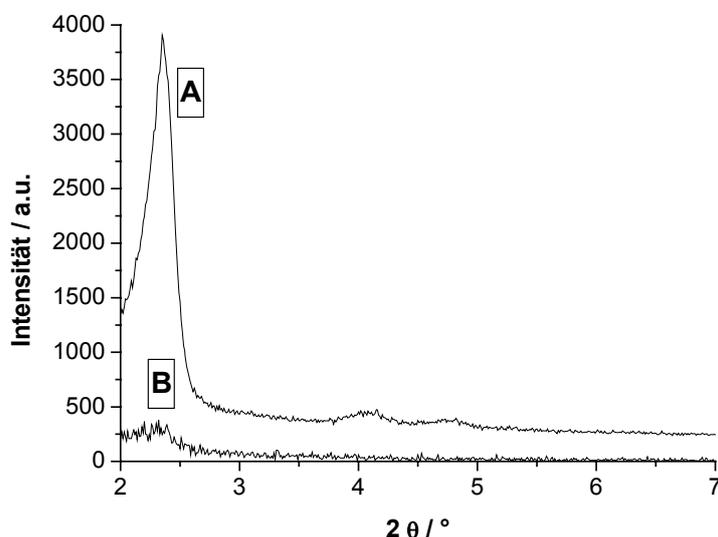


Abb. 12.27 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Ag.SH.MCM **76** (B)

### 12.3.6 Synthese von Gold-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Für die Imprägnierung von HS.MCM **46** mit Tetrachlorogoldsäure konnte im Vergleich zur Imprägnierung von MCM-41 **2** ein um Faktor 2.72 erhöhter Goldanteil erreicht werden. Der Anteil an Gold in der porösen Silicamatrix stieg von 0.48

Gewichtsprozent für Au.MCM auf 1.31 Gewichtsprozent für Au.SH.MCM 77. Die Zunahme des Goldanteils fällt im Vergleich zur Imprägnierung mit Silber weit geringer aus. Möglicherweise lag dies an dem zu geringen pH-Wert der wässrigen Lösung der Tetrachlorogoldsäure, der so eine vollständige Fällung verhinderte. Die Goldpartikel nach der Calcinierung liegen als elementares Gold vor. Dies zeigte sich an der violetten Färbung des Festkörpers. Im UV-Vis-Spektrum tritt eine Bande bei 524nm auf. Diese ist charakteristisch für Gold-Nanopartikel mit einer Größe von zwei Nanometern<sup>32</sup>.

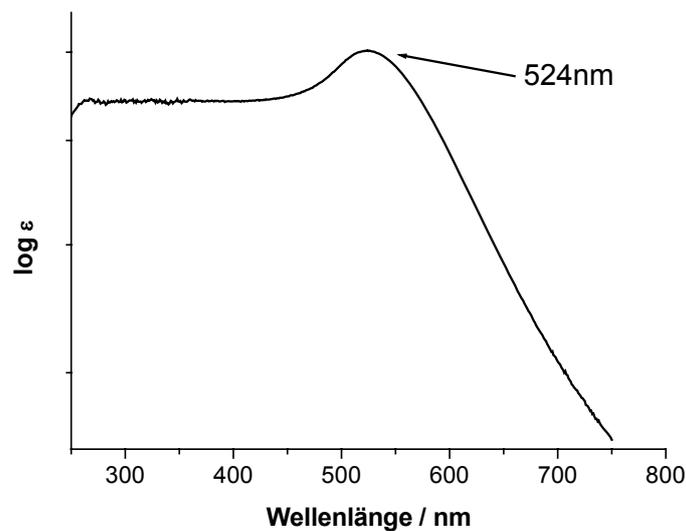


Abb. 12.28 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Au.SH.MCM 77

Diese Auswertung lässt sich durch die Daten der Pulverdiffraktometrie bestätigen. Die Peaks bei  $2\theta = 38.15^\circ$  und  $2\theta = 44.35^\circ$  ließen sich als die 111- beziehungsweise 200-Reflexe von elementarem Gold indizieren<sup>33</sup>. Die Partikelgröße wurde aus der maximalen Halbwertsbreite des 111-Reflexes nach der Scherrer Gleichung berechnet.

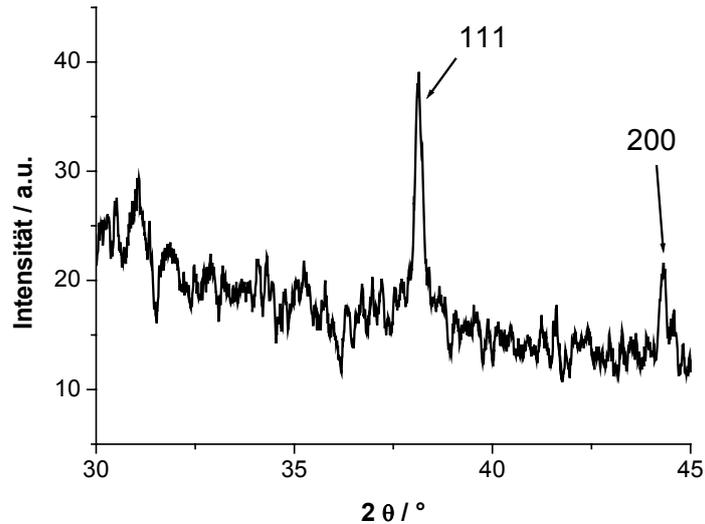


Abb. 12.29 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Au.SH.MCM 77

Die Partikelgröße wird mit 1.6nm bestimmt. Diese Partikel konnten aus der Silicamatrix isoliert werden. Die DLS-Messung ergab, dass die Partikel eine Größe von 0.8nm bis 1.9nm aufweisen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Daten aus dem Pulverdiffraktogramm.

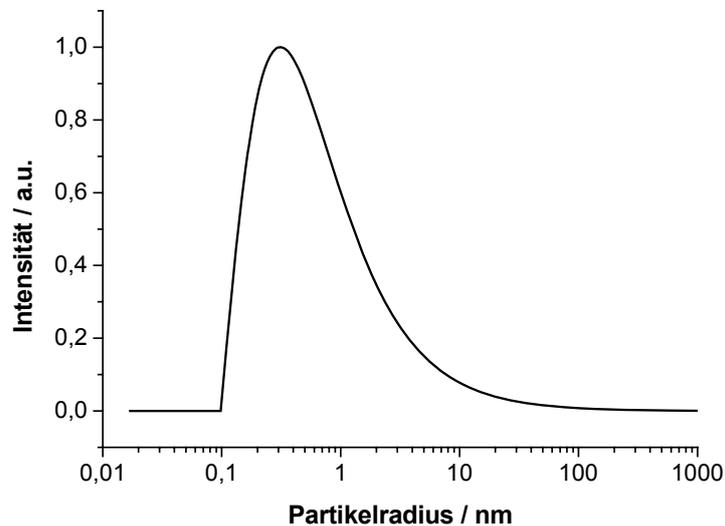


Abb. 12.30 DLS-Messung des Gold-Kolloids nach Entfernung der Silica-Matrix

Mittels Elektronenmikroskopie konnten die stabilisierten Teilchen direkt nachgewiesen werden. Die in den Kanälen von MCM-41 liegenden Partikel weisen eine durchschnittliche Größe von bis zu fünf Nanometern auf und sind überwiegend sphärisch (vgl. Abb. 12.31). In den letzten Jahren wurden zahlreiche Arbeiten publiziert, die häufig das Vorliegen großer Goldpartikel außerhalb der Silicamatrix

zeigten<sup>33,34</sup>. Die Problematik wird vermutlich primär durch eine fehlende Wechselwirkung mit den Poren, wie etwa durch eine Komplexierung, verursacht. Derartige Partikel konnten in den TEM-Aufnahmen im Rahmen dieser Arbeit nur vereinzelt gefunden werden. Möglicherweise entstanden diese Partikel durch Clusterbildung an Thiobenzol-Molekülen, die an der äußeren Oberfläche von SH.MCM **46** verankert waren. Da die Linkeranzahl an der externen Oberfläche im Vergleich zur Zahl der funktionellen Gruppen in den Poren im Verhältnis gering ist, traten im Gegensatz zu den üblichen Imprägnierungen nur wenige große Oberflächen-Cluster auf.

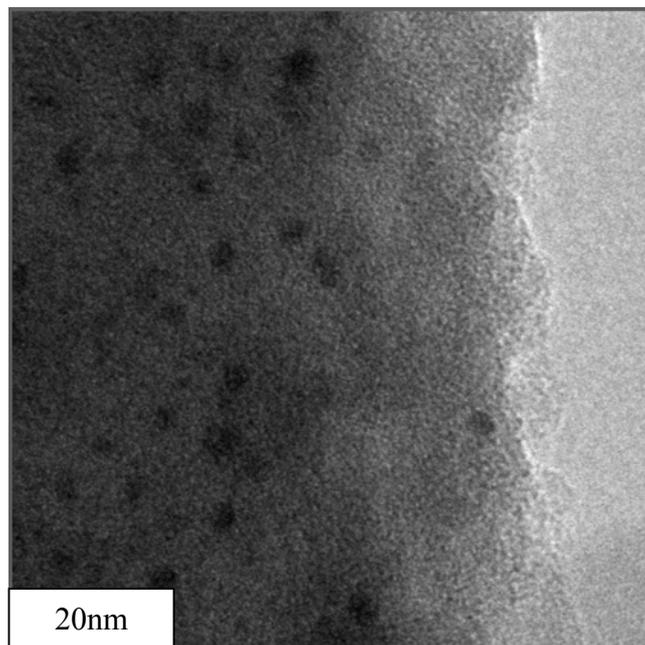


Abb. 12.31 TEM-Aufnahmen der Verbindung Au.SH.MCM **77**

Dass die Struktur während der Modifizierung weitgehend intakt blieb, erkennt man sowohl an den Daten der Pulverdiffraktometrie im Bereich zwischen  $2$  und  $7^\circ 2\theta$  als auch an den Daten der Sorptionsanalyse. Man sieht aber auch, dass der (100)-Reflex im Pulverdiffraktogramm deutlich an Intensität verlor, was vermutlich auf eine teilweise Zerstörung der Struktur durch die Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Dies wird durch einen Verlust an spezifischer Oberfläche und Porenvolumen unterstützt, der nicht alleine durch die in den Poren enthaltene Metallkomponente verursacht worden sein kann.

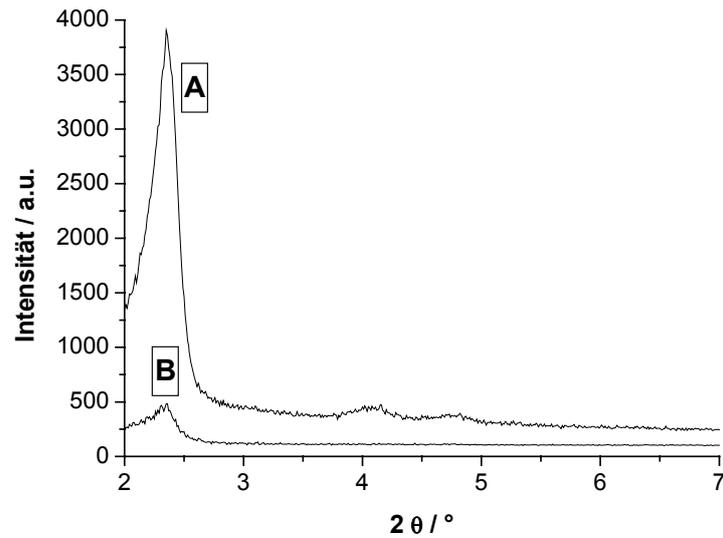


Abb. 12.32 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Au.SH.MCM 77 im Bereich  $2-7^\circ 2\theta$

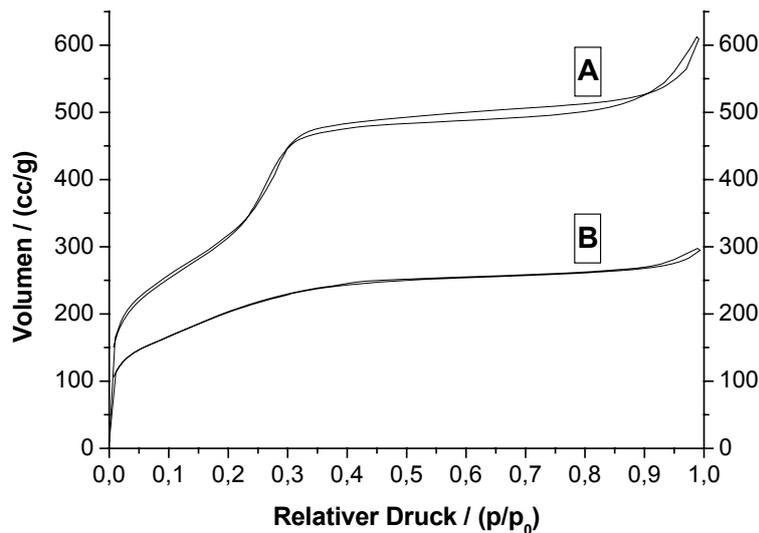


Abb. 12.33 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und AU.SH.MCM 77 (B)

### 12.3.7 Synthese von Palladium-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Im Falle der Imprägnierung mit Palladiumnitrat konnte bei SH.MCM 46 im Vergleich zu MCM-41 2 eine um Faktor 2.7 höhere Metallbeladung erzielt werden. Folglich besitzt MCM-41 2 gegenüber Pd-(II)-Ionen eine relativ hohe Absorptionskapazität. Der Metallgehalt bei Pd.MCM liegt bei 2.94 Gewichtsprozent. Für Pd.SH.MCM 78 konnte eine Beladung von 8.00 Gewichtsprozent erreicht werden. Die erste

Charakterisierung erfolgte anhand der Pulverdiffraktometrie. Die bei 550°C für fünf Stunden calcinierte Probe zeigte keine Reflexe, die sich hätten indizieren lassen. Dies beruht vermutlich auf der Entstehung von PdO. Die Elementarzelle von PdO ist mit 6.82 Angström vermutlich zu groß, um bei einem Porendurchmesser der Silicamatrix von rund 20 Angström einen ausreichend intensiven Beugungsreflex zu liefern<sup>35</sup>.

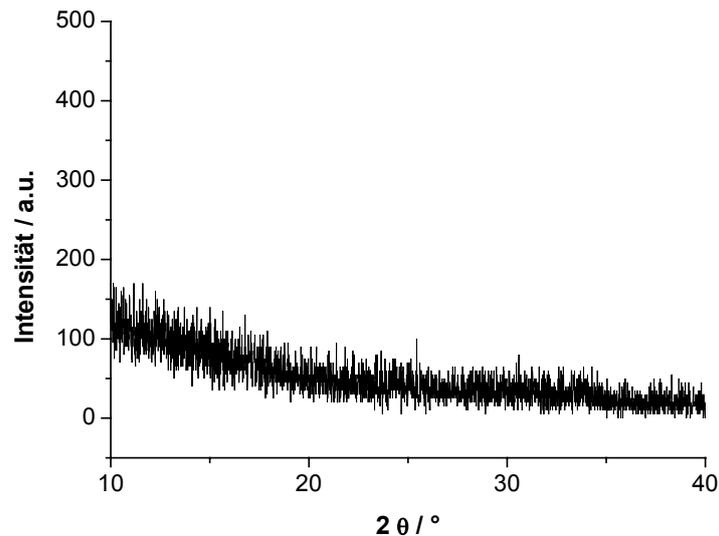


Abb. 12.34 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Pd.SH.MCM **78**

Der Zerfall von PdO-Clustern an Luft sollte erst bei Temperaturen über 900°C einsetzen<sup>17</sup>. Um zu untersuchen, ob die Spezies in Pd.SH.MCM **78** Palladiumoxid war, wurde die Probe für drei Stunden im Luftstrom auf 920°C erhitzt. Im Pulverdiffraktogramm der Probe erkennt man nun den 111-Reflex von elementarem Palladium bei  $2\theta = 40.05^\circ$ , der nur eine relativ geringe Intensität und große Halbwertsbreite besitzt<sup>35</sup>. Die Partikelgröße wurde aus der Scherrer Gleichung zu 1.5nm berechnet. Das elementare Palladium muss durch den thermischen Zerfall von PdO im zweiten Calciniierungsschritt bei 920°C entstanden sein, wobei sich das PdO nach dem ersten Calciniierungsschritt bei 550°C gebildet hatte.

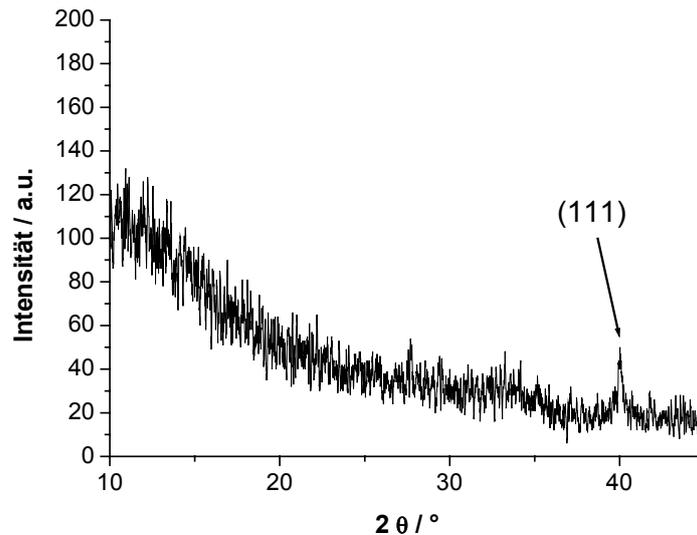


Abb. 12.35 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Pd.SH.MCM **78** nach der Calcinierung bei 920°C

Ein weiterer Beweis für das Vorliegen von PdO nach der ersten Calcinierung lieferte die Ramanspektroskopie. Die Bande bei  $643\text{cm}^{-1}$ , die auf einer  $1b_1g$ -Mode beruht, ist typisch für das tetragonale PdO<sup>36</sup>.

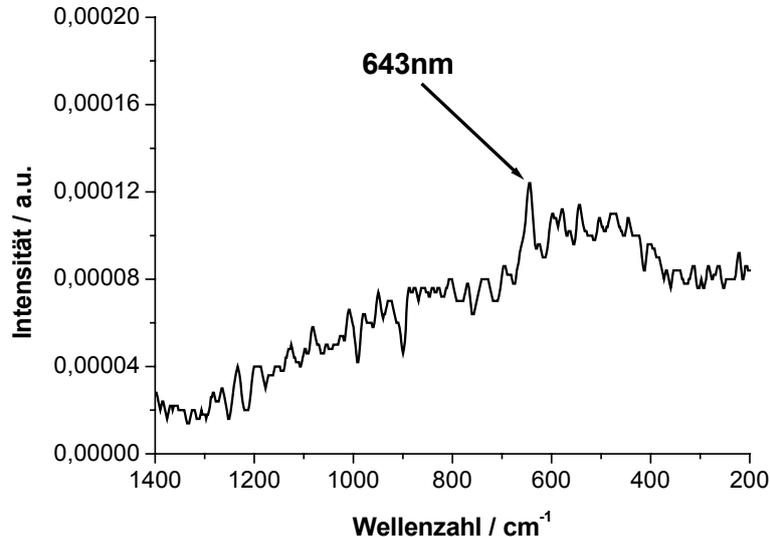


Abb. 12.36 Ramanspektrum der Verbindung Pd.SH.MCM **78**

Die UV-Vis-Spektroskopie ist sowohl für Palladiumoxid als auch für elementares Palladium nicht charakteristisch. Es wird zwar bei C. K. Yee et al. über eine Plasmonbande für Palladium bei 302nm berichtet, jedoch gibt es mehrere Publikationen, die eine derartige Bande nicht beobachten konnten<sup>37,38</sup>. Die bei 920°C

calcinierte Probe besitzt, trotz Palladiumindizierung im Pulverdiffraktogramm, keine Plasmonbande für Palladium-Nanopartikel.

### 12.3.8 Synthese von Platin-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Die Imprägnierung von SH.MCM **46** mit Hexachloroplatinsäure führte im Vergleich zur Imprägnierung von MCM-41 **2** zu einem um Faktor 154 höheren Metallgehalt. Der Metallgehalt bei Pt.SH.MCM **79** lag nach der Calcinierung bei 12.37 Gewichtsprozent, bei Pt.MCM hingegen nur bei 0.08 Gewichtsprozent. Die entstandene Phase ließ sich mittels Pulverdiffraktometrie nicht bestimmen, da kein Reflex indiziert werden konnte. Möglicherweise entstand orthorombisches Platindioxid, das mit den Gitterkonstanten  $a=4.48\text{\AA}$ ,  $b=4.53\text{\AA}$  und  $c=3.13\text{\AA}$  eine zu große Elementarzelle besitzt, um bei einer Porengröße der Silicamatrix von 2nm indiziert werden zu können<sup>39</sup>.

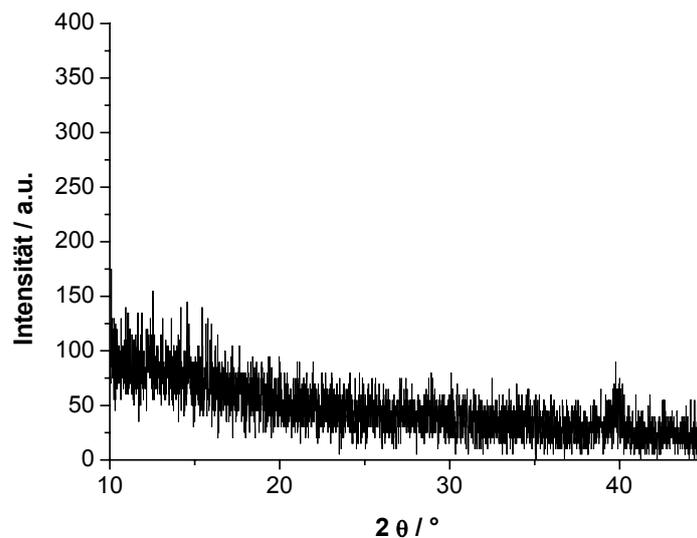


Abb. 12.37 Pulverdiffraktogramm von Pt.SH.MCM **79**

Da jedoch bekannt ist, dass mikrokristallines Platindioxid ab 650°C an Luft zu Platin und Sauerstoff zerfällt<sup>43</sup>, wurde die Probe einer zweiten Calcinierung im Luftstrom bei 800°C für drei Stunden unterzogen. Nach dem zweiten Calcinierungsschritt wies die Probe im Pulverdiffraktogramm einen Reflex bei  $2\theta = 39.73^\circ$  auf. Dies Reflex lässt sich als 111-Reflex von elementarem Platin interpretieren<sup>40</sup>.

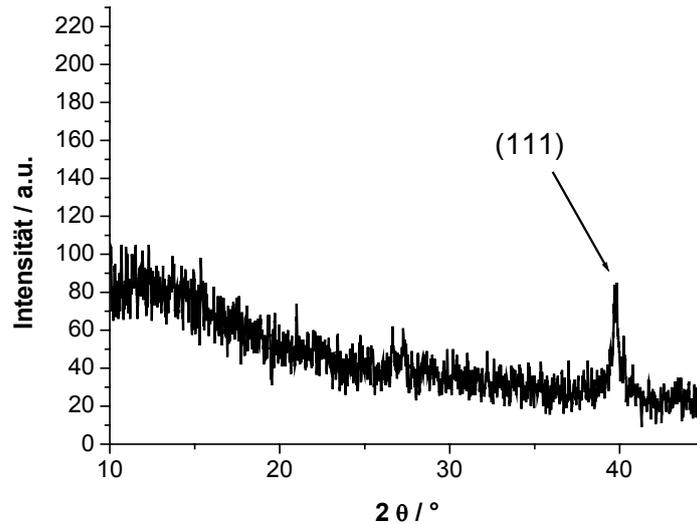


Abb. 12.38 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Pt.SH.MCM **79** nach der Calcinierung bei 800°C

Folglich zerfiel das in der Silicamatrix eingeschlossene Platindioxid unter Sauerstoffabgabe zu elementarem Platin. Dieser exotherme Prozess scheint bereits bei 587°C einzusetzen. Der Unterschied von 60°C im Vergleich zu mikrokristallinem Platindioxid erklärt sich vermutlich aus der geringen Größe der Nanopartikel und der damit verbundenen größeren Instabilität.

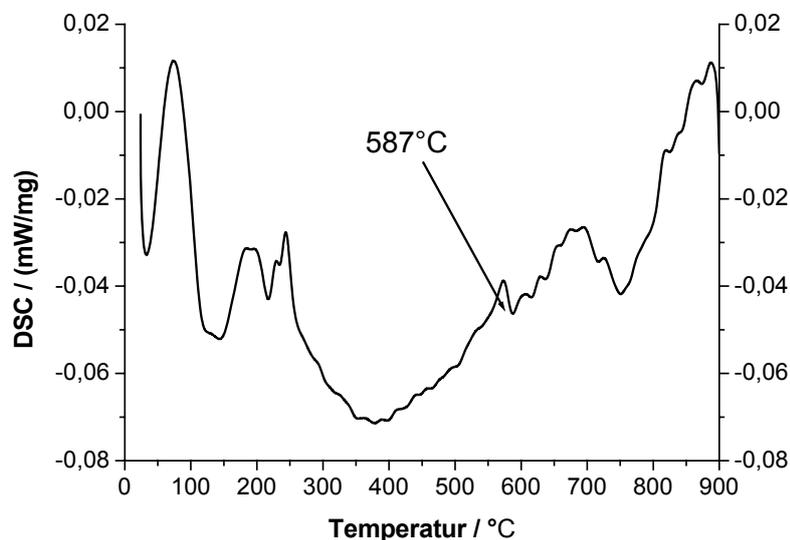


Abb. 12.39 DSC-Messung der Verbindung Pt.SH.MCM **79**

Die UV-Vis-Spektroskopie ist bezüglich des Vorliegens von Platindioxid beziehungsweise Platinspezies unspezifisch. Platindioxid weist im Bereich zwischen

250nm und 800nm eine breite Absorption auf. Elementarem Platin lässt sich ebenso keine Bande zuordnen.

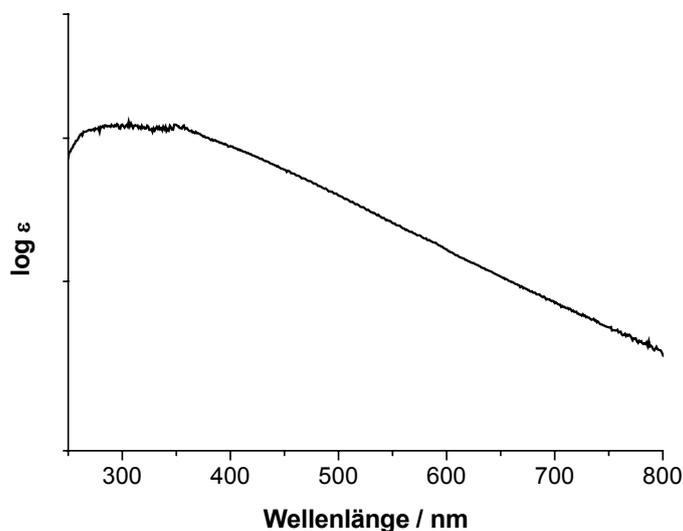
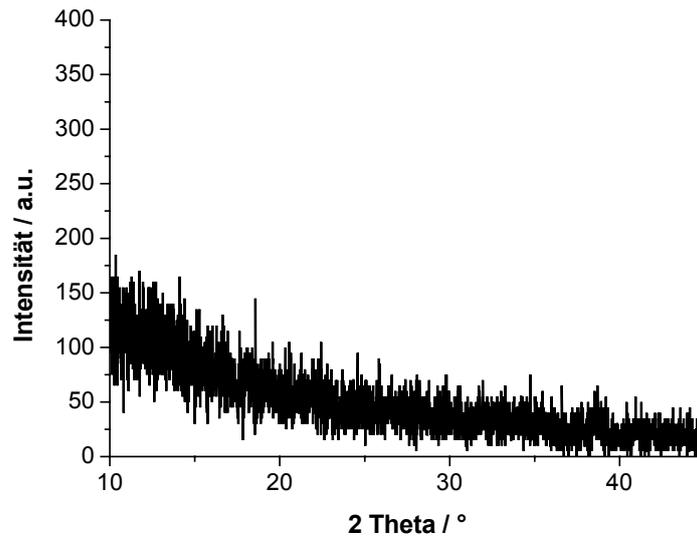


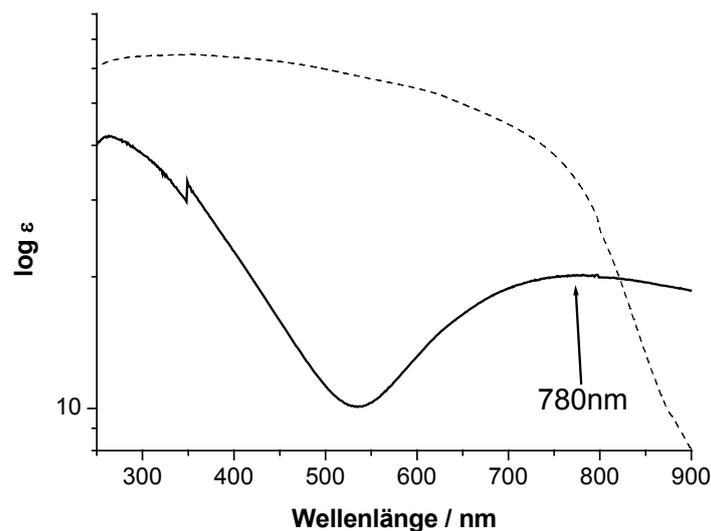
Abb. 12.40 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Pt.SH.MCM 79 nach der Calcinierung bei 800°C

### 12.3.9 Synthese von Kupferoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Bei der Imprägnierung von MCM-41 2 mit Kupferacetat-Lösung zeigte sich eine hohe Affinität von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gegenüber Silica. Diese Affinität von Kupferionen gegenüber Silica ist so hoch, dass sich selbst  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen aus schwerlöslichem  $\text{CuI}$  mit kolloidalem Silica (Ludox 30) komplexieren lassen. Hierbei ging das Kupfersalz trotz eines Löslichkeitsprodukts für  $\text{CuI}$  von  $K_{\text{L}}=5 \times 10^{-12}$  augenblicklich in Lösung. Dieses Verhalten liegt möglicherweise an der Affinität von Kupferionen gegenüber Komplexbildnern mit mehreren Hydroxylgruppen, wie sie etwa auch in der Fehlingprobe vorkommen<sup>41</sup>. Aufgrund dieser hohen  $\text{Cu-OH}$ -Gruppen-Affinität konnte durch die organische Modifizierung in SH.MCM 46 nur eine Steigerung des Metallgehaltes um Faktor 2.7 erreicht werden. Der Metallgehalt für das imprägnierte  $\text{Cu.MCM}$  lag bei 4.4 Gewichtsprozent, bei  $\text{Cu.SH.MCM}$  80 bei 11.71 Gewichtsprozent. Die vorliegende Spezies konnte nicht mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert werden.

Abb. 12.41 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Cu.SH.MCM **80**

Ob dies an dem Auftreten von Kupfer-Silica-Oberflächenspezies lag oder an der Relation zum Porendurchmesser von MCM zu großen Elementarzelle der Kupferoxide kann durch eine Analyse der UV-Vis-Spektren beantwortet werden. Im UV-Vis-Spektrum von Cu.SH.MCM **80** tritt eine breite Bande bei 780nm auf. Diese Bande lässt sich Kupferionen zuordnen, die über zwei Siloxanbrücken an den mesoporösen Festkörper gebunden sind<sup>42</sup>.

Abb. 12.42 UV-Vis-Spektren von Cu.SH.MCM **80** calciniert bei 550°C (liniert) und 850°C (gestrichelt)

Um dennoch Kupferoxid-Nanopartikel aus der Imprägnierung gewinnen zu können, wurde die Probe ein zweites Mal bei höherer Temperatur calciniert (850°C/3h). Nach

diesem Calciniertungsschritt trat statt einer Bande bei 780nm eine breite unspezifische Absorption im Bereich von 300nm bis 800nm auf. Derartig breite Absorptionen weisen auf die Entstehung von Kupferoxiden hin. Da Kupfer(II)-oxid unter den hohen Temperaturen von 850°C nicht stabil ist und in Kupfer(I)-oxid zerfällt, liegt vermutlich  $\text{Cu}_2\text{O}$  in den Poren der mesoporösen Matrix vor<sup>43</sup>. Der Zerfall der Cu-Silica-Strukturen und die Umwandlung in Kupfer-(I)-oxid in den Poren von MCM läuft vermutlich bei 704°C mit erhöhter Geschwindigkeit ab, wie man den Daten der TGA/DSC-Messung entnehmen kann.

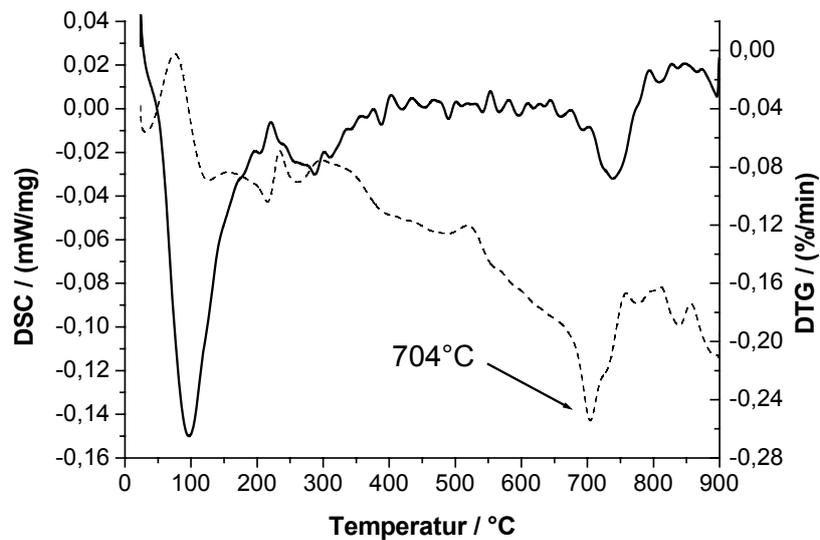


Abb. 12.43 TGA-/DSC-Messung der Verbindung Cu.SH.MCM 80 (DSC-Messung gestrichelt)

Diese späte Umwandlung zum Kupferoxid liegt möglicherweise daran, dass erst durch Kondensation von Oberflächensilanolen Wasserdampf gebildet werden muss, der an anderer Stelle dann die Si-O-Cu-Bindungen hydrolysiert. Ein stichhaltiger Beweis für den Umwandlungsprozess lässt sich aus den gegebenen Daten aber nicht ableiten.

### 12.3.10 Synthese von Molybdänoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Bei der Imprägnierung mit Ammoniummolybdat konnte der Gehalt an Molybdän in der organisch modifizierten Probe SH.MCM 46 im Vergleich zum imprägnierten MCM-41 2 ebenfalls gesteigert werden. Der Metallanteil in Mo.MCM beträgt 0.19 Gewichtsprozent, in Mo.SH.MCM 81 beträgt der Metallanteil 1.24 Gewichtsprozent. Die Struktur der vorliegenden Spezies konnte nicht anhand von Röntgendaten bestimmt werden, da kein Reflex indiziert werden konnte. Dies könnte zum einen

daran liegen, dass kein kristallines Molybdänoxid in den Poren entstand, zum anderen wäre die Elementarzelle des orthorombischen  $\text{MoO}_3$  mit den Gitterkonstanten  $a=3.96\text{\AA}$ ,  $b=13.86\text{\AA}$  und  $c=3.69\text{\AA}$  zu groß, um im Pulverdiffraktogramm deutliche Reflexe zu zeigen<sup>44</sup>. Eine Antwort auf diese Frage bietet die Stickstoffsorption. Die calcinierte Probe Mo.SH.MCM **81** unterscheidet sich bezüglich spezifischer Oberfläche und Porenvolumen deutlich vom Ausgangsmaterial (vgl. Abb. 12.44 und Tab.12.2).

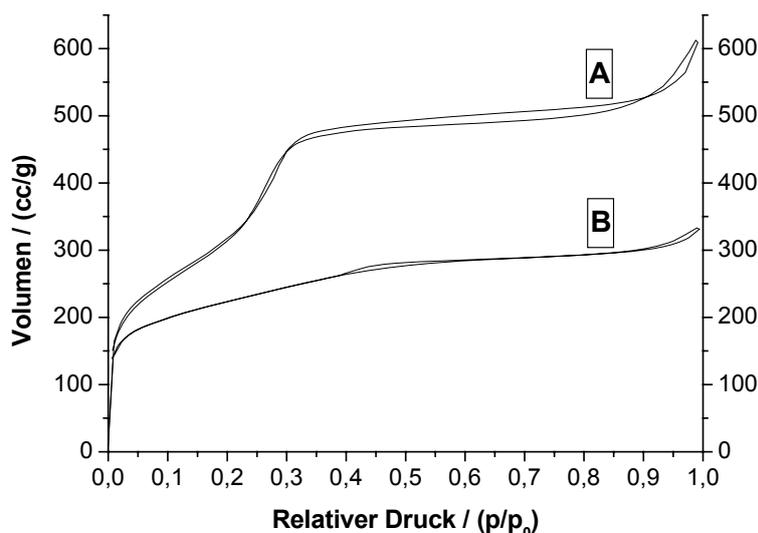


Abb. 12.44 Isothermen der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Mo.SH.MCM **81** (B)

Tab. 12.2 Sorptionsdaten der Verbindungen MCM-41 **2** und Mo.SH.MCM **81**

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <b>2</b>	1230	2.37	0.91
Mo.SH.MCM <b>81</b>	374	1.47	0.25

Die Porenradienverteilung verschob sich zu kleineren Radien und verbreiterte sich. Dies ist vermutlich zumindest teilweise auf die Bildung von Molybdät-(VI)-spezies zurückzuführen, die über Oberflächensilanole an die poröse Matrix gebunden sind. Diese vermutlich nicht gleichmäßige Beschichtung der Poren sorgt so für die oben erwähnten Abnahmen in Porenradius, Oberfläche und Porenvolumen. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass ein Gewichtsanteil von nur 1.24 Prozent Molybdän nicht für eine derart starke Abnahme im Porenvolumen verantwortlich sein kann. Geht man in einer Näherung davon aus, dass in den Poren  $\text{MoO}_3$  vorliegt, so entsprechen

18.6 mg MoO<sub>3</sub> (berechnet aus dem Gewichtsanteil Mo in der Matrix) bei einer Dichte von MoO<sub>3</sub> von  $d = 1.344 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ <sup>45</sup> einem Volumen von nur 0.02 cm<sup>3</sup>. Daher ist es naheliegend, dass ein Teil der mesoporösen Struktur während der Imprägnierung und der nachfolgenden Calcinierung zerstört wurde und dies den hohen Verlust an Probenvolumen erklärt. Dass kein MoO<sub>3</sub> entstand, erkennt man sowohl am Fehlen sämtlicher typischer Ramanbanden<sup>46</sup> als auch an der verschobenen Absorptionskante im UV-Vis-Spektrum<sup>47</sup>. Für Molybdäntrioxid würde man einen Anstieg der Absorption bei 296nm (2.72eV) erwarten. Dies tritt bei der Verbindung Mo.SH.MCM **81** nicht auf. Die Absorption beginnt bei 434nm und setzt sich zu kleineren Wellenlängen fort. DSC-Daten lassen darauf schließen, dass die Si-O-Mo-Bindungen der vermutlich vorherrschenden Mo-Si-Oberflächenspezies durch Wasserdampf bei 767°C hydrolysiert werden, da in diesem Bereich ein intensiver exothermer Peak auftritt. Dieser Peak könnte jedoch auch von einer Oxidation der Molybdänspezies herrühren. Dieser Punkt kann mit den zur Verfügung stehenden Messdaten nicht geklärt werden.

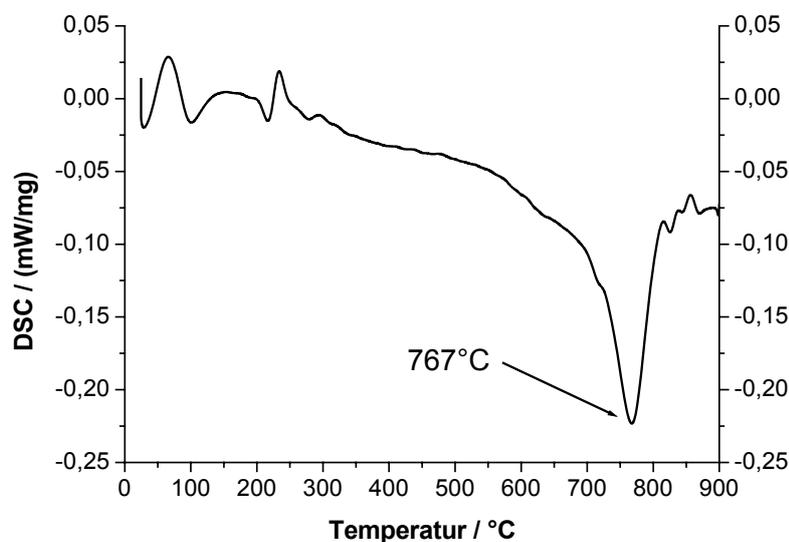


Abb. 12.45 DSC-Messung der Verbindung Mo.SH.MCM **81**

### 12.3.11 Synthese von Zinndioxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

MCM-41 **2** weist gegenüber Sn<sup>2+</sup>-Ionen eine hohe Affinität auf. Bei der Imprägnierung konnte für Sn.MCM ein Metallgehalt von 2.47 Gewichtsprozent erreicht werden. Die organische Modifizierung in Sn.SH.MCM **82** führte zu einer weiteren Steigerung des Metallgehalts auf 15.63 Gewichtsprozent. Die stabile Modifikation der Zinnoxide ist Zinndioxid (SnO<sub>2</sub>). Diese Phase lies sich jedoch im Pulverdiffraktogramm nicht

nachweisen. Wie man in Abb. 12.46 erkennen kann, lässt sich kein Reflex indizieren. Auch eine Hochtemperaturbehandlung bei 850°C führte nicht dazu, dass sich ein Reflex indizieren ließ.

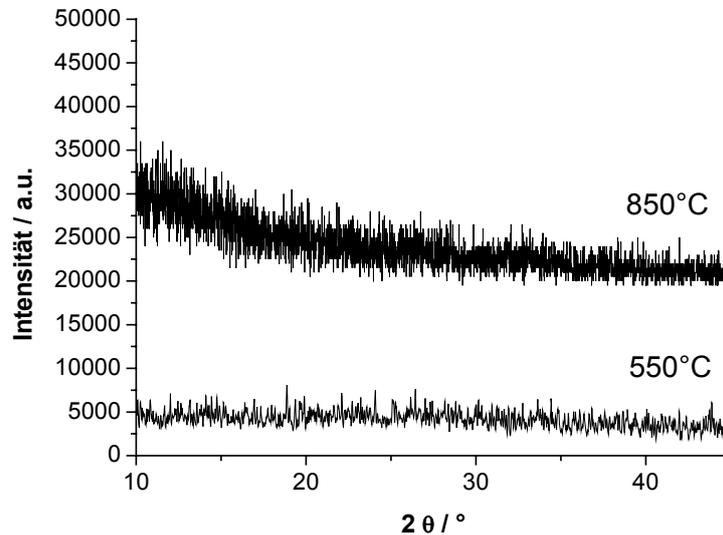
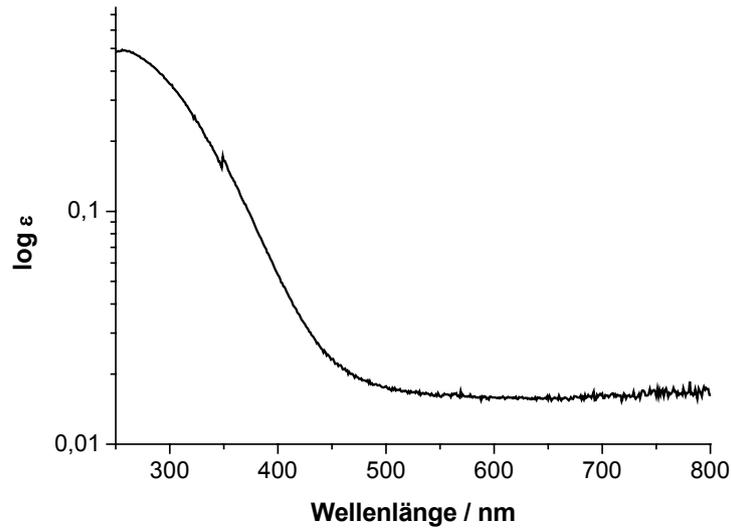
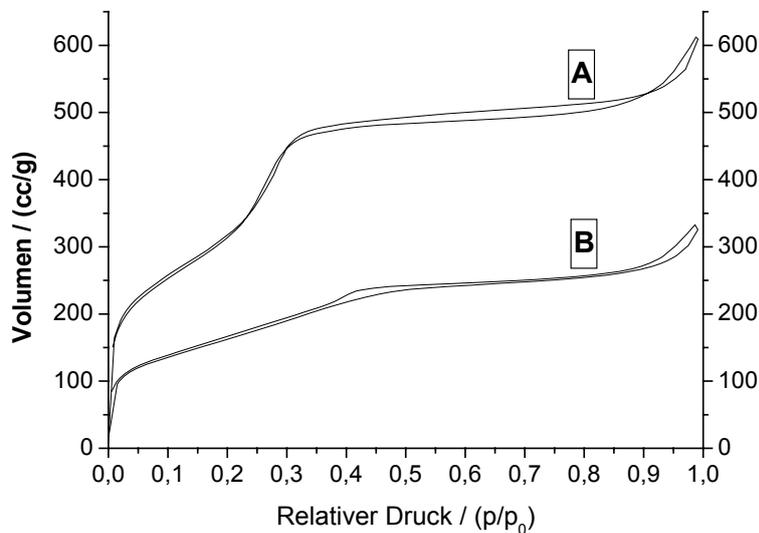


Abb. 12.46 Pulverdiffraktogramme der Verbindung Sn.SH.MCM **82** calciniert bei 550°C und 850°C

Dies liegt vermutlich an der Elementarzelle von in der Rutil-Struktur kristallisierendem Zinnstein, die mit den Gitterkonstanten  $a=4.734\text{\AA}$  und  $c=3.185\text{\AA}$  angegeben wird<sup>48</sup>. Auf diese Weise können in den zwei Nanometer großen Poren nur Kristallite mit jeweils maximal sechs Elementarzellen vorliegen. Dies ist nicht genug, um einen klaren Reflex im Pulverdiffraktogramm zu liefern. Dass es sich bei den Kristalliten um eine  $\text{Sn}^{2+}$ -Spezies handelt, konnte mittels UV-Vis-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Sn-(II)-Verbindungen weisen zwei Banden um 236nm und 323nm auf<sup>49</sup>. Derartige Banden konnten im UV-Vis-Spektrum nicht beobachtet werden. Im Vergleich zu handelsüblichen mikrokristallinem Material besitzt das nanokristalline  $\text{SnO}_2$  eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionskante<sup>50</sup>. Dies ist gleichbedeutend mit der Verbeitung der Bandlücke in dem Halbleiter  $\text{SnO}_2$ . Folglich kann man von dem Vorliegen von  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln ausgehen.

Abb. 12.47 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Sn.SH.MCM 82

Dass diese Partikel auch in den Poren vorlagen, ließ sich anhand von Stickstoff-Sorptionsdaten belegen. Eine Abnahme in der spezifischen Oberfläche und im Porenvolumen ließen vermuten, dass die Poren mit Nanopartikeln gefüllt sind.

Abb. 12.48 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Sn.SH.MCM 82 (B)Tab. 12.3 Sorptionsdaten der Verbindung Sn.SH.MCM 82

Bezeichnung	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <u>2</u>	1230	2.37	0.91
Sn.HS.MCM <u>82</u>	147	1.74	0.12

Dass die Füllung nicht absolut gleichmäßig ist, kann man aus den Daten der Porenradienverteilung schließen. Die starke Verbreiterung der Porenradienverteilung ist wohl auf eine ungleichmäßige Füllung der Poren zurückzuführen.

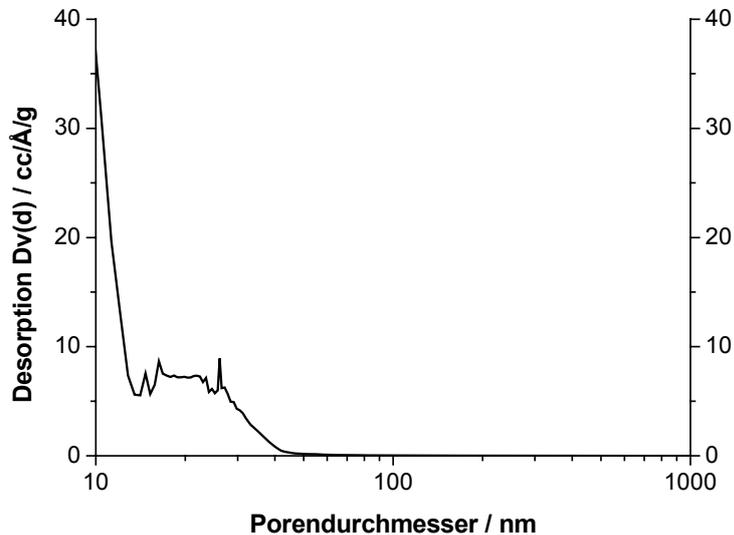


Abb. 12.49 Porendurchmesser der Verbindung Sn.SH.MCM **82** nach BJH

Betrachtet man jedoch die Pulverdiffraktogramme von Sn.SH.MCM **82** und MCM-41 **2**, so erkennt man eine drastische Abnahme der Intensität des (100)-Reflexes in dem metallhaltigen Material im Vergleich zu MCM-41 **2**. Dies könnte zum einen darauf zurückzuführen sein, dass sich die Elektronendichte des Füllmaterials und der Silicamatrix sehr ähnlich sind<sup>51</sup>, zum anderen darauf, dass ein Teil der Matrix durch die Synthese zerstört wurde. Da die Übereinstimmung der Elektronendichte für Zinnoxid und Siliziumoxid nicht zutrifft, ist wohl ein Teil der Silicastruktur zerstört worden.

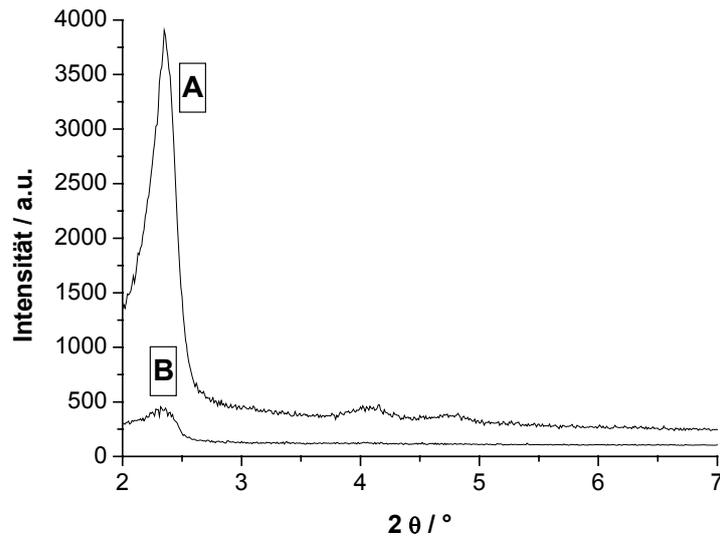


Abb. 12.50 Pulverdiffraktogramm der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Sn.SH.MCM 82 (B)

### 12.3.12 Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Die Imprägnierung von SH.MCM 46 mit einer  $Zn^{2+}$ -Salzlösung führte im Vergleich zur Imprägnierung von MCM-41 2 zu einer Steigerung des Metallgehaltes um Faktor 234. Der Metallgehalt für Zn.MCM lag bei 0.05 Gewichtsprozent, für das modifizierte Zn.SH.MCM 83 bei 11.73 Gewichtsprozent. Trotz des hohen Metallgehalts konnte keine Strukturlösung durch Pulverdiffraktometrie erreicht werden, da kein Reflex indiziert werden konnte. Auch eine Erhöhung der Calciniertemperatur von 550°C auf 850°C führte nicht zu indizierbaren Reflexen.

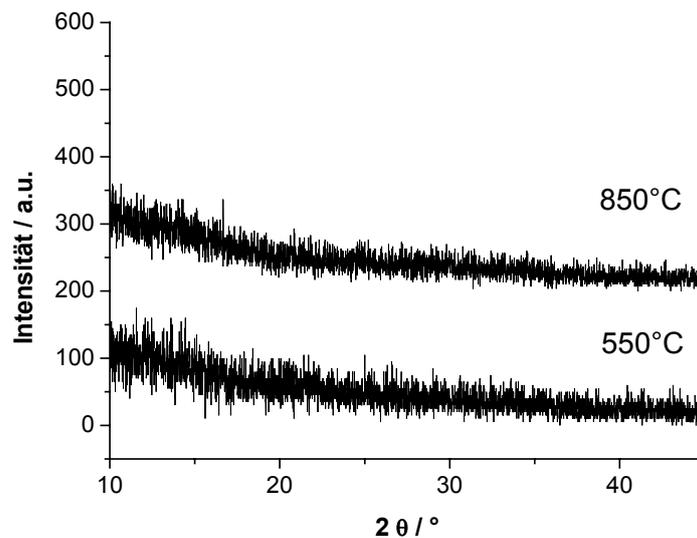


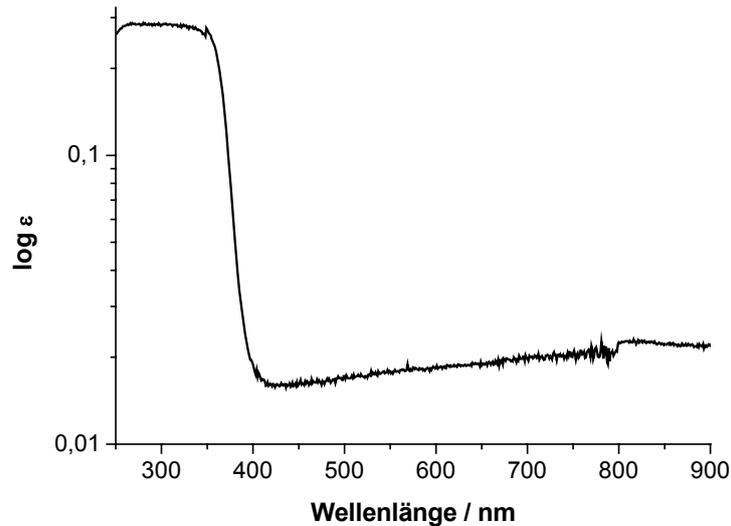
Abb. 12.51 Pulverdiffraktogramme der Verbindung Zn.SH.MCM 83 calciniert bei 550°C und 850°C

Dies liegt vermutlich an der Größe der Elementarzelle von Zinkoxid. Da nur maximal sechs Elementarzellen in eine Pore der Matrix von Zn.SH.MCM passen, erscheint im Pulverdiffraktogramm kein Reflex<sup>52</sup>. Dass Partikel in den Poren vorhanden sind, zeigt sich anhand der Stickstoffsorptionsdaten. Die spezifische Oberfläche ist auf  $196.96\text{m}^2\text{g}^{-1}$  reduziert und das Porenvolumen auf  $0.17\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  gesunken. Die Porenradienverteilung nach BJH ist im Bereich von einem bis drei Nanometern breit verteilt, was möglicherweise auf eine unterschiedliche Beladung der Poren mit verschiedenen großen Kristalliten zurückgeführt werden kann. Andererseits sind die Reduktionen in Porenvolumen und Oberfläche, wie bereits bei Ag.SH.MCM **76** oder Sn.SH.MCM **82** beobachtet, möglicherweise auf eine partielle Zerstörung der Struktur zurückzuführen.

Tab. 12.4 Sorptionsdaten der Verbindung Zn.SH.MCM **83**

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <b>2</b>	1230	2.37	0.91
Zn.SH.MCM <b>83</b>	197	1-2	0.17

Das es sich bei diesen Partikeln um ZnO handelt, ergibt sich aus der Auswertung der UV-Vis-Daten. Die Absorptionskante des Oxides liegt bei 348nm. Das ist in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten für ZnO-Nanopartikel (350nm)<sup>53</sup>. Der Wert für mikrokristallines ZnO beträgt 375nm. Die Verschiebung um 25nm wird im Allgemeinen mit quantenmechanischen Effekten erklärt. Die Bestimmung der Absorptionskante erfolgte durch eine graphische Auswertung. Dazu wird der Wert von  $\alpha(h\nu)^2$  gegen  $h\nu$  aufgetragen.  $\nu$  bezeichnet die Anregungswellenlänge und  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten. Die lineare Interpolation auf die x-Achse liefert den Wert für die Absorptionskante<sup>54</sup>.

Abb. 12.52 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Zn.SH.MCM 83

### 12.3.13 Synthese von Indiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Die Imprägnierung von SH.MCM 46 mit einer wässrigen Lösung von Indiumnitrat führte zu einem Metallgehalt von 1.79 Gewichtsprozent für In.SH.MCM 84. Im Vergleich hierzu konnte bei der Imprägnierung von MCM-41 2 nur ein Metallgehalt von 0.28 Gewichtsprozent für In.SH.MCM 84 erreicht werden. Das nach dem Calcinierungsschritt entstandene Indiumoxid ließ sich nicht mittels Pulverdiffraktometrie indizieren, da keine Reflexe erkennbar waren. Da dies auch nicht mit einer Temperaturbehandlung bei 850°C erreicht werden konnte, muss man davon ausgehen, dass die Indiumoxidphase ausschließlich in den Poren von In.SH.MCM 84 vorliegt und aufgrund ihrer geringen Kristallitgröße keine Reflexe zeigt.

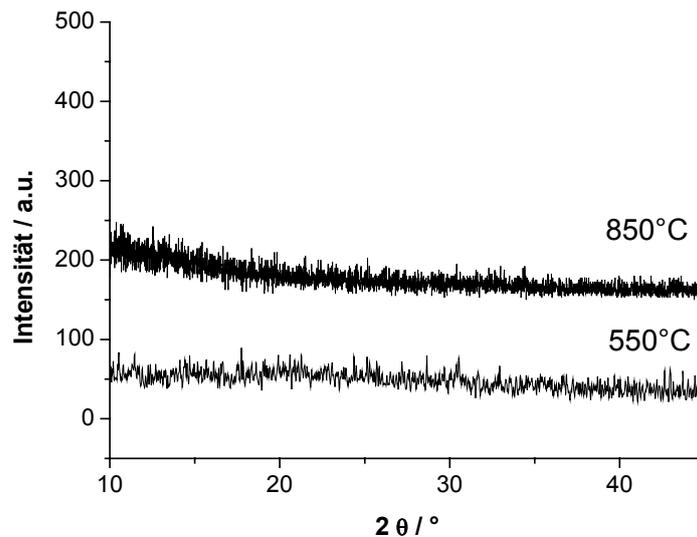


Abb. 12.53 Pulverdiffraktogramme der Verbindung In.SH.MCM **84** calciniert bei 550°C und 850°C

Dass Partikel in den Poren von In.SH.MCM **84** vorliegen, lässt sich durch die Analyse der Stickstoffsorptionsdaten zeigen. Die spezifische Oberfläche ist im Vergleich zu MCM-41 **2** von  $1230\text{m}^2\text{g}^{-1}$  auf  $527\text{m}^2\text{g}^{-1}$  reduziert, einhergehend mit einer Abnahme des Porenvolumens von  $0.91\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  auf  $0.35\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Die Verringerung des Volumens kann aber bei dem vorliegenden Indiumgehalt nicht alleine durch die Indiumoxid-Spezies in den Poren verursacht worden sein. Verwendet man zur Berechnung des Volumenverlustes die Dichte der Verbindung  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $7.18\text{gcm}^{-3}$ ), so ergibt sich für einen Massenanteil von 1.79 Prozent eine Reduzierung des Porenvolumens um maximal  $0.003\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Folglich muss die verbliebene Abnahme von rund  $0.56\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  auf eine partielle Zerstörung der mesoporösen Struktur zurückzuführen sein. Der Porendurchmesser beträgt bei einer breiten Verteilung nur noch 1.92 Nanometer (2.37nm für MCM-41 **2**).

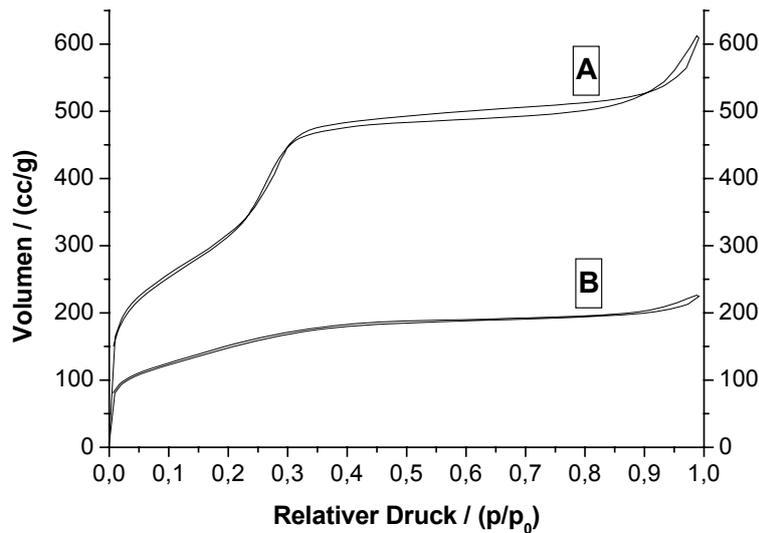


Abb. 12.54 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und In.SH.MCM 84 (B)

Dass die Verluste an Oberfläche wohl auf eine partielle Zerstörung der Wirtsmatrix zurückzuführen sind, lässt sich sowohl an der Abflachung der Hysterese in den Sorptionsdaten von In.SH.MCM 84 als auch in der Abnahme des (100)-Reflexes im Pulverdiffraktogramm von In.SH.MCM 84 erkennen.

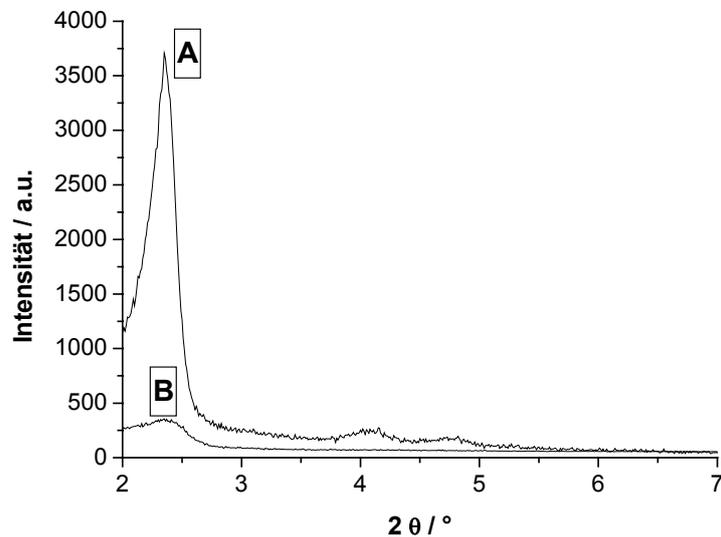


Abb. 12.55 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 2 (A) und In.SH.MCM 84 (B)

Welcher Art diese Partikel sind, zeigt sich aus den Daten der Ramanspektroskopie und der UV-Vis-Spektroskopie. Die vier indizierten Peaks im Ramanspektrum bei  $288\text{cm}^{-1}$ ,  $390\text{cm}^{-1}$ ,  $496\text{cm}^{-1}$  und  $623\text{cm}^{-1}$  lassen sich der Verbindung  $\text{In}_2\text{O}_3$  zuordnen<sup>55</sup>. Die Autoren der zitierten Literatur beobachteten in ihrer Arbeit eine

Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenlängen (306, 366, 495, 630 $\text{cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Standard- $\text{In}_2\text{O}_3$  (308, 365, 504, 637 $\text{cm}^{-1}$ )<sup>56</sup>. Sie führen dies auf die geringe Partikelgröße von circa 40 Nanometern zurück. Möglicherweise verursachen die in dieser Arbeit vorliegenden wesentlich kleineren Partikel eine stärkere Verschiebung der Banden. Die Struktur kristallisiert in der Raumgruppe  $Ia3$  ( $T^7_h$ ) und verfügt über die ramanaktiven Moden  $^4A_g$ ,  $^4E_g$ ,  $^{14}T_g$  und  $^{16}T_u$ .

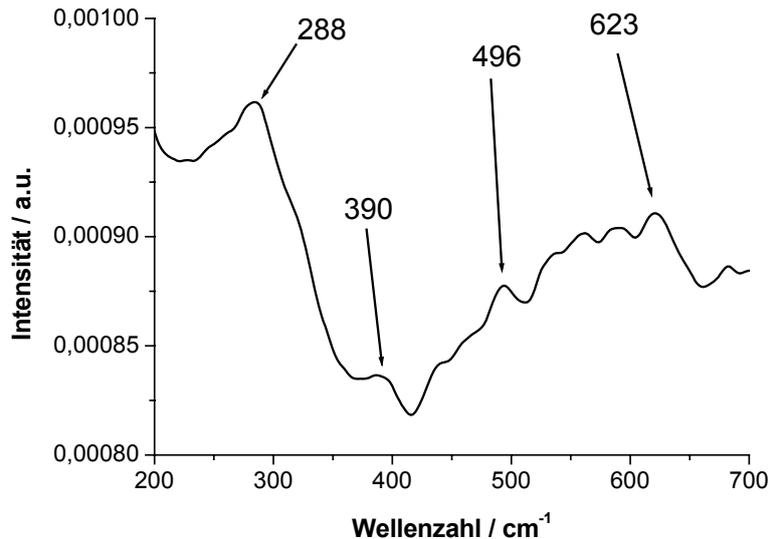
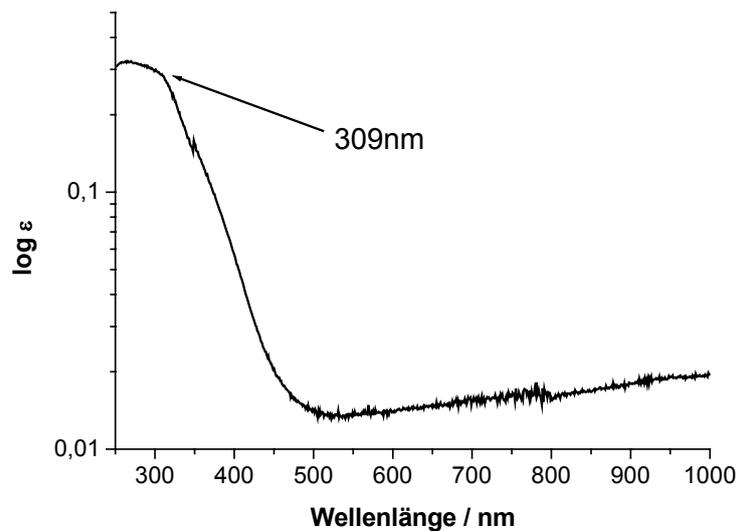


Abb. 12.56 Ramanspektrum der Verbindung In.SH.MCM **84**

Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Daten der UV-Vis-Spektroskopie. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu einer Wellenlänge von 309nm ist typisch für den „quantum-size-effect“<sup>57</sup>. Die hypsochrome Verschiebung dieser Absorption beträgt für die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Partikel in der Matrix relativ zur Absorption des mikrokristallinen Diindiumtrioxids bei 338nm rund 30 Nanometer<sup>58</sup>.

Abb. 12.57 UV-Vis-Spektrum von In.SH.MCM 84

#### 12.3.14 Synthese von Bleioxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Die mesoporöse Wirtsstruktur zeigte bei der Imprägnierung mit einer wässrigen Bleiacetat-Lösung eine starke Affinität zu den Blei-(II)-Ionen. Die nicht modifizierte Probe Pb.MCM wies einen Metallgehalt von 8,26 Gewichtsprozent auf. Dieser konnte durch die Modifizierung in Pb.SH.MCM 85 auf 15,31 Gewichtsprozent gesteigert werden. Trotz des hohen Gewichtsanteils des Metalls konnte die vermutlich oxidische Phase mittels Pulverdiffraktometrie nicht identifiziert werden. Die einzig mögliche oxidische Phase, die unter den Reaktionsbedingungen für gewöhnlich entstehen kann, ist tetragonales  $\alpha$ -PbO.  $\text{PbO}_2$  würde sich beim Erwärmen zu PbO zersetzen und Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) zerfällt bei  $550^\circ\text{C}$  zu PbO und Sauerstoff<sup>17</sup>. Die Elementarzelle der tetragonalen Form von PbO ist mit den Gitterkonstanten  $a=3,965\text{\AA}$  und  $c=4,996\text{\AA}$  jedoch so groß, dass maximal fünf Elementarzellen in eine Pore von MCM-41 passen<sup>59</sup>. Die Intensität eines Röntgenreflexes von nur fünf Elementarzellen ist aber normalerweise zu gering, um indiziert werden zu können.

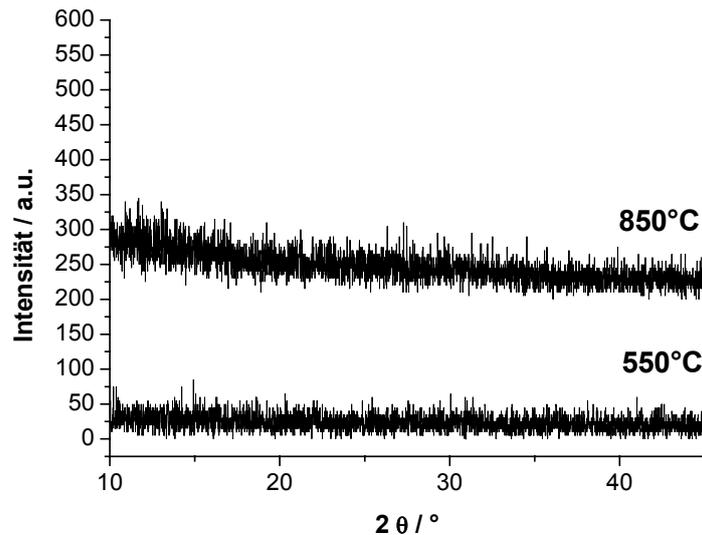


Abb. 12.58 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Pb.SH.MCM 85 calciniert bei 550°C und 850°C

Dass es sich bei der entstandenen Phase tatsächlich um PbO handelt, sollte sich durch die Aufnahme eines Ramanspektrums beweisen lassen. PbO zählt zur Raumgruppe  $D_{3h}^{11}$  und sollte vier Ramanaktive Moden aufweisen<sup>60</sup>. Im Ramanspektrum erkennt man jedoch nur einen unspezifischen breiten Buckel mit einem Maximum bei  $716\text{cm}^{-1}$ . Dieser Effekt entsteht vermutlich durch lokale Überhitzung der PbO-Partikel in der Probe. Bei einer Laserintensität von 250mW und einem kreisrunden Focus von zwei Millimetern berechnet sich die auf die Probe auftreffende Energie zu rund  $2\text{W}/\text{cm}^2$ .

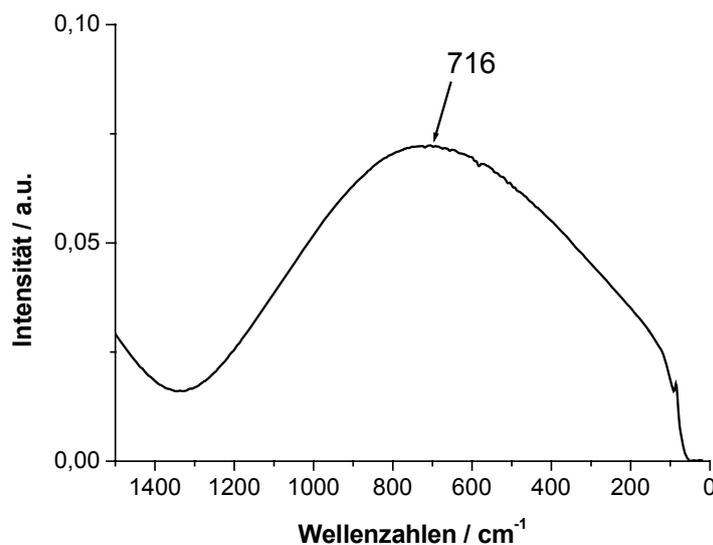


Abb. 12.59 Ramanspektrum der Verbindung Pb.SH.MCM 85

Der Überhitzungseffekt konnte durch ein Absenken der Laserausgangsleistung auf 5mW zwar reduziert werden, aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Ein Hinweis auf die Anwesenheit von Partikeln in den Poren liefert die Stickstoff-Sorptionsanalyse. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sind drastisch reduziert. Die spezifische Oberfläche von  $13.6\text{m}^2\text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen von  $0.031\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  sind wohl ausschließlich der externen Silicaoberfläche und dem interstitiellen Volumen zuzuschreiben. Man erkennt in Abb. 12.60, dass im Falle von Pb.SH.MCM **85** keine für mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV Isotherme mehr vorliegt. Dies ist vermutlich auf eine Zerstörung der Wirtsmatrix im Reaktionsverlauf zurückzuführen. Bestätigt wird diese Annahme durch die fehlenden Reflexe im Pulverdiffraktogramm, die Materialien der MCM-Familie normalerweise charakterisieren (vgl. Abb. 12.61).

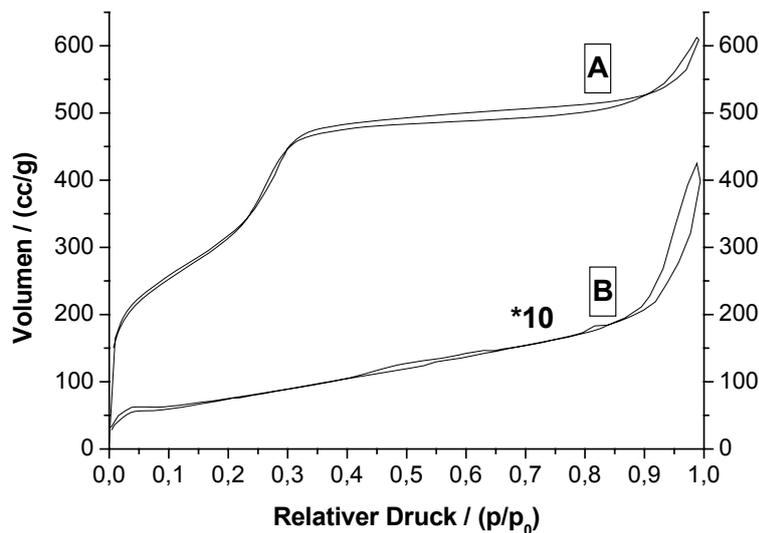


Abb. 12.60 Isothermen der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Pb.SH.MCM **85** (B)

Tab. 12.5 Sorptionsdaten der Verbindung Pb.SH.MCM **85**

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <b>2</b>	1230	2.37	0.91
Pb.SH.MCM <b>85</b>	13.6	-	0.031

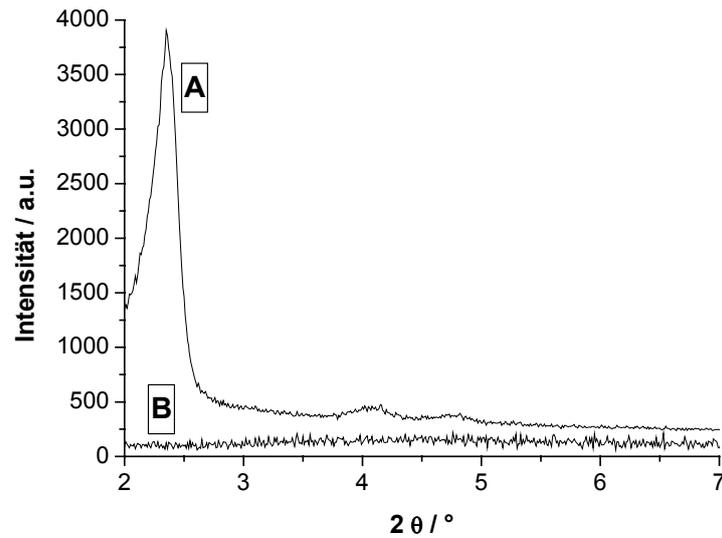


Abb. 12.61 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Pb.SH.MCM 85 (B)

Dies deckt sich mit dem nahezu vollständigen Verschwinden einer Porenradienverteilung ersichtlich aus der im Vergleich zu dem Wirtsmaterial stark vergrößerten Hysterese bei Werten über  $0.85p_0$ . Um die Partikel in den Poren zu charakterisieren wurden DSC- und UV-Vis-Messungen herangezogen. In der DSC-Messung erkennt man einen starken endothermen Peak bei  $836^\circ\text{C}$ . Dieser Peak liegt  $49^\circ\text{C}$  unter dem Schmelzpunkt für mikrokristallines Bleioxid<sup>17</sup>. Die Verschiebung im Schmelzpunkt kann quantenmechanischen Effekten zugeordnet werden, die häufig bei Nanopartikeln auftreten.

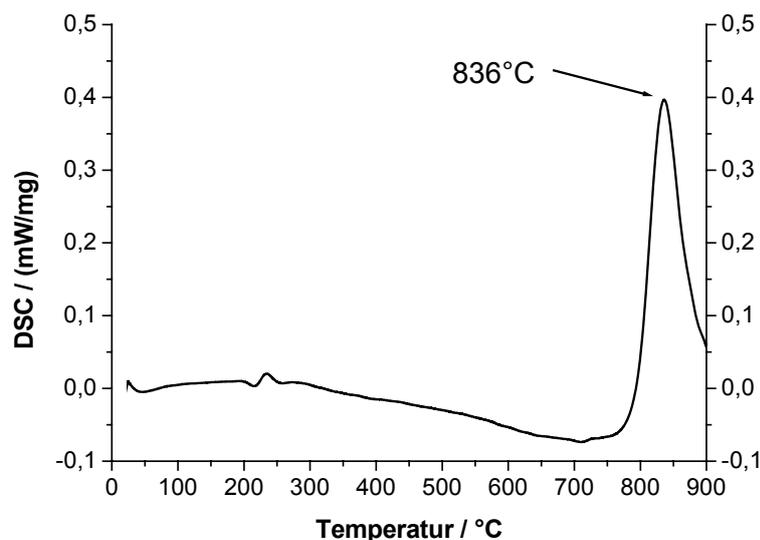


Abb. 12.62 DSC-Messung der Verbindung Pb.SH.MCM 85

Im UV-Vis-Spektrum beginnt die Absorptionsbande für die eingebetteten Nanopartikel bei 351nm. Die Bande für mikrokristallines PbO hingegen beginnt schon bei 477nm<sup>61</sup>. Diese hypsochrome Shift ist gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Bandlücke des Halbleiters von 2.84eV auf 3.96eV. Diese Erscheinung ist typisch für nanokristallines Material.

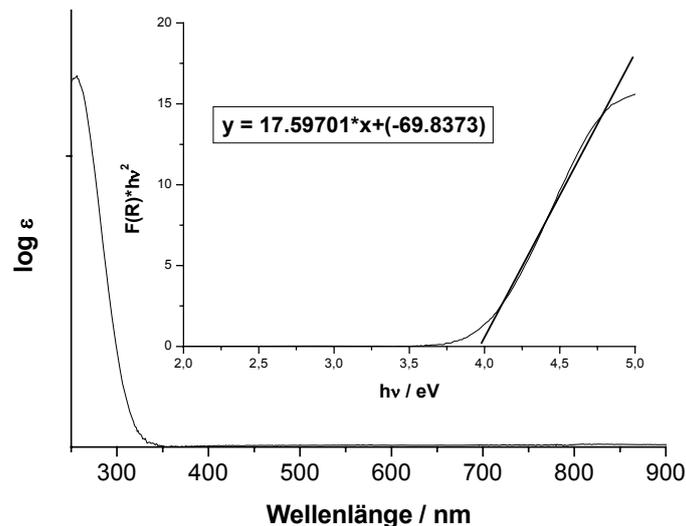
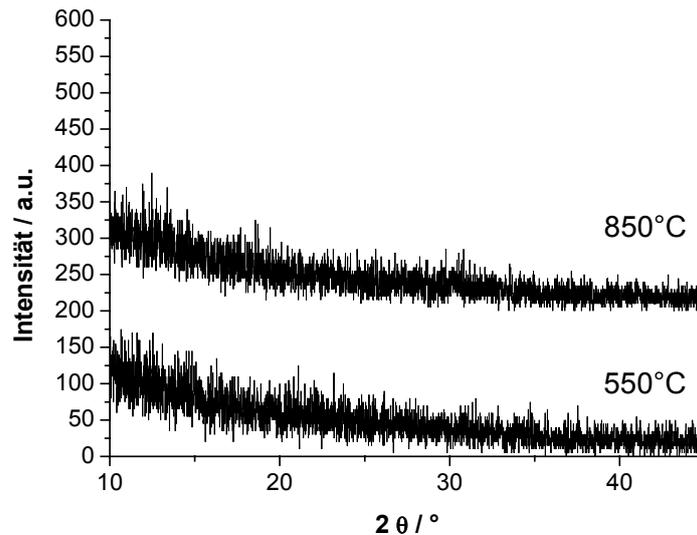


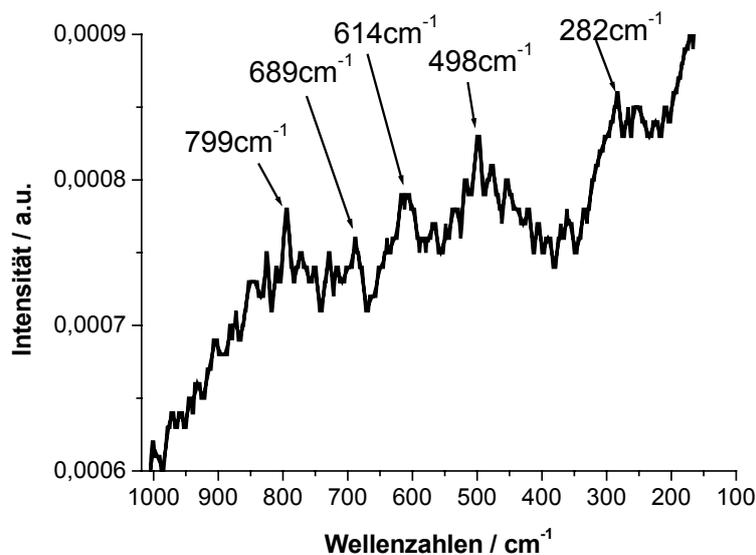
Abb. 12.63 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Pb.SH.MCM **85** (Insert: Graphische Bestimmung der Bandlücke durch Auftragung von  $F(R)(h\nu)^2$  gegen  $h\nu$ )

### 12.3.15 Synthese von Bismutoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Bei der Imprägnierung von MCM-41 mit einer salzsauren Lösung von  $\text{BiONO}_3$  konnte ein Metallgehalt von 0.07 Gewichtsprozent für Bi.MCM erreicht werden. Die Modifizierung der Probe SH.MCM **46** führte dazu, dass der Metallgehalt auf 2.76 Gewichtsprozent für Bi.SH.MCM **86** gesteigert werden konnte. Die nach Calcinierung bei 550°C erhaltene Phase konnte nicht mittels Pulverdiffraktometrie identifiziert werden. Auch eine Erhöhung der Calcinierungstemperatur führte nicht zu einer indizierbaren Phase.

Abb. 12.64 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Bi.SH.MCM 86

Die Identifizierung einer Bismutoxid-Verbindung gelang jedoch durch Ramanspektroskopie.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gehört der Raumgruppe  $C_{2h}$  an und besitzt daher theoretisch 30 ramanaktive Moden<sup>62</sup>. Im gemessenen Spektrum können die Banden bei  $614\text{cm}^{-1}$  Bi-O-Schwingungen in  $[\text{BiO}_6]$ -Oktaedern zugeordnet werden. Die Bande bei  $498\text{cm}^{-1}$  beruht auf einer Atmungsschwingung eines  $[\text{BiO}_6]$ -Oktaeders. Die Bande bei  $282\text{cm}^{-1}$  schließlich wird durch eine Deformationsschwingung des Bismut-Sauerstoff-Oktaeders verursacht<sup>62</sup>. Die Banden bei  $799\text{cm}^{-1}$  und  $689\text{cm}^{-1}$  können anhand von Literaturdaten nicht zugeordnet werden.

Abb. 12.65 Ramanspektrum der Verbindung Bi.SH.MCM 86

Bei der Auswertung des UV-Vis-Spektrums von Bi.SH.MCM **86** zeigt sich eine drastische Verschiebung der Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Die mikrokristalline Form besitzt eine breite Bande mit einem Maximum bei 380nm und eine Bandlücke von  $3.05\text{eV}^{63}$ . Die Nanopartikel in den Poren von MCM hingegen weisen eine Bandlücke von  $3.21\text{eV}$  auf. Das entspricht einer Verschiebung der Absorptionskante im Vergleich zum mikrokristallinen Material um  $0.16\text{eV}$ . Derartige Verschiebungen wurden auch für andere nanokristalline Materialien wie zum Beispiel Bleioxid in der hier vorliegenden Arbeit beobachtet.

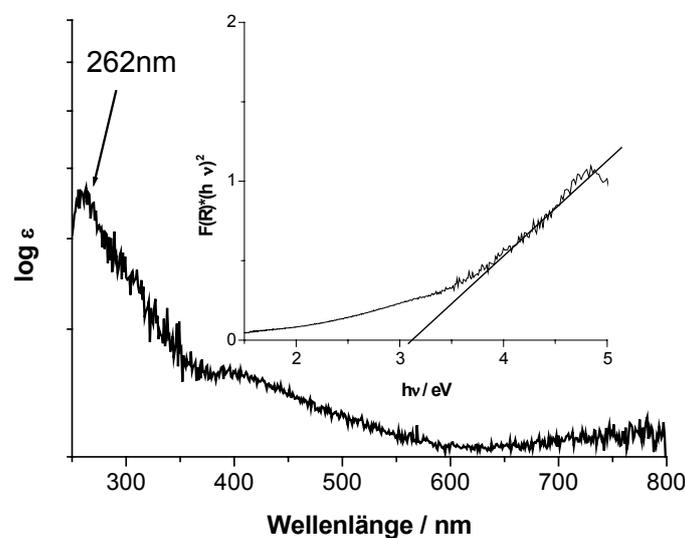
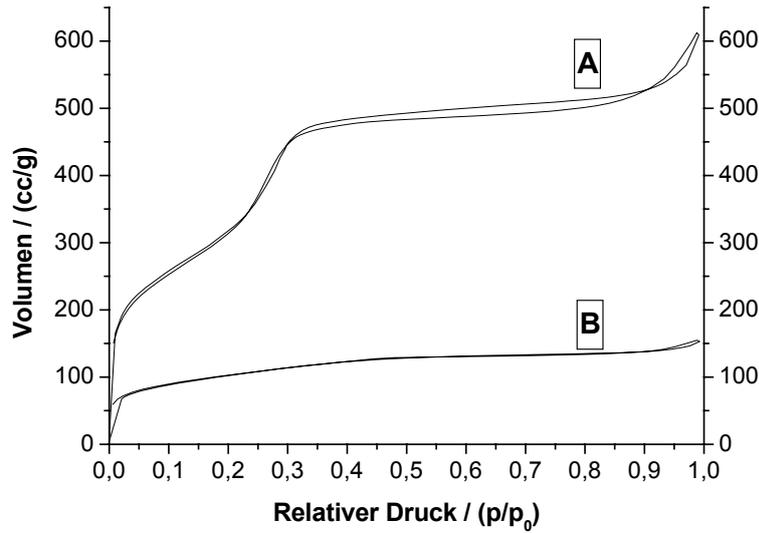
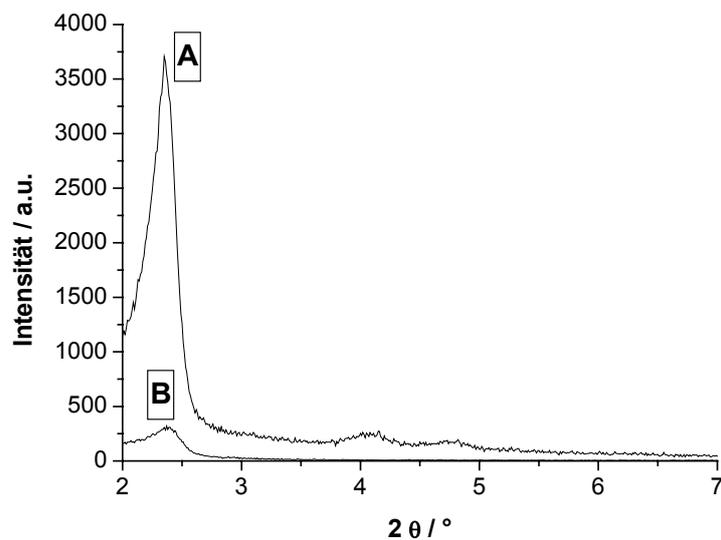


Abb. 12.66 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Bi.SH.MCM **86** (Insert: Graphische Auswertung der Bandlücke durch Auftragung von  $F(R)(h\nu)^2$  gegen  $h\nu$ )

Die Stickstoffsorptionsdaten zeigten, dass sich die Partikel innerhalb der Poren von Bi.SH.MCM **86** befinden. Dies ergibt sich an der im Vergleich zu MCM-41 **2** reduzierten spezifischen Oberfläche von  $355\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , dem reduzierten Porenvolumen und der breiten und flachen Porenradienverteilung. Diese Porenradienverteilung lässt sich wahrscheinlich auf eine ungleichmäßige Füllung und verschiedenes Wachstum der Kristallite in den Poren zurückführen.

Abb. 12.67 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Bi.SH.MCM 86 (B)Tab. 12.6 Sorptionsdaten der Verbindung Bi.SH.MCM 86

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <u>2</u>	1230	2.37	0.91
Bi.SH.MCM <u>86</u>	355	1-2	0.21

Abb. 12.68 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Bi.SH.MCM 86 (B)

An der Abnahme der Hysterese in der Isotherme von Bi.SH.MCM 86 und der Abnahme der Intensität des (100)-Reflexes im Pulverdiffraktogramm von Bi.SH.MCM

**86** lässt sich erkennen, dass die mesoporöse Struktur des Wirtsmaterials zumindest teilweise zerstört wurde.

### 12.3.16 Synthese von Titanoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Die Imprägnierung von SH.MCM **46** mit einer wässrigen Lösung von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  führte im Vergleich zu der Imprägnierung von MCM-41 **2** zu einer Steigerung des Metallgehalts um den Faktor 4.4. Der Metallgehalt des imprägnierten Ti.MCM lag bei 1.45 Gewichtsprozent, der Gehalt der Probe Ti.SH.MCM **87** bei 6.33 Gewichtsprozent. Die Calcinierung bei  $550^\circ\text{C}$  ergab ein Material, dass keinen indizierbaren Reflex im Pulverdiffraktogramm aufwies. Steigert man aber die Temperatur auf  $850^\circ\text{C}$ , so zeigt sich bei  $2\theta = 25.4^\circ$  der 101-Reflex von Anatas<sup>64</sup>. Die Berechnung aus der Halbwertsbreite des 101-Reflexes ergibt eine Partikelgröße von 1.7nm.

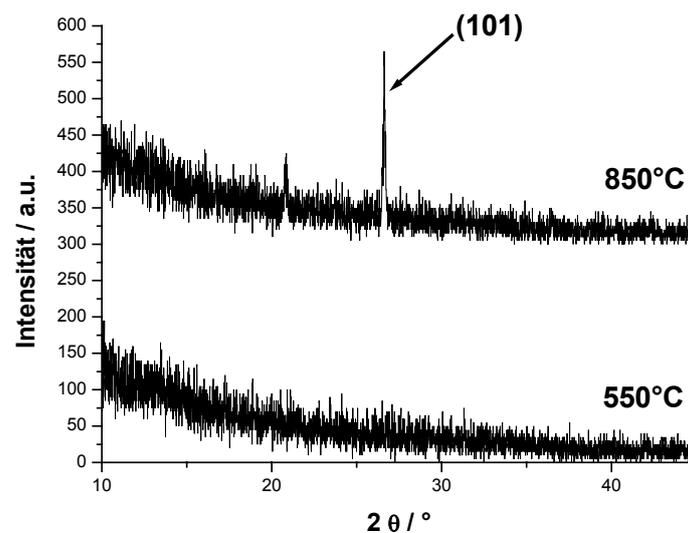


Abb. 12.69 Pulverdiffraktogramme der Verbindung Ti.SH.MCM **87** calciniert bei  $550^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$

Obwohl ein Reflex nicht als ausreichend gesehen werden kann, um eine Phase zu identifizieren, konnte anhand der Ramanspektroskopie bestätigt werden, dass Anatas-Partikel in den Poren von Ti.SH.MCM **87** vorliegen. Die Banden bei  $620\text{cm}^{-1}$ , und um  $500\text{cm}^{-1}$  lassen sich dem Ramanspektrum von Anatas zuordnen<sup>65</sup>.

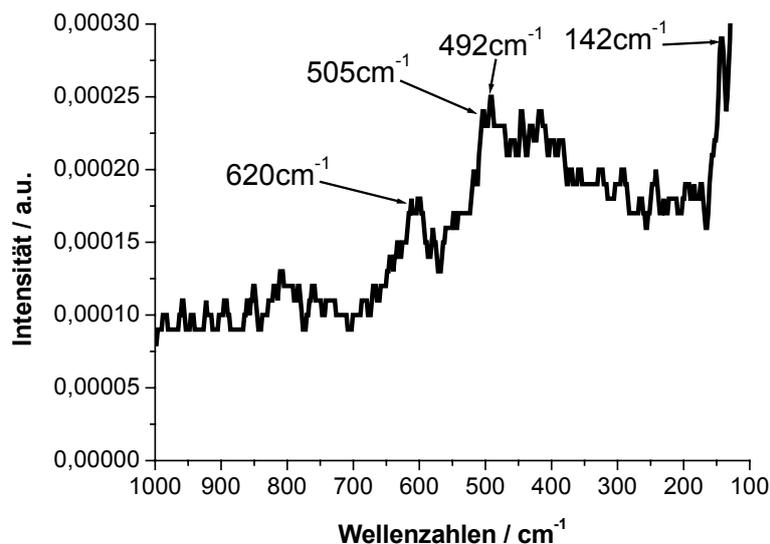


Abb. 12.70 Ramanspektrum der Verbindung Ti.SH.MCM **87**

Die Verschiebung um im Mittel zehn Wellenzahlen hin zu kleineren Wellenzahlen lässt sich möglicherweise Quanteneffekten aufgrund der geringen Partikelgröße zuordnen. Diese Thematik ist jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch Thema wissenschaftlicher Diskussionen<sup>66</sup>. Die Reduktion der spezifischen Oberfläche von  $1220\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (MCM-41 **2**) auf  $252\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (Ti.SH.MCM **87**) und die Reduktion des Porenvolumens um 80% könnten darauf hinweisen, dass die Anatas-Partikel in den Poren der mesoporösen Matrix vorliegen.

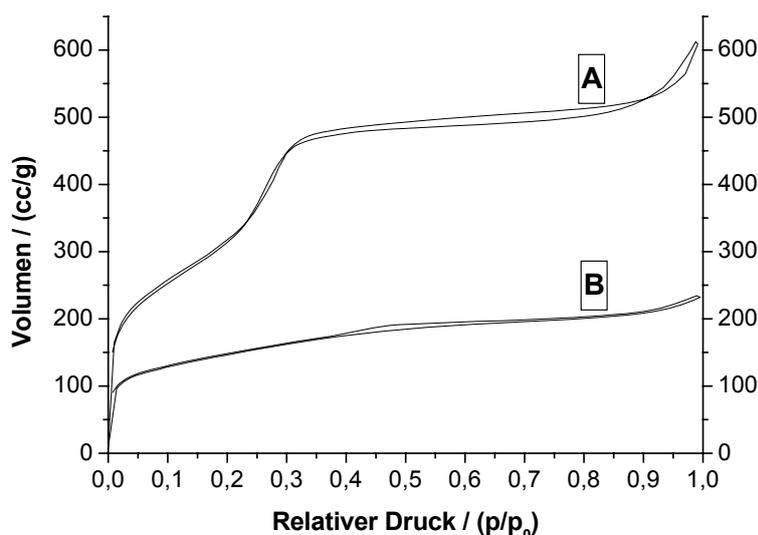
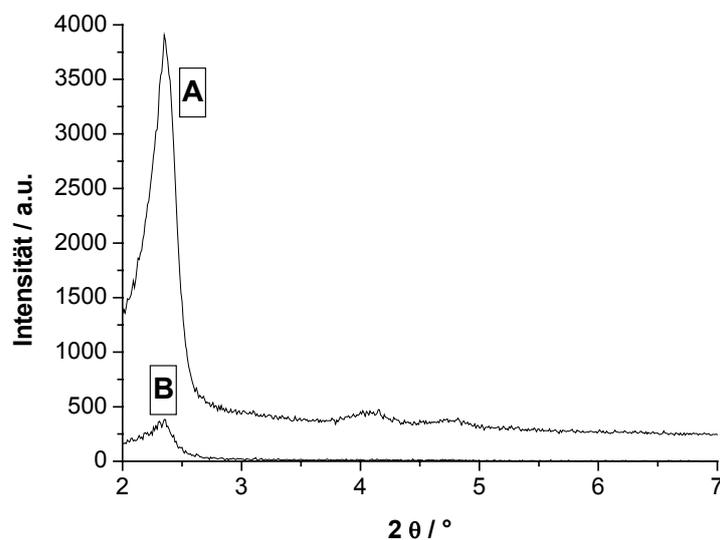


Abb. 12.71 Isothermen der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Ti.SH.MCM **87** (B)

Tab. 12.7 Sorptionsdaten der Verbindung Ti.SH.MCM **87**

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <b>2</b>	1230	2.37	0.91
Ti.SH.MCM <b>87</b>	252	1-2	0.18

Das die Füllung hierbei nicht vollständig homogen ist, erkennt man an der breiten und unspezifischen Porenradienverteilung. Unterschiedliches Wachstum der TiO<sub>2</sub>-Kristallite in den Poren der Matrix sorgen unter anderem durch Pore-Blocking-Effekte für diese Art von Verteilungen. Auch die Abnahme der Intensität des (100)-Reflexes des Materials im Vergleich zur reinen Silicamatrix ist typisch für die Füllung der Poren mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln<sup>67</sup>.

Abb. 12.72 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Ti.SH.MCM **87** (B)

Eine typischen Hinweis auf das Vorliegen von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln erhält man durch die Auswertung der UV-Vis-Spektroskopie. Die Absorption steigt beginnend bei 320nm stark. Hieraus lässt sich die Größe der Bandlücke des Halbleiters bestimmen. Der Wert für die Bandlücke beträgt 3.7eV. Dieser Wert ist um 0.6eV größer als der Wert für mikrokristallines Material (3.1eV) und hiermit typisch für TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel<sup>64</sup>. Eine Übersicht über die Abhängigkeit der Bandlücke von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in mesoporösen Materialien publizierte R. van Grieken<sup>68</sup>. Die Bandlücke liegt in den Materialien bei einer Partikelgröße zwischen 5 und 9 Nanometern bei 3.6 bis 3.8eV. Dies deckt sich mit dem in der vorliegenden Arbeit beobachteten Wert. Die

Partikelgröße ergibt sich aus der Struktur der verwendeten Silicamatrix SBA-15, die über Poren mit bis zu neun Nanometern Durchmesser verfügt. Dass sich die Bandlücke bei Zunahme der Partikelgröße Werten von mikrokristallinem Material nähert, konnte durch M. Gärtner et al. gezeigt werden, die  $\text{TiO}_2$  auf kommerziellem Silica verankerten<sup>69</sup>. Die Bandlücke lag bei einer Partikelgröße von mindestens 20 Nanometern zwischen 3.2 und 3.4eV.

### 12.3.17 Synthese von Manganoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Durch die Modifizierung in SH.MCM **46** konnte eine Metallbeladung von 10.21 Gewichtsprozent Mangan bei Mn.SH.MCM **88** erreicht werden. Dies entspricht gegenüber dem nicht modifizierten Material einer Steigerung um den Faktor 329. Trotz dieses hohen Gewichtsanteils gelang es nicht, die entstandenen Phasen mittels Pulverdiffraktometrie zu identifizieren.

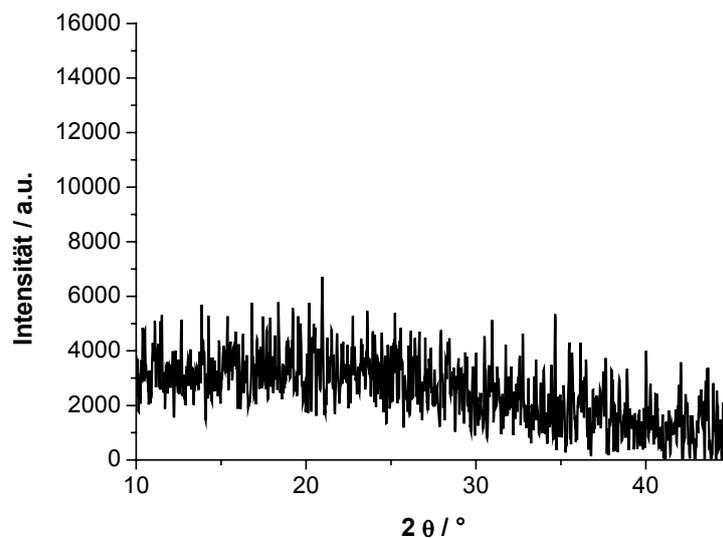


Abb. 12.73 Pulverdiffraktogramm der Verbindung Mn.SH.MCM **88**

Da im Ramanspektrum mehrere Manganoxidphasen identifiziert werden konnten, kann man davon ausgehen, dass  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ -Partikel in den Poren vorliegen und so aufgrund ihrer zu großen Elementarzelle keine Reflexe im Pulverdiffraktogramm zeigen. Im Ramanspektrum sieht man deutlich die intensivste Mode von Hausmannit<sup>70</sup> ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) bei  $654\text{cm}^{-1}$ . Die Moden bei  $620\text{cm}^{-1}$ ,  $581\text{cm}^{-1}$  und  $536\text{cm}^{-1}$  lassen sich dem Spinell  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  zuordnen<sup>71</sup>.

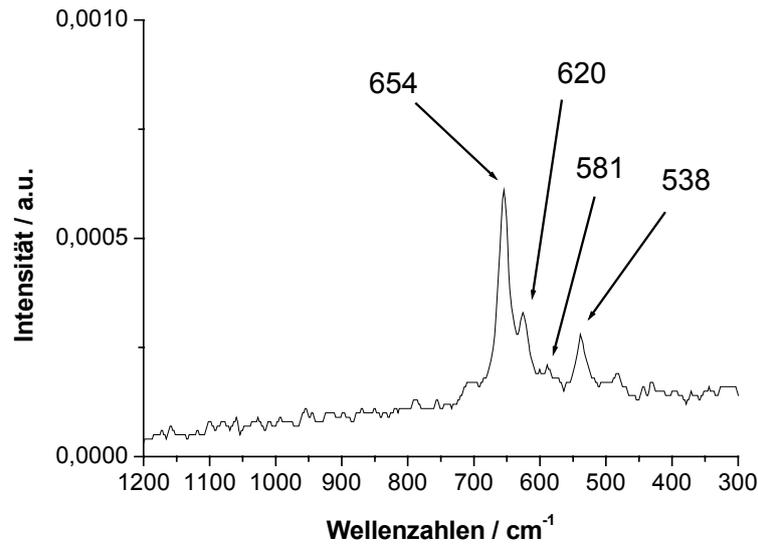


Abb. 12.74 Ramanspektrum der Verbindung Mn.SH.MCM **58**

Der Spinell, der aus den Ionen  $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{4+})_3\text{O}_8$  besteht, tritt als instabile Zwischenstufe bei der Oxidation von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  auf. Dass dieser Oxidationsprozeß tatsächlich stattfindet, kann man den Daten der DSC/TGA-Messung entnehmen. Für mikrokristallines Material tritt der Redox-Prozeß bei etwa  $560^\circ\text{C}$  ein<sup>71</sup>. Wie man den DSC-Daten entnehmen kann, setzt die Umwandlung der nanokristallinen Partikel bereits bei  $505^\circ\text{C}$  ein und findet ihr Maximum bei  $553^\circ\text{C}$ .

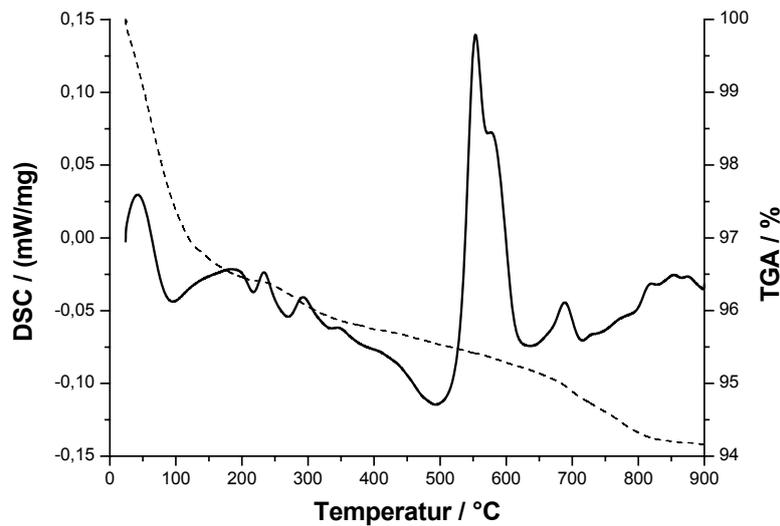


Abb. 12.75 TGA/DSC-Messung der Verbindung Mn.SH.MCM **88** (DSC: gestrichelt)

Aus der Reduktion der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens im Vergleich zu MCM-41 2 können wir schließen, dass die Partikel in den Poren von Mn.SH.MCM 88 vorliegen. Dieses Resultat ist mit den Daten der Pulverdiffraktometrie konsistent.

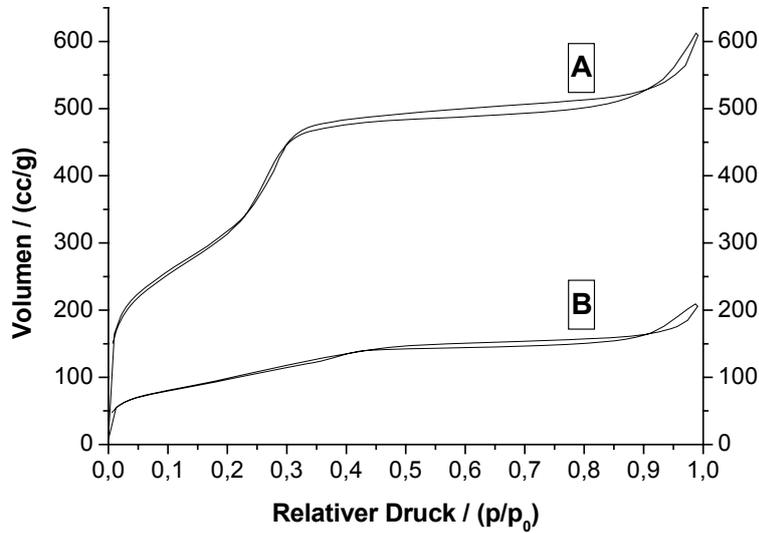


Abb. 12.76 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Mn.SH.MCM 88 (B)

Tab. 12.8 Sorptionsdaten der Verbindung Mn.SH.MCM 88

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <u>2</u>	1230	2.37	0.91
Mn.SH.MCM <u>88</u>	182	1.4-2.4	0.16

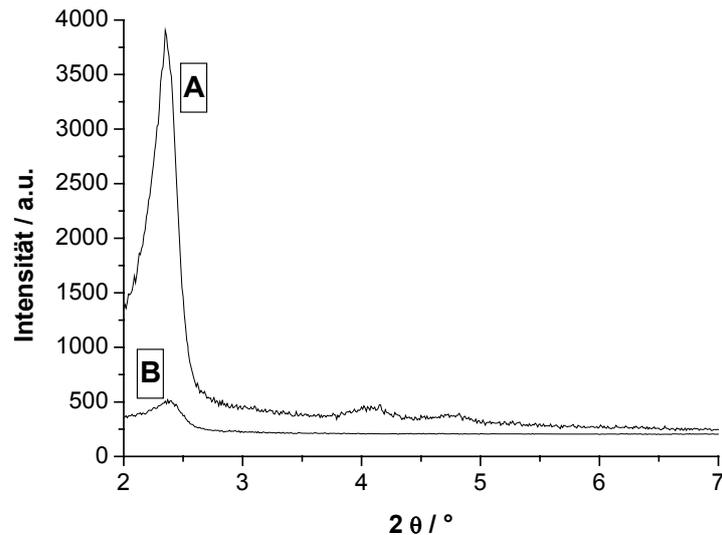


Abb. 12.77 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Mn.SH.MCM **88** (B)

### 12.3.18 Synthese von Cobaltoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Das mesoporöse Oxid MCM-41 **2** besitzt keine erhöhte Affinität gegen  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen. Der Metallgehalt der imprägnierten Probe Co.MCM beträgt lediglich 0.03 Gewichtsprozent. Durch die Modifizierung in Co.SH.MCM **89** konnte der Metallgehalt auf 4.27 Gewichtsprozent gesteigert werden. Dennoch ließ sich keine Cobaltoxid-Phase im Pulverdiffraktogramm von bei 550°C calciniertem Co.SH.MCM **89** indizieren. Auch eine Calcinierung bei 850°C führte zu keiner indizierbaren Phase. Das lässt vermuten, dass die entstandenen Cobaltoxidpartikel hoch dispergiert in den Poren der Matrix vorliegen und so aufgrund ihrer zu großen Elementarzelle keine Reflexe im Pulverdiffraktogramm zeigen. Andererseits wäre es auch möglich, dass die Cobaltspezies Reaktionen mit der Silicatmatrix eingehen<sup>72,73</sup>.

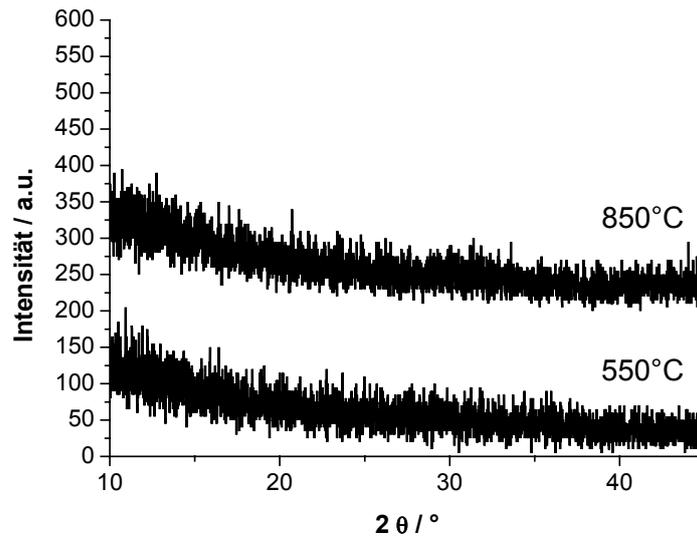


Abb. 12.78 Pulverdiffraktogramme der Verbindung Co.SH.MCM **89** calciniert bei 550°C und 850°C

Auch im Ramanspektrum konnte man keine Moden der Cobaltoxide zuordnen. Dies liegt möglicherweise ebenfalls an den nanokristallinen, hoch dispergierten Partikeln. Das Phänomen, dass die abnehmende Partikelgröße über eine Verbreiterung der Moden und eine Intensitätsreduzierung bis zum vollständigen Verschwinden der Moden im Spektrum führt, wurde bereits durch Q.Tang et al. beobachtet und publiziert<sup>74</sup>. Dass Nanopartikel in den Poren von Co.SH.MCM **89** vorhanden sind, wird durch Reduktion der Porenvolumina nahegelegt. Die reduzierte spezifische Oberfläche und die Abnahme des Porenvolumens sprechen für eine Füllung der porösen Matrix mit Partikeln. Das zeigt sich auch in der Verbreiterung der Porenradienverteilung. Gleichwohl kann auch eine partielle Zerstörung der Wirtsmatrix zu diesen Veränderungen führen.

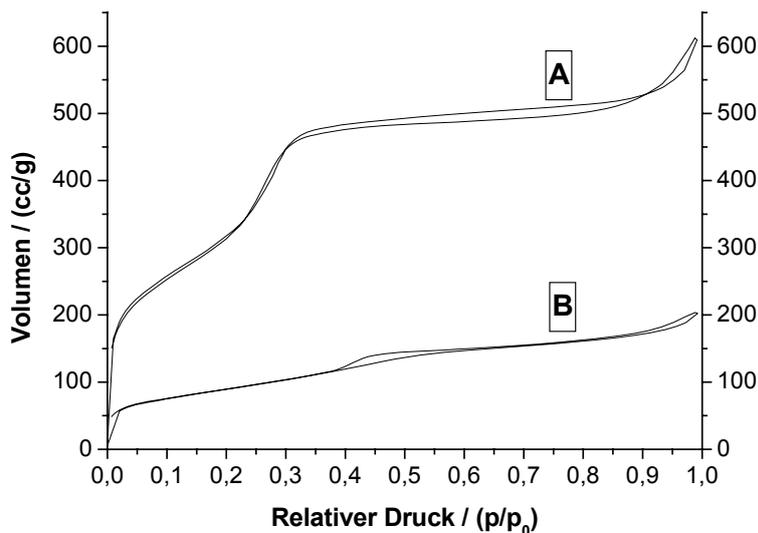
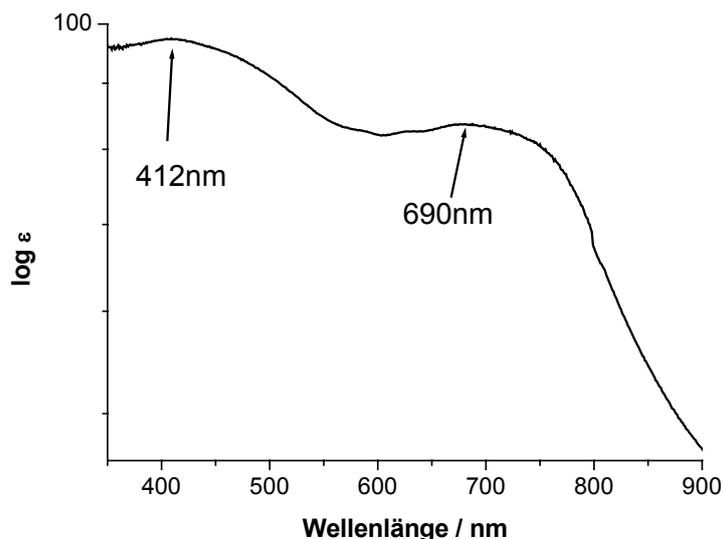


Abb. 12.79 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Co.SH.MCM 89 (B)

Tab. 12.9 Sorptionsdaten der Verbindung Co.SH.MCM 89

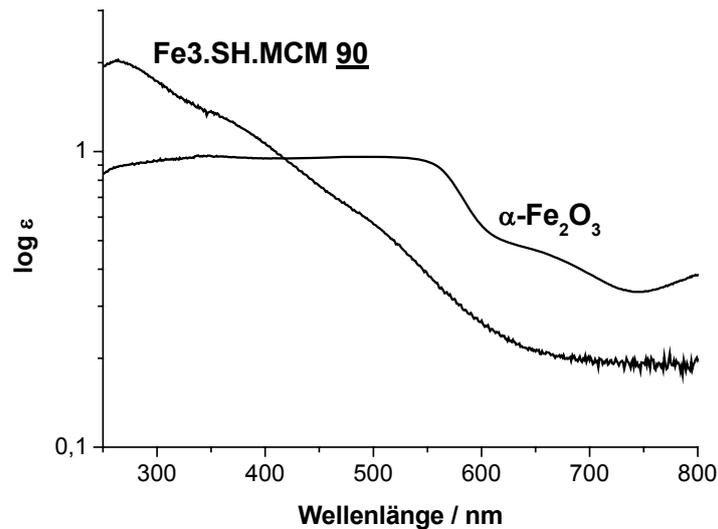
Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <u>2</u>	1230	2.37	0.91
Co.SH.MCM <u>89</u>	160	-	0.15

Die Partikel in den Poren sind vermutlich nanokristalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikel. In den DSC-Meßdaten ist keine Phasenumwandlung der bei 550°C calcinierten Probe Co.SH.MCM 89 bis 800°C erkennbar. Eine Zersetzung unter Reduktion zu CoO sollte auch erst bei 1000°C auftreten<sup>43</sup>. Da Oxide wie Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermisch nicht stabil sind, entstand durch den achtstündigen Calciniierungsprozeß bei 550°C wahrscheinlich Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>43</sup>. Dass es sich bei der entstandenen Cobaltoxid-Phase tatsächlich um Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> handelte, ließ sich mittels UV-Vis-Spektroskopie beweisen. Die Banden bei 412nm und 693nm lassen sich d-d-Übergängen im Spinell Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zuordnen. Der Übergang bei 412nm ist typisch für oktaedrisch koordinierte Co<sup>3+</sup>-Spezies, der Übergang bei 693nm ist typisch für ein tetraedrisch koordiniertes Co(II)-Ion<sup>75</sup>.

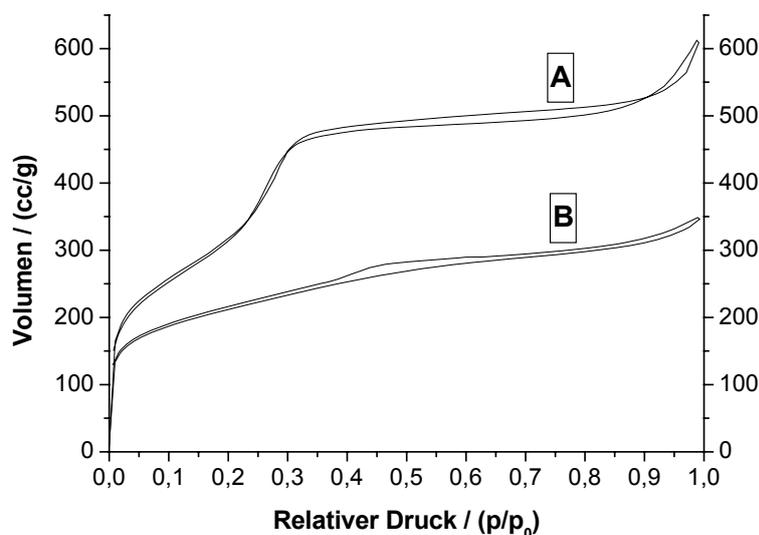
Abb. 12.80 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Co.SH.MCM 89

### 12.3.19 Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus einem Eisen-(III)-salz in den Poren von MCM-41

MCM-41 2 zeigte für Eisen-(III)-Ionen in Analogie zu den Eisen-(II)-Ionen eine nur geringe Affinität. Der Eisengehalt in der Probe Fe<sub>3</sub>.MCM lag bei nur 0.15 Gewichtsprozent. Die Modifizierung in SH.MCM 46 führte zu einer Steigerung des Eisengehalts auf 2.42 Gewichtsprozent in Fe<sub>3</sub>.SH.MCM 90. Da trotz Wiederholung des Experiments keine wesentliche Steigerung erreicht werden konnte, ist die Ursache womöglich in einem größeren Löslichkeitsprodukt des Fe(III)-Thiobenzol-Addukts im Vergleich zum Fe(II)-Addukt zu sehen. Aufgrund der geringen Partikelgröße der Eisenoxidspezies nach der Calcinierung bei 550°C beziehungsweise 850°C und des hohen Dispersiongrades ließen sich im Pulverdiffraktogramm kein Reflex indizieren. Auch im Ramanspektrum treten keine Moden hervor. Dies liegt vermutlich an der sehr geringen Konzentration der Eisenoxidpartikel verbunden mit ihrer geringen Größe. Das gelbe Pulver weist auch in der DSC/TGA-Messung keine starken endo- beziehungsweise exothermen Peaks auf, die auf eine Phasenumwandlung schließen lassen würden. Vergleicht man die UV-Vis-Spektren von mikrokristallinem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>.SH.MCM 90, so erkennt man einen etwas flacheren Abfall der CT-Banden des nanokristallinen Materials im Gegensatz zu dem mikrokristallinen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Abb. 12.81 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Fe<sub>3</sub>.SH.MCM 90

Möglicherweise liegt die Ursache hierfür in der hohen Dispersion der Nanopartikel in der Silicamatrix. Typisch hingegen ist das Auftreten der CT-Banden von Eisenoxid-Partikeln im Bereich zwischen 220nm-300nm<sup>76</sup>. Weitere d-d-Banden im Bereich von 420nm-550nm, die man für ein d<sup>5</sup>-Ion nach den Tanabe-Sugano-Diagrammen erwarten würde, werden durch den langen Ausläufer der CT-Banden überdeckt<sup>77</sup>. Dass Eisenoxid-Partikel in den Poren der Silicamatrix vorhanden waren, legen der Abfall der spezifischen Oberfläche und das reduzierte Porenvolumen des Materials im Vergleich zur Wirtsstruktur MCM-41 2 nahe. Dass die Wirtsstruktur größtenteils intakt blieb, ergibt sich aus dem Pulverdiffraktogramm von Fe<sub>3</sub>.SH.MCM 90.

Abb. 12.82 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Fe<sub>3</sub>.SH.MCM 90 (B)

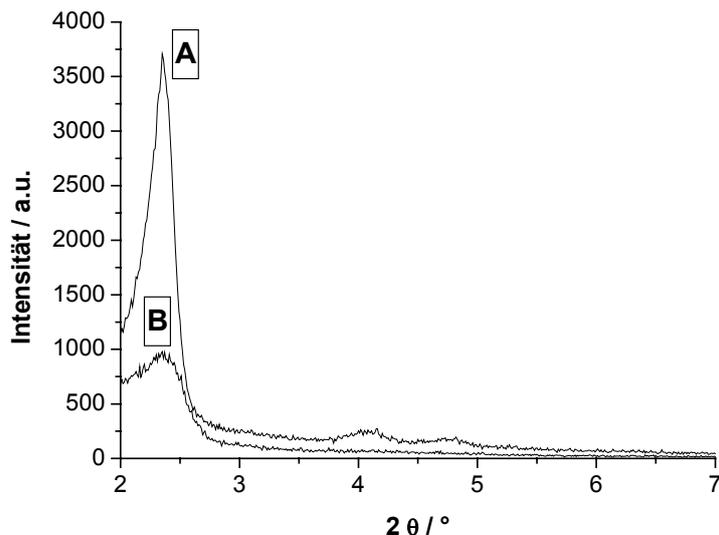


Abb. 12.83 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 **2** (A) und Fe<sub>3</sub>.SH.MCM **90** (B)

Tab. 12.10 Sorptionsdaten der Verbindung Fe<sub>3</sub>.SH.MCM **90**

Bezeichnung	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <b>2</b>	1230	2.37	0.91
Fe <sub>3</sub> .SH.MCM <b>90</b>	586	1.94	0.74

Dass die Oberfläche und das Porenvolumen nicht im gleichen Maße sinken, wie es etwa bei der Imprägnierung von Fe<sub>2</sub>.SH.MCM **73** der Fall war, ist konsistent mit der geringeren Metallbeladung des mesoporösen Systems.

### 12.3.20 Synthese von Europiumoxid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41

Für die Imprägnierung der mesoporösen Silicastrukturen mit Europiumchlorid erwies sich die organische Modifizierung in SH.MCM **46** als sehr effizient. Der Metallgehalt konnte gegenüber der nicht modifizierten Probe Eu.MCM von 0.12 Gewichtsprozent auf 12.6 Gewichtsprozent bei Eu.SH.MCM **91** gesteigert werden. Da Europiumoxid eine zu große Elementarzelle besitzt, um dispergiert in den Poren der mesoporösen Matrix indizierbare Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu zeigen, kann die entstandene Phase mittels Röntgenspektroskopie nicht analysiert werden.

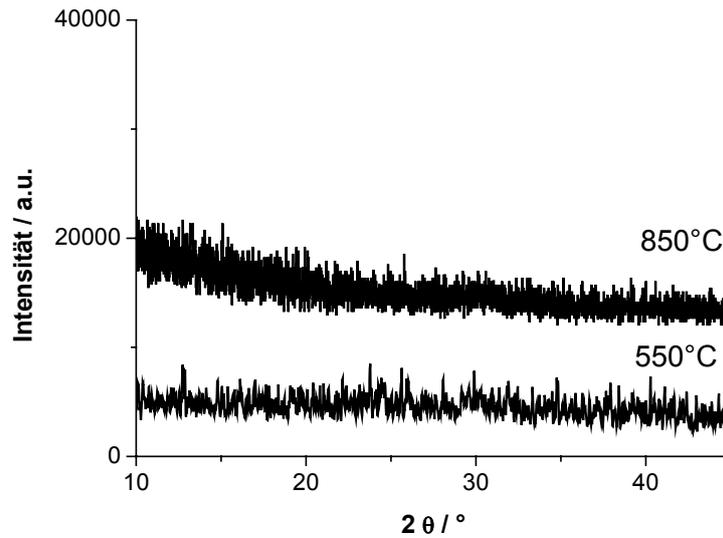


Abb. 12.84 Pulverdiffraktogramme der Verbindung Eu.SH.MCM 91 calciniert bei 550°C und 850°C

Auch die DSC-Analyse weist keine charakteristischen Merkmale auf, die auf eine Phasenumwandlung hindeuten. Da  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  als stabilstes Europiumoxid beschrieben wird, kann man davon ausgehen, dass diese Phase entstanden ist. Wie sich jedoch im UV-Vis-Spektrum zeigt, liegt hauptsächlich eine Phase mit Europium-(II)-Ionen vor. Die intensive Absorption, die in einem Doppelpeak aufgespalten ist, liegt bei 234nm und 260nm. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Empfindlichkeit des Spektrometers in diesem Bereich nicht besonders hoch ist. Möglicherweise handelt es sich bei der breiten Absorption auch nur um einen Peak.

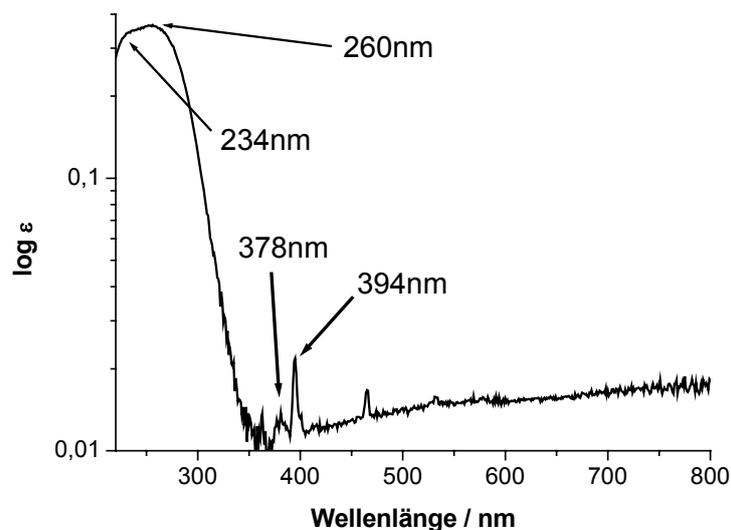


Abb. 12.85 UV-Vis-Spektrum der Verbindung Eu.SH.MCM 91

Dieser Absorptionsbereich ist typisch für  $\text{Eu}^{2+}$ -Spezies und beruht auf einem  $^4\text{F}-^5\text{D}$  Übergang;  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies würden bei 370nm-394nm absorbieren<sup>78</sup>. Diese Banden treten in dem UV-Vis-Spektrum in Relation zur Eu-(II)-Bande nur schwach in Erscheinung. Folglich scheint ein Großteil der Europiumoxid-Spezies als Europium-(II)-oxid vorzuliegen, welches aus der Reduktion eines Europium-(III)-oxids entstand. Eine derartige Reduktion wurde bereits durch W. Zhang et al. beobachtet<sup>78</sup>. Mittels Ramanspektroskopie kann darüber keine Aussage getroffen werden, da sich keine Moden im Spektrum charakterisieren lassen. Dass die Europiumoxid-Partikel letztendlich in den Poren der Matrix vorliegen, legen die Daten der Stickstoffsorptionsmessung nahe. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sind im Vergleich zum unbehandelten Wirtsmaterial stark verringert. Dies liegt vermutlich an einer partiellen Zerstörung der Wirtsmatrix, wie sich an den Sorptions- und Pulverdiffraktometrie-Daten zeigt.

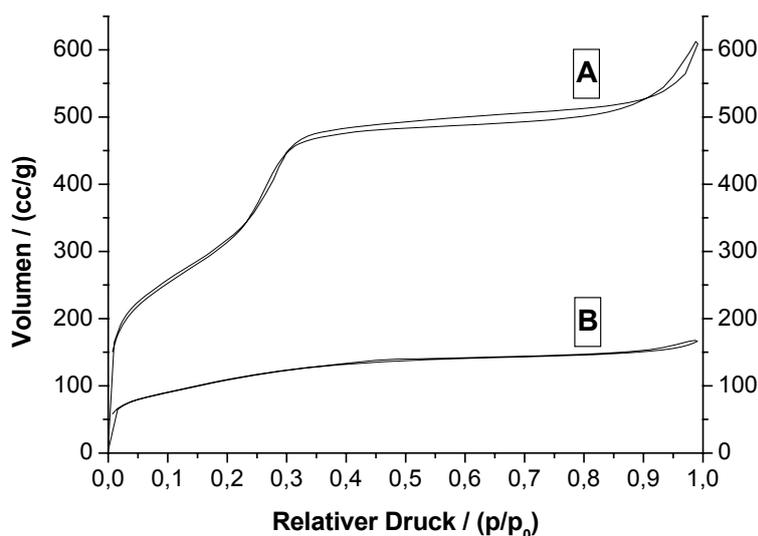


Abb. 12.86 Isothermen der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Eu.SH.MCM 91 (B)

Tab. 12.11 Sorptionsdaten der Verbindung Eu.SH.MCM 91

Bezeichnung	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41 <u>2</u>	1230	2.37	0.91
Eu.SH.MCM <u>91</u>	386	1.82	0.26

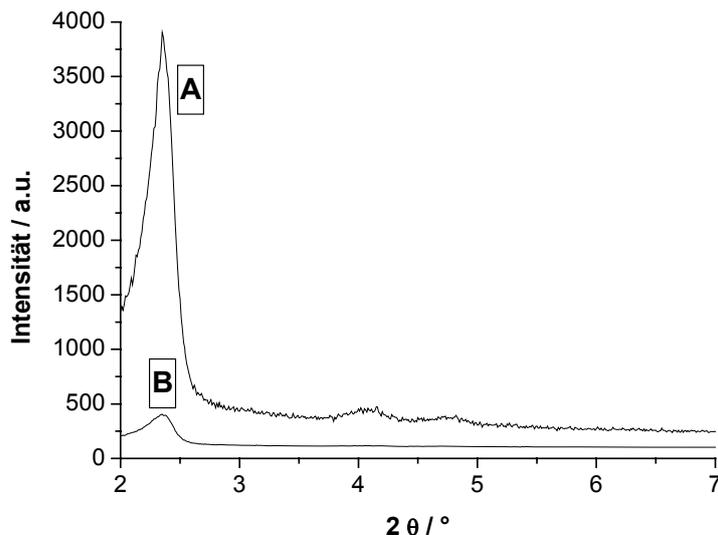


Abb. 12.87 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen MCM-41 2 (A) und Eu.SH.MCM 91 (B)

Auffällig ist jedoch, dass im Gegensatz zu den meisten bisher behandelten Metallen eine relativ scharfe Porenradienverteilung zu erkennen ist und das Porenvolumen auch im Mittel fast doppelt so hoch ist. Möglicherweise neigt die Europiumverbindung in den Poren dazu, die Silicawand gleichmäßig zu beschichten und nicht, nanokristalline Partikel zu bilden, welche die Kanäle blockieren. Derartige Vermutungen wurden bereits anderweitig publiziert<sup>79</sup>. In seiner Arbeit beschreibt J. Sauer die Eigenschaften von mit Europiumoxid dotiertem SBA-15. Er stellte fest, dass bis zum einem Gewichtsanteil von 35 Prozent die Wände der Matrix von einer „Monoschicht“ Seltenerdoxid überzogen werden. Erst bei höheren Gewichtsanteilen bildet das Oxid Nanopartikel, um seine Oberfläche zu minimieren.

#### 12.4 Zusammenfassung

In den Untersuchungen zur Synthese von Metall- beziehungsweise Metalloxiid-Nanopartikeln in den Poren von MCM-41 ergaben sich einige interessante Resultate. Zum einen erwies sich die organische Modifizierung von MCM-41 mit Thiobenzol aus zweierlei Gründen als durchaus nützlich. Durch die schwefelhaltige Funktionalität konnte eine deutliche Steigerung im Metallgehalt der porösen Komposit-Materialien im Vergleich zu dem nicht modifizierten MCM-41 erreicht werden. Zum anderen wurden die Metall-Kationen in den Poren selektiv gebunden. Dies führte nach dem Waschvorgang dazu, dass keine Metall-Partikel außerhalb der mesoporösen Matrix agglomerieren konnten. Einen Hinweis darauf boten sowohl die im Vergleich zu

MCM-41 stark reduzierten Sorptionsdaten als auch das Fehlen charakteristischer Reflexe der Metalloxide im Pulverdiffraktogramm.

An einigen ausgewählten Beispielen konnte gezeigt werden, dass die mesoporöse Struktur durchaus dazu dienen kann, Nanopartikel zu synthetisieren und durch Entfernen der Matrix diese zu isolieren. Auf diese Art und Weise kann man wässrige oder alkoholisch kolloidale Lösungen der Nanopartikel erhalten, die frei von den sonst üblichen organischen Additiven sind. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Stabilität der Nanopartikel gegen die stark basischen beziehungsweise fluoridhaltigen Lösungen zur Auflösung der Silicamatrix. Ein Vorteil der Methode kann in vielen Fällen die eng definierte Partikelgröße sein, die durch den Porenradius vorgegeben werden kann. Dieser Effekt wird allerdings stark durch das jeweilige Wirt-Gast-System und die darin vorliegenden Wechselwirkungen und den Stofftransport beeinflusst.

Da die Variation der Porenradien mesoporöser Materialien anhand der Synthesebedingungen ausreichend erforscht ist und mit den in den Kapiteln 4 bis 9 vorgestellten Methoden rasch eine große Bandbreite an spezifischen organischen Modifizierungen möglich ist, stellt das „Exotemplating-Verfahren“ eine interessante Methode zur Synthese von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln dar.

## 12.5 Literatur

- [1] Auf dem Gebiet Kosmetika tätige Firmen: L'Oreal, Estée Lauder
- [2] Auf dem Gebiet Spezialglas tätige Firmen: R+H, Rodenstock
- [3] Auf dem Gebiet Coating tätige Firmen: Bayer AG, BASF AG
- [4] Auf dem Gebiet Geschirr tätige Firmen: Rosenthal, Villeroy & Boch
- [5] Auf dem Gebiet Banknoten tätige Firmen: Gieseke & Devrient, Papierfabrik Luisenthal
- [6] J. Liu, Y. Ikushima, Z. Shervani, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.*, **2003**, 7, 255
- [7] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, 29, 511
- [8] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3604

- [9] B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Adv. Mater.*, **2003**, 15(15), 1370
- [10] N. Petkov, *Dissertation*, München, **2004**
- [11] W.-H. Zhang, J.-L. Shi, L.-Z. Wang, D.-S. Yan, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1408
- [12] s. Kapitel 8
- [13] Z. Zhu, M. Hartmann, E. M. Maes, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4690
- [14] M. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5008
- [15] J. H. Kim, I. S. Hwang, *Nucl. Eng. Des.*, **2005**, 235, 1029
- [16] J. E. Maslar, W. S. Hurst, W. J. Bowers, J. H. Hendricks, M. I. Aquino, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 2532
- [17] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1995**, 101. Auflage
- [18] E. Groppo, A. Damin, F. Bonino, A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2019
- [19] P. Fabrizioli, T. Bürgi, M. Burgener, S. van Doorslaer, A. Baiker, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 619
- [20] R. Köhn, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1673
- [21] K. S. K. Varadwaj, M. K. Panigrahi, J. Ghose, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 4286
- [22] L. X. Chen, T. Liu, M. C. Thurnauer, R. Csencsits, T. Rajh, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 8539
- [23] C. Hess, J. D. Hoefelmeyer, T. D. Tilley, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9703
- [24] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C. F. Aissi, M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2617
- [25] H. T. Evans, *Z. Krystallogr.*, **1960**, 114, 257
- [26] C. V. Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain, M. Massot, C. M. Julien, *Surf. Interface Anal.*, **2005**, 37, 406

- [27] Z. Liu, G. Fang, Y. Wang, Y. Bai, K.-L. Yao, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2000**, *33*, 2327
- [28] E. E. Platero, G. Spoto, S. Coluccia, A. Zecchina, *Langmuir*, **1987**, *3*, 291
- [29] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, 5. Auflage
- [30] F. X. Liu, Y. Xiao, Y.-S. Li, *J. Raman Spectrosc.*, **2001**, *32*, 73
- [31] D. E. Cliffel, F. P. Zamborini, S. M. Gross, R. W. Murray, *Langmuir*, **2000**, *16*, 9699
- [32] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5312
- [33] N. Petkov, N. Stock, T. Bein, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*(21), 10737
- [34] A. Moores, F. Goettmann, C. Sanchez, P. Le Floch, *Chem. Commun.*, **2004**, *24*, 2842
- [35] G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.*, **2000**, *462*, 151
- [36] L.-F. Yang, C.-K. Shi, X. He, J.-X. Cai, *Appl. Catal. B*, **2002**, *38*, 117
- [37] C. K. Yee, R. Jordan, A. Ulman, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3486
- [38] M. Michaelis, A. Henglein, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 6212
- [39] S. Siegel, H. R. Hoekstra, B. S. Tani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, *31*(12), 3803
- [40] J. P. M. Niederer, A. B. J. Arnold, W. F. Hoelderich, B. Spliethof, B. Tesche, M. Reetz, H. Boenneman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *135*, 4780
- [41] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, **1998**, 23. Auflage
- [42] M. Epifani, G. De A. Licciulli, L. Vasanelli, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 3326
- [43] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, **1994**, 3. Auflage
- [44] T. Leisegang, A. A. Levin, J. Walter, D. C. Meyer, *Cryst. Res. Technol.*, **2005**, *40*(1/2), 95
- [45] K. Vulchev, D. Popov, D. Malinov, *Rudodobiv Met.*, **1965**, *20* (4), 35

- [46] R. Murugan, A. Ghule, C. Bhongale, H. Chang, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2157
- [47] R. S. Weber, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 470
- [48] H. W. Kim, N. H. Kim, J. H. Myung, S. H. Shim, *Phys. solid state*, **2005**, *202(9)*, 1758
- [49] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, *109(18)*, 8774
- [50] M. Warnken, K. Lazar, M. Wark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 1870
- [51] B. Schäfer, D. Balszunat, W. Langel, B. Asmussen, *Molecular Physics*, **1996**, *89 (4)*, 1057
- [52] X. Xia, L. Zhu, Z. Ye, G. Yuan, B. Zhao, Q. Qian, *J. Cryst. Growth*, **2005**, *282*, 506
- [53] Y. C. Zhang, X. Wu, X. Y. Hu, R. Guo, *J. Cryst. Growth*, **2005**, *280*, 250
- [54] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 630
- [55] G. Korotcenkov, V. Brinzari, M. Ivanov, A. Cerneavschi, J. Rodriguez, A. Cirera, A. Cornet, J. Morante, *Thin Solid Films*, **2005**, *479*, 38
- [56] W. B. White, V. G. Keramidas, *Spectrochim. Acta Part A*, **1972**, *28 (3)*, 501
- [57] X. Chen, Z. Zhang, X. Zhang, J. Liu, Y. Qian, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *407*, 482
- [58] Q. Liu, W. Lu, A. Ma, J. Tang, J. Lin, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5276
- [59] J. M. Raulot, G. Baldinozzi, R. Seshadri, P. Cortona, *Solid State Sci.*, **2002**, *4(4)*, 467
- [60] D. U. Wiechert, S. P. Grabowski, M. Simon, *Thin Solid Films*, **2005**, *484*, 73
- [61] B. S. Zou, V. V. Volkov, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3037
- [62] L. Baia, R. Stefan, W. Kiefer, S. Simon, *J. Raman Spectrosc.*, **2005**, *36*, 262
- [63] M. A. Centeno, M. J. Capitan, P. Malet, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, *J. Catal.*, **1994**, *148*, 399

- [64] L. Mao, Q. Li, H. Dang, Z. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **2005**, *40*, 201
- [65] Y. Lei, L. D. Zhang, J. C. Fan, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *338*, 231
- [66] H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Vib. Spectrosc.*, **2005**, *37*, 33
- [67] T. Kasahara, K. Inumaru, S. Yamanaka, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *76*, 123
- [68] R. van Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muñoz, J. Marugán, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, *148*, 315
- [69] M. Gärtner, V. Dremov, P. Müller, H. Kisch, *Chem. Phys. Chem*, **2005**, *6*, 714
- [70] P. Fabrizioli, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Catal.*, **2002**, *207*, 88
- [71] S. Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, G. U. Kulkarni, *Mater. Res. Bull.*, **1998**, *33*, 1185
- [72] A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *79*, 29
- [73] T. Vralstad, W. R. Glomm, G. Oye, J. Sjöblom, M. Stoecker, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2005**, *26 (1)*, 87
- [74] Q. Tang, Q. Zhang, H. Wu, Y. Wang, *J. Catal.*, **2005**, *230*, 384
- [75] T. Ataloglou, J. Vakros, K. Bourikas, C. Fountzoula, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Appl. Catal. B*, **2005**, *57*, 299
- [76] P. Fabrizioli, T. Bürgi, M. Burgener, S. van Doorslaer, A. Baiker, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 619
- [77] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, 1997, *2.Auflage*
- [78] W. Zhang, Y. Zhang, J. Tang, Y. Zhang, L. Wang, Q. Ling, *Thin Solid Films*, **2002**, *417*, 43
- [79] J. Sauer, *Dissertation*, Frankfurt am Main, **2000**

## 13 Zusammenfassung und Ausblick

13	Zusammenfassung und Ausblick .....	308
13.1	Einführung .....	308
13.2	Entwicklung einer neuen Modifizierungstechnik für die organische Modifizierung von MCM-41 .....	308
13.3	Variabilität der Reaktion hinsichtlich der Funktionalisierung von MCM-41	309
13.4	Applikationen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien.....	311
13.5	Ausblick.....	313

### 13.1 Einführung

Die vorgelegte Arbeit befasst sich mit der Entwicklung einer neuen, effizienten, ökonomisch vorteilhaften und leicht zu handhabenden Alternative zu bekannten Modifizierungstechniken für die organische Funktionalisierung von mesoporösen Silicaten. Dabei sollte neben der Entwicklung einer neuen Technologie und der Optimierung der Reaktionsbedingungen vor allem die breite Anwendbarkeit und der Nutzen der Methode für verschiedene Applikationen im Vordergrund stehen.

### 13.2 Entwicklung einer neuen Modifizierungstechnik für die organische Modifizierung von MCM-41

Durch den Einsatz klassischer organischer Prinzipien und Reagenzien wie Grignard- und Organolithium-Verbindungen gelang es, eine ebenso effiziente wie einfache Reaktion zur organischen Modifizierung mesoporöser Silicate zu entwickeln. Im Rahmen der ersten Testreihen konnte gezeigt werden, dass die Siliziumatome der Siloxanbrücken an der Oberfläche des Materials reaktiv gegenüber Carbanionen aus metallorganischen Verbindungen sind und auf diese Weise neue Silizium-Kohlenstoffbindungen eingehen (Kapitel 4). Abgesehen davon, dass die neue Reaktion wesentlich rascher und bei mildereren Temperaturen abläuft als die herkömmlichen Methoden, bietet sie aufgrund ihrer Einfachheit Zugang zu diversen Modifizierungsmöglichkeiten der anorganischen Matrix. Die dazu eingesetzten Chemikalien wie etwa p-Bromanilin sind in den meisten Fällen Standardprodukte der chemischen Industrie und daher äußerst kostengünstig zu beziehen. Die Umsetzung

der Vorstufen zu den metallorganischen Verbindungen beruht auf standardisierten Labormethoden und kann auch in den Technikum-Maßstab übertragen werden. Betrachtet man die aus den Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse, so zeigt sich, dass es gelang, eine sehr universelle Reaktion zu entwickeln (Kapitel 5). Die Reaktion läuft in einem breiten Temperatur-Intervall ab. Selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ist noch ein adäquater Umsatz zu beobachten. Dies bietet einen enormen Vorteil, da es eine Reihe von funktionellen organischen Gruppen gibt, die bei Raumtemperatur Nebenreaktionen eingehen würden. Folglich steht so nahezu die gesamte Bandbreite an funktionellen Gruppen für die Verankerung in mesoporösen Silicaten zur Verfügung. Eine Stärke der Reaktion ist darin zu sehen, dass man durch einfache Erhöhung der Reaktionstemperatur äußerst hydrophobe mesoporöse Materialien aufgrund der hohen organischen Oberflächenbedeckung erhält. Die Reaktionszeit für die Modifizierungen liegt mit vier Stunden deutlich unter den Reaktionszeiten für die Methode des „Post-synthesis-graftings“ und bietet so eine echte zeitliche Alternative zur „Co-Kondensation“. Da auch durch die Veränderung der Konzentration an metallorganischem Reagenz die Modifizierung der Oberfläche kontrolliert werden kann, wird hieraus ein ökonomischer Vorteil beim möglichen Einsatz teurer Reagenzien geschaffen. Folglich gelang es, eine gegenüber den herkömmlichen Methoden mehr als konkurrenzfähige Modifizierungstechnik für die organische Funktionalisierung mesoporöser Silicate zu entwickeln.

### **13.3 Variabilität der Reaktion hinsichtlich der Funktionalisierung von MCM-41**

Die Modifizierung von MCM-41 mit n-Alkanen, sterisch gehinderten Aliphaten und aromatischen Molekülen brachte einige unerwartete Ergebnisse zu Tage. So zeigte sich, dass die Modifizierung mit langkettige Alkanen zur Bildung von statistischen Knäueln an den Porenwänden führt und somit die reale Abnahme des Porenradius mit wachsender Kettenlänge deutlich hinter den Erwartungen zurückbleibt. Verzweigte Aliphaten wie etwa tert.-Butyl-Gruppen folgen hingegen den zu erwartenden Trends für die Oberflächenbedeckung. Mit zunehmenden Moleküldurchmessern sinkt der Bedeckungsgrad aufgrund der Abschirmung der Silicaoberfläche vor weiteren Reaktionen durch die sperrigen verankerten Moleküle. Benzoide Systeme bilden hierbei eine Ausnahme, da sie aufgrund ihrer Planarität in der Lage sind, sich in Schichten parallel zur Porenwand zu packen und so eine höhere Packungsdichte zu erreichen.

Nach der in Kapitel 5 vorgestellten Optimierung der metallorganischen Methode zur Modifizierung mesoporöser Silicate und der Untersuchung der Auswirkungen der Reaktionen auf die Textur der anorganisch-organischen Hybridmaterialien gelang es, MCM-41 mit Mehrfachbindungs-Systemen zu funktionalisieren (Kapitel 7). Neben den Funktionalisierungen mit Doppelbindungssystemen wie Vinyl- oder Allyl-Gruppen gelang es zum ersten Mal, Dreifachbindungssysteme in ein mesoporöses Silicat einzuführen. So konnten hoch poröse Festkörper geschaffen werden, die durch simple organische Folgereaktionen in eine Vielzahl von Funktionalitäten, wie zum Beispiel Ketone oder Amine, überführt werden können. Ferner gelang es zum ersten Mal, Styrol in den Poren von MCM-41 zu verankern. Das Hybridmaterial bietet sich als Startmaterial für Synthesen von porösen Kohlenstoffstrukturen an, da die Vinylgruppe am Benzolring zu diesem Zweck als „Festkörper-Radikal“ eingesetzt werden kann.

Neben den Mehrfachbindungssystemen und den „klassischen“ Funktionalitäten wie den primären Aminen oder den Mercaptanen konnten neuartige funktionelle Gruppen wie die Heteroaromaten Thiophen, Pyridin und Pyrimidin in MCM-41 verankert werden (Kapitel 8). Ferner wurden Ester, Ether, Nitrogruppen und Nitrile als Funktionalitäten in den Festkörper eingebracht. Sämtliche durch metallorganische Reagenzien eingeführte funktionelle Gruppen basieren auf aromatischen Molekülen und bieten sich im Gegensatz zur klassischen Modifizierung mittels „Grafting-Reagenzien“ direkt für eine Polyfunktionalisierung am aromatischen Ring an. Neben den äußerst schonenden Reaktionsbedingungen zur Funktionalisierung der mesoporösen Matrix ist auch der ökonomische Nutzen beachtlich. Dies liegt primär in den Kosten der Ausgangsverbindungen, da die für die metallorganische Modifizierung verwendeten Chemikalien häufig Standardprodukte der Feinchemikalien produzierenden Industrie sind und damit deutlich billiger sind als spezielle Trialkoxy- oder Trichlorosilane. Ferner sind manche Verbindungen wie etwa Thiophen, Pyrimidin, Nitrobenzol oder Benzoesäureethylester als Organosilane kommerziell nicht erhältlich sind, was die metallorganische Modifizierung von MCM-41 mit funktionellen Aromaten als rasche, simple und ökonomisch vorteilhafte Methode qualifiziert.

Basierend auf den vorangegangenen Untersuchungen gelang es, mehrere Verfahren zur nachträglichen Modifizierung funktioneller organischer Moleküle in den Poren von MCM-41 zu entwickeln (Kapitel 9). Einige dieser Verfahren lehnen sich an bereits

publizierte Methoden zur Modifizierung aliphatischer Moleküle in Silica-Materialien an. Hierzu zählen die Oxidation des Mercaptans in SH.MCM zur Sulfonsäure, die Synthese einer Schiffchen Base und die Peptidkupplung. Die Mehrzahl der Reaktionen hingegen wurde zum ersten Mal in mesoporösem Silica durchgeführt. Dies betrifft sowohl die Chemie der Diazoniumionen als auch die Synthese von Amiden aus Nitrilen und Aldehyden aus Acetalen. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Möglichkeiten zum nachträglichen Austausch funktioneller Gruppen durch die Sandmeyer-Reaktion. Dadurch ist es möglich, Funktionalitäten in die Hybridmaterialien einzubringen, die unter den Bedingungen für die metallorganische Reaktionen nicht stabil wären, wie etwa Halogene. Die Synthesen von Materialien mit speziellen optischen Eigenschaften durch die Azokupplung und die Meerwein-Schuster-Reaktion zur Bildung von Stilbenen beruhen ebenfalls auf der Diazoniumchemie. Durch die Hydrolyse des in Kapitel 8 eingeführten Acetals konnte mit dem resultierenden Aldehyd ein Werkzeug geschaffen werden, das es ermöglicht, für den Aufbau komplexer Strukturen die kostengünstigen und im breiten Maßstab kommerziell erhältlichen Amine zu nutzen. Letztendlich gelang es, eine breite Palette an organischen Modifizierungsmethoden und Folgereaktionen für die Chemie an mesoporösen Silica-Festkörpern zugänglich zu machen und dadurch völlig neue Aspekte in ihrem Anwendungsspektrum zu eröffnen.

#### **13.4 Applikationen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien**

Basierend auf den durch die metallorganische Modifizierung synthetisierten anorganisch-organischen Hybridmaterialien konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von Anwendungen entwickelt werden, die aufzeigen, welche Möglichkeiten durch die neu entwickelte Reaktion geschaffen wurden. Die hier präsentierten Anwendungen erstrecken sich von der Basenkatalyse über die Entwicklung eines photochemischen „Triggered-release-systems“ bis hin zu Synthese von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln durch „Exotemplating“.

Die katalytisch aktiven mesoporösen Materialien wurden in der Michael-Addition von C-H-aciden Verbindungen an Nitro-Olefine eingesetzt. Verankerte heterocyclische Stickstoffaromaten wie Pyridin oder verankerte aromatische Moleküle wie Anilin arbeiten als feste Basen und leiten so mit der Deprotonierung der C-H-aciden Verbindung den katalytischen Prozess ein. Die Hybridkatalysatoren erwiesen sich hierbei mit einem Umsatz von bis zu 98% und einer Selektivität von nahezu 100 %

als sehr aktiv. Die Katalysatoren arbeiteten alle unter Normalbedingungen, das heißt bei Raumtemperatur und einem Luftdruck von einem Bar. Da die Festkörper bis zu zehn Recyclingzyklen ohne nennenswerten Verlust an Aktivität und Selektivität überstanden, lassen sie sich möglicherweise auch in größerem Maßstab für industrielle Anwendungen einsetzen. Diese Option wird auch dadurch unterstützt, dass die anorganisch-organischen Hybridmaterialien im Vergleich zu konventionell modifiziertem Silica wesentlich kostengünstiger produziert werden können, wie bereits in Kapitel 13.3 erläutert.

Auch in der Entwicklung eines photochemisch gesteuerten „Triggered-release-systems“ zeigte sich die breite Anwendbarkeit der metallorganischen Reaktion zur Funktionalisierung mesoporöser Silicate. Auf der Basis von mit Anilin modifiziertem MCM-41 gelang es, ein Produkt zu entwickeln, das bei Bestrahlung mit UV-Licht einen zuvor in den Poren verankerten Farbstoff gezielt an die Umgebung abgibt. Die Freisetzung des Farbstoffes aus den Poren des anorganisch-organischen Hybridmaterials ist ausschließlich auf photochemische Anregung beschränkt und kann unter physiologisch relevanten Bedingungen nicht durch thermische Anregung induziert werden. Ferner ist es möglich, die Freisetzung der Testsubstanz jederzeit durch Entfernung der Strahlungsquelle zu beenden und nach Wunsch wieder photochemisch zu starten. Bei dem abgespaltenen Produkt handelt es sich ausschließlich um den Farbstoff. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurde damit die erste poröse anorganisch-organische Hybridverbindung geschaffen, die photochemisch induziert, kovalent gebundene Moleküle freisetzen kann.

In den Untersuchungen zur Synthese von Metall- beziehungsweise Metalloxid-Nanopartikeln in den Poren der mit Thiobenzol funktionalisierten Hybridverbindung SH.MCM zeigten sich einige interessante Aspekte. Zum einen konnte durch die Schwefelzentren eine deutliche Steigerung im Metallgehalt der porösen Komposit-Materialien im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial MCM-41 erreicht werden. Zum anderen wurden die Metall-Kationen nahezu selektiv an den Schwefelzentren in den Poren gebunden. Dies verhinderte unterstützt durch einen intensiven Waschvorgang die Agglomeration von Metall-Partikeln außerhalb der mesoporösen Matrix. Einen Hinweis darauf boten sowohl die im Vergleich zu MCM-41 stark reduzierten Sorptionsdaten hinsichtlich spezifischer Oberfläche und spezifischem Porenvolumen als auch das Fehlen charakteristischer Reflexe der Metalloxide im Pulverdiffraktogramm der Materialien. Dass es möglich ist, die synthetisierten Metall-

beziehungsweise Metalloxid-Nanopartikel auch aus der Matrix zu isolieren, konnte an einigen ausgewählten Beispielen wie etwa Gold, Silber oder Palladium demonstriert werden. So konnten wässrige oder alkoholische kolloidale Lösungen von Metall- oder Metalloxid-Nanopartikel erhalten werden, die für einen gewissen Zeitraum, frei von den sonst üblichen organischen Additiven, stabil sind. Als Voraussetzung hierfür erwies sich jedoch die Stabilität der Nanopartikel gegen die stark basischen beziehungsweise fluoridhaltigen Lösungen zur Auflösung der Silicamatrix. Da die eingesetzten harten Template für die Synthese, sprich die neu entwickelten anorganisch-organischen Hybridmaterialien, effizient und ökonomisch vorteilhaft zu entwickeln sind, bieten sie mittels „Exotemplating“ eine interessante Alternative zu bekannten Syntheserouten von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln.

### 13.5 Ausblick

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde die Entwicklung einer neuen Technik zur organischen Modifizierung mesoporöser Silicate vorgestellt, deren Optimierung untersucht und die Einflüsse der Reaktion auf die Textur der resultierenden Materialien ausführlich diskutiert. Im Folgenden konnte sowohl die Variabilität des Reaktionstyps hinsichtlich der Bandbreite an Funktionalität als auch die vielseitige Anwendbarkeit der so hergestellten porösen anorganisch-organischen Hybridmaterialien präsentiert werden. Im Anschluss daran stellt sich die Frage, wohin die Entwicklung in den nächsten Jahren gehen wird.

Zum einen wäre es von Interesse, das Spektrum an Funktionalitäten noch zu erweitern, um Zugang zu bisher unbekanntem Materialien und Materialeigenschaften zu erhalten. Ein Schwerpunkt hierbei sollte die Synthese von polyfunktionellen Oberflächen sein, die ganze Reaktionszyklen über ihre verschiedenen Oberflächenzentren steuern können. Dies betrifft vor allem katalytische Prozesse. So könnte es gelingen, mehrer katalytische Schritte über einem hoch porösen Festbettkatalysator zu verwirklichen. Aufbauend auf den in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren böte es sich ferner an, die Effizienz und die Selektivität auch in enantioselektiven Prozessen zu überprüfen. Hierzu wäre es allerdings nötig, chirale Moleküle durch metallorganische Reaktionen an die Silicamatrix zu binden.

Der zweite Interessenschwerpunkt liegt primär auf den anorganischen Wirtsmaterialien. Da es in den letzten Jahren gelang, mesoporöse Silicate mit einem Durchmesser von weniger als 100 Nanometern zu synthetisieren, wäre es mit

Sicherheit eine Herausforderung, die auf metallorganischen Reagenzien beruhende Modifizierungstechnik von MCM-41 auf die nanoskaligen Analoga zu übertragen. Der Nutzen hiervon besteht in erster Linie in dem Einsatz der resultierenden kolloidalen Lösungen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Aufgrund der geringen Partikelgröße könnten sie in Dip-, Spray- oder Spincoating-Prozessen auf Oberflächen aufgetragen werden und so zur Entwicklung neuer Materialien beitragen. Ferner wären sie als Additive für Polymere geeignet, da sich die Partikel aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche gut in Polymer-Precursoren suspendieren sollten und ihre geringe Größe dabei keine optische Trübung verursacht.

Die angeführten Perspektiven sind letztendlich nur ein Ausschnitt der Möglichkeiten, die sich aufgrund der in dieser Arbeit vorgestellten neuen Methode zur organischen Modifizierung von mesoporösem Silica bieten. Die Entdeckung von neuen und innovativen Anwendungen wird hierbei maßgeblich bestimmen, ob die Methode sich als Alternative zu den klassischen Techniken „Co-Kondensation“ und „Post-synthesis-grafting“ behaupten kann.

## 14 Anhang

14	Anhang .....	315
14.1	Stickstoff-Sorptions-Isothermen .....	315
14.2	Thermogravimetrische Daten .....	317

### 14.1 Stickstoff-Sorptions-Isothermen

Die angeführten Sorptions-Isothermen beziehen sich auf Proben, die in Kapitel 6 unter Punkt 6.3.1 und Kapitel 8 unter Punkt 8.3.2 und 8.3.3 diskutiert werden.

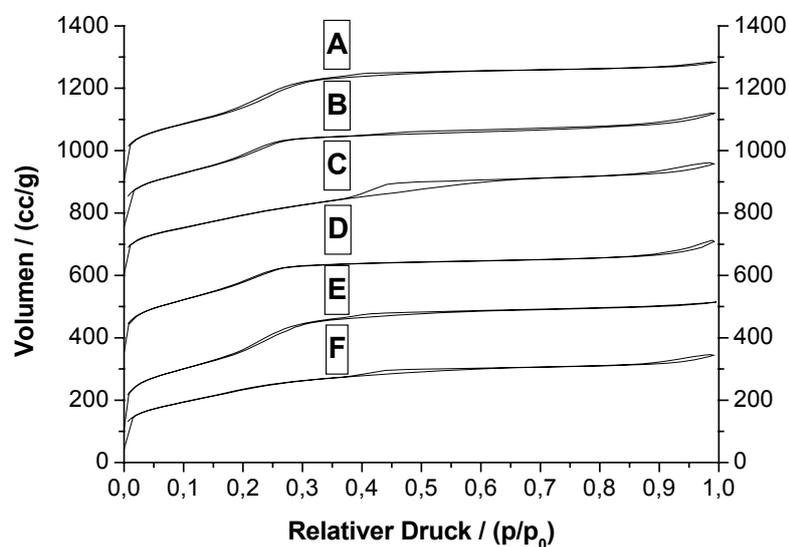


Abb. 14.1 Sorptions-Isothermen der Verbindungen ME.MCM 32 (A), ET.MCM 33 (B), PRO.MCM 34 (C), BU.MCM 6 (D), HEX.MCM 35 (E) und OCT.MCM 36 (F)

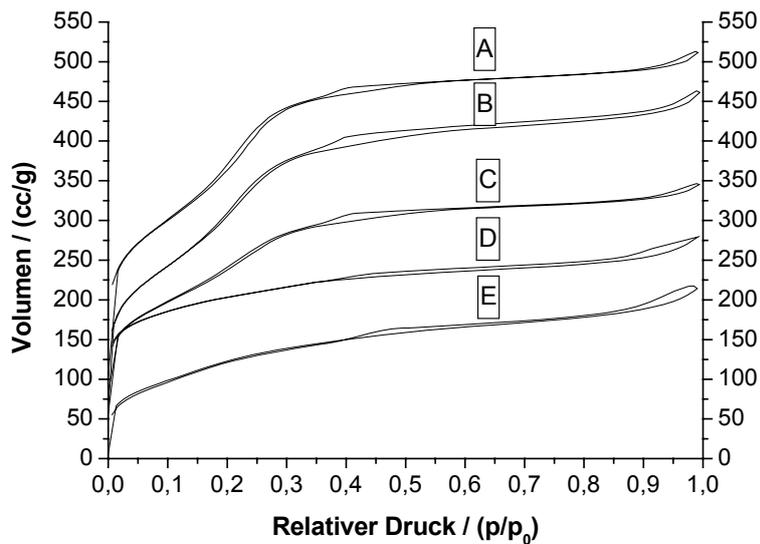


Abb. 14.2 Sorptions-Isothermen der Verbindungen NME2.MCM 49 (A), PY.MCM 50 (B), NH2.MCM 48 (C), NO2.MCM 52 (D) und PYR.MCM 51 (E)

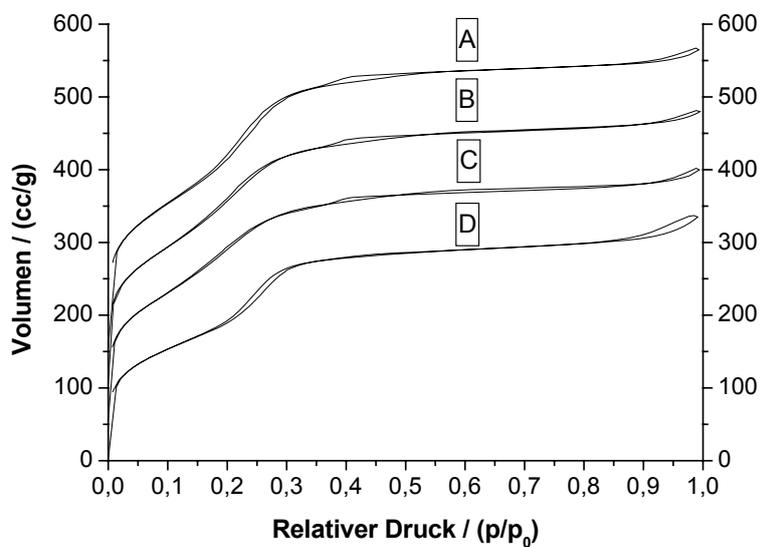


Abb. 14.3 Sorptions-Isothermen der Verbindungen CO2ET.MCM 55 (A), ACE.MCM 53 (B), MEO.MCM 56 (C) und CN.MCM 54 (D)

## 14.2 Thermogravimetrische Daten

Die angeführten Messdaten aus der thermogravimetrischen Analyse beziehen sich auf Proben, die in Kapitel 6 unter Punkt 6.3.1 und in Kapitel 8 unter Punkt 8.3.2 und 8.3.3 diskutiert werden.

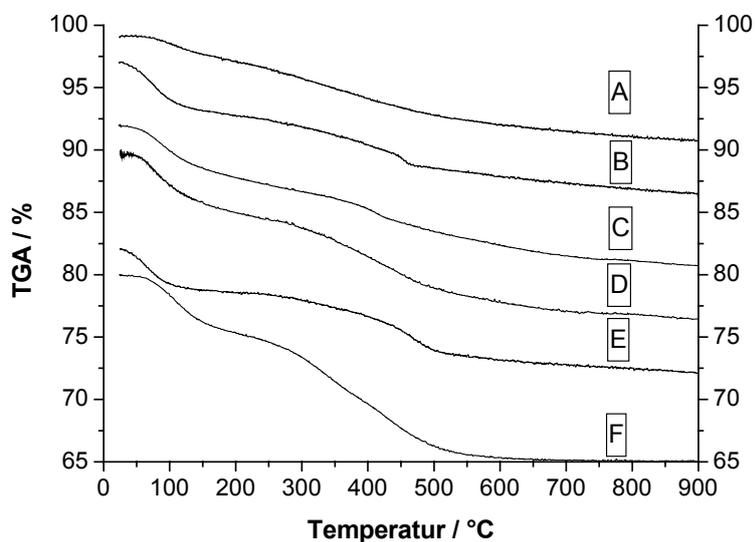


Abb. 14.4 TGA-Messungen der Verbindungen ME.MCM **32** (A), HEX.MCM **35** (B), PRO.MCM **34** (C), OCT.MCM **36** (D), ET.MCM **33** (E) und BU.MCM **6** (F)

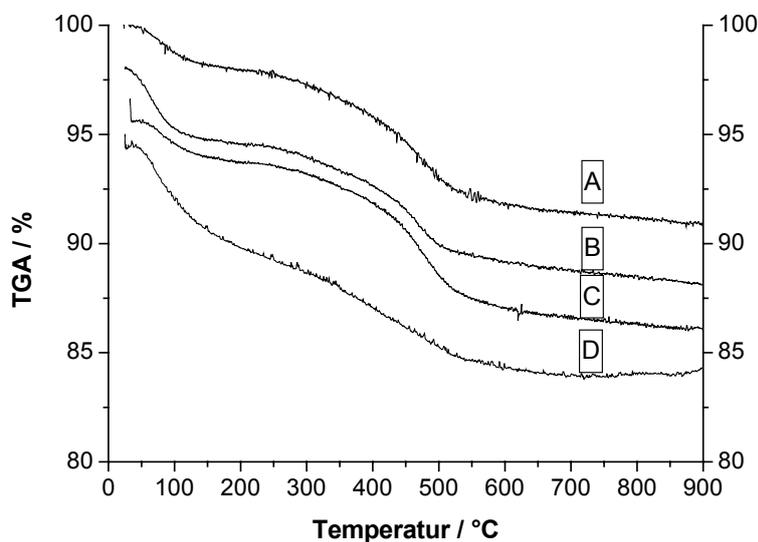


Abb. 14.5 TGA-Messungen der Verbindungen ACE.MCM **53** (A), CO2ET.MCM **55** (B), MEO.MCM **56** (C) und CN.MCM **54** (D)

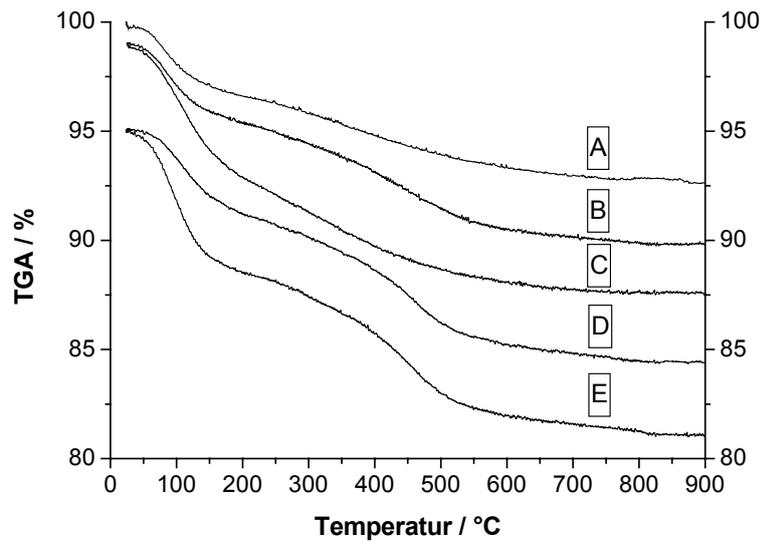


Abb. 14.6 TGA-Messungen der Verbindungen NO<sub>2</sub>.MCM **52** (A), NH<sub>2</sub>.MCM **48** (B), PYR.MCM **51** (C), PY.MCM **50** (D) und NME<sub>2</sub>.MCM **49** (E)

**Lebenslauf****Stephan Angloher**

Angehender Dr. rer. nat. (Univ., Chemie)

**Zur Person**

Geboren am 17. Juni 1975 in Gräfelfing  
ledig

**Studium**

- Nov 1996 – Okt 2001      Ludwig-Maximilians-Universität, München  
Fachrichtung: Chemie / Diplom
- Schwerpunkte:  
- Polymerchemie  
- Moderne organische Synthesechemie  
- Anorganische Festkörperchemie  
- Physikalische Chemie / Schwingungsspektroskopie
- Diplomarbeit von Dezember 2001 – Juni 2002 im Arbeitskreis  
Prof. Thomas Bein, Physikalische Chemie der LMU München:  
"Synthese, Charakterisierung und Anwendung  
bioanorganischer Metallkomplexe auf mesoporösen  
Trägersystemen"  
Betreuung: Prof. Thomas Bein  
Note der Diplomarbeit: 1,0  
Abschluss: Diplom Chemie (Univ.), Diplomnote 1,5  
Gesamte Abschlußnote: 1,4
- Okt 2002 – April 2006      Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
Arbeitskreis Prof. Thomas Bein, Physikalische Chemie

**Zivildienst**

- Okt 1994 – Dez 1995      Klinikum Großhadern München, Abteilung  
Transfusionsmedizin

**Schulbildung**

- 1981 – 1985      Grundschule an der Werdenfelsstraße München  
1985 – 1994      Ludwigsgymnasium München  
Juli 1994      Abitur  
(Schwerpunktfächer: Altgriechisch, Sport, Mathematik,  
Religion)

**Berufserfahrung, Praktika**

---

- Nov 2003 - Juli 2005      Nebentätigkeit in Forschung, Entwicklung und Marketing bei der Firma Nanoscape AG, München (Entwicklung und Produktion nanoskaliger Materialien, Marketing auf internationalen Großmessen)
- Okt 2002 – Nov 2005      Tätigkeit als Dozent für die Lehrveranstaltungen „Anorganische Chemie für Chemiker“ und als leitender Dozent für die Lehrveranstaltung „Anorganische Chemie für Biologen“
- Jan 1996 – Apr 1996      Werkstudent bei Siemens München im Bereich Telecom Management Networks:  
- Präsentationsentwicklung  
- Erfassung der Angebotstätigkeit  
- Infrastrukturtätigkeit

München, 02. März 2006



---

**Vorträge**

1. S. Angloher, T. Bein, „*Organic functionalisation of mesoporous molecular sieves with metalorganic compounds in one-pot reactions*“, 16. DZT, **2004**, Dresden, Deutschland
2. S. Angloher, T. Bein, „*Organic functionalisation of mesoporous silica*“, <sup>3rd</sup>FEZA Conference, **2005**, Prag, Tschechien

**Postersession**

1. S. Angloher, T. Bein, „*Organic functionalisation of mesoporous molecular sieves with metalorganic compounds in one-pot reactions*“, GDCh Jahrestagung, **2003**, München, Deutschland
2. S. Angloher, T. Bein, „*Functionalised mesoporous molecular sieves by use of metalorganic reagents and their application in nanoparticle synthesis*“, 17. DZT, **2005**, Gießen, Deutschland