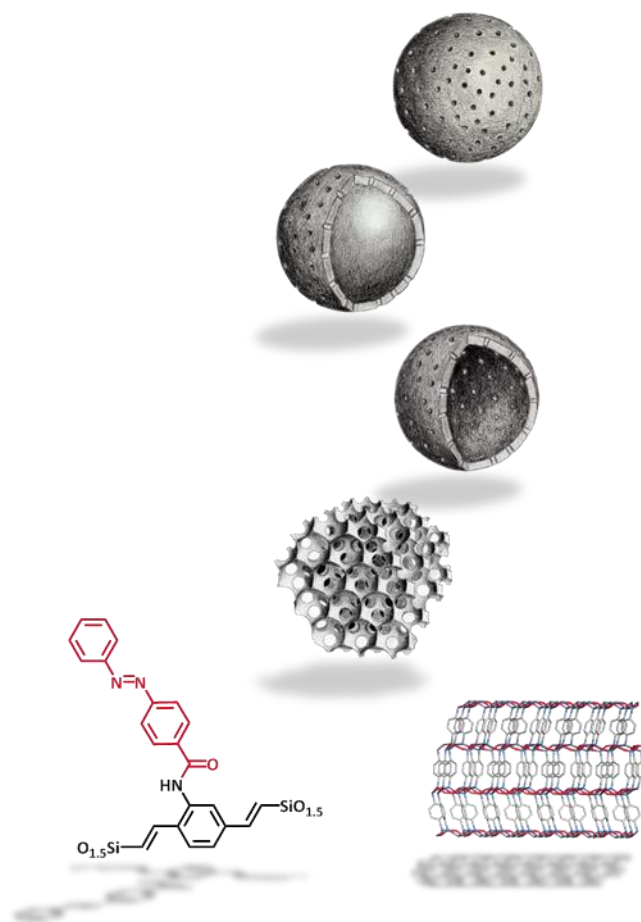


Tamás Simon

Periodisch Mesoporöse Organosilica

– Mit speziellen Morphologien –



Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Hamburg 2019

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2012 bis Januar 2019 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba
2. Gutachter: JProf. Dr. Simone Mascotto

Tag der Disputation: 12. April 2019

Tag der Druckfreigabe für die Dissertation: 12. April 2019

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit versichere ich, Tamás Simon, an Eides statt, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen wurden und die vorliegende Dissertationsschrift an keiner anderen Stelle von mir in gleicher oder ähnlicher Form zur Promotion vorgelegt wurde.

Hamburg, den 30. Januar 2019

Tamás Simon

Erklärung zur hier vorliegenden Dissertation

Hiermit versichere ich, Tamás Simon, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe und keine anderen als die hier angegebenen Hilfsmittel und Quellen genutzt habe.

Die eingereichte Dissertationsschrift entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Hamburg, den 30. Januar 2019

Tamás Simon

DANKSAGUNG

Mit der Erstellung dieser Arbeit geht eine aufregende und hochinteressante Zeit zu Ende, seit meiner Entscheidung 2004 ein Studium der Chemie aufzunehmen und in die weite Welt hinauszugehen. Daher möchte ich an dieser Stelle all den vielen Menschen meine Dankbarkeit ausdrücken die mich in dieser Zeit begleitet haben und mir mit kleinen und großen Gesten, sei es ein flüchtiges Lächeln, helfende Worte und Taten oder auch mal ein Tritt in den Hintern, beigestanden haben.

– *DANKE* –

Für meine Familie,
die ich immer im Herzen trage.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei den Personen bedanken, die direkt an der Entstehung dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Weiterhin möchte ich mich bei Ihnen für das Vertrauen bedanken, das Sie mir trotz meines fortgeschrittenen Alters und nicht ganz gradlinigen Lebenslaufs immer entgegengebracht haben.

Prof. Dr. Simone Mascotto möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit danken.

Einen ganz großen Dank möchte ich auch an die Personen richten, die an der Analytik meiner Proben mitgewirkt haben: Isabelle, Claudia, Conny, Uta, Sandra, Dawid, Jan, Carl, Michael D., Paul, Eva, Doro, Christopher, Anika, Malina und Young Joo aus dem Arbeitskreis Fröba sowie Jonas aus dem Arbeitskreis Mascotto. Weiterhin gilt mein Dank Renate Walter vom zoologischen Institut sowie Andreas Kornowski, Daniela Weinert und Robert Schön vom Institut für Physikalische Chemie für die vielen elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Danken möchte ich auch meinen Praktikanten Frauke, Helena, Norman und Kenny, die mit mir meine teilweisen verrückten Ideen im Labor umgesetzt und dabei immer super Arbeit geleistet haben.

Bei Elli, Anika, Inga, Paul, Felix und Frank möchte ich mich ganz herzlich bedanken, dass sie meine hier vorliegenden literarischen Niederschriften Korrektur gelesen haben und durch ihre Anmerkungen und Korrekturen eine runde Sache daraus geworden ist.

Ein ganz großes Dankeschön möchte ich Eva aussprechen, die für mich in wochenlanger Arbeit fantastische und super coole Zeichnungen meiner in dieser Dissertation genutzten Morphologien angefertigt hat.

– DANKSAGUNG –

Schließen möchte ich meine Danksagung mit einem riesengroßen Dankeschön an den gesamten Arbeitskreis Fröba für die tollen letzten rund sieben Jahre sowie den aufmunternden Worten von Ruben, die, wenn es darauf ankam, mich zum Weitermachen motiviert haben.

– *COME ON! NEVER GIVE UP.* –

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XI
VORWORT.....	XVII
1 EINLEITUNG	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Silica- und Organosilicaphasen mit mesoskaliger Porosität	3
1.2.1 Endotemplatverfahren.....	3
1.2.2 Exotemplatverfahren	8
1.2.3 Organosilicaphasen mit mesoskaliger Porosität.....	9
1.2.4 Silane <i>versus</i> bis-sylierte Organosilane	13
1.3 Periodische mesoporöse Organosilica	18
1.3.1 Aromatische PMO-Materialien	20
1.3.2 Kristallähnliche Porenwände bei PMO-Materialien	24
1.3.3 (Hetero)aromatische PMO-Materialien und Anwendungen	34
1.3.4 Bi- und multifunktionelle PMO-Materialien	37
1.3.5 PMO-Materialien und Morphologie	40
2 AUFGABENSTELLUNG.....	55
3 ANALYTISCHE METHODEN	58

3.1	Röntgendiffraktometrie	58
3.2	Physisorption	60
3.3	Elektronenmikroskopie	64
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	65
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie	65
3.4	Spektroskopische Methoden	66
3.4.1	Kernspinresonanzspektroskopie	66
3.4.2	Infrarotspektroskopie	69
3.4.3	UV/Vis-Spektroskopie	70
3.5	Thermische Analyse.....	73
3.6	Dynamische Lichtstreuung	74
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	76
4.1	Als Vorläuferverbindungen verwendete Organosilane.....	77
4.1.1	Vorüberlegungen	77
4.1.2	Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen.....	81
4.1.3	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	83
4.2	Poröse Organosilicas mit Kugel-Morphologie.....	86
4.2.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	89
4.2.2	Stickstoff-Physisorptionsanalyse.....	93
4.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	98
4.2.4	Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen ...	103
4.2.5	Simultane Thermoanalyse.....	106
4.2.6	Fazit zu porösen Organosilicas mit Kugel-Morphologie	110
4.3	Poröse Organosilicas mit Kern-Schale-Morphologie.....	111
4.3.1	Kern-Schale-Materialien mit monofunktioneller Schale	114
4.3.2	Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale	139

4.3.3	Fazit zu porösen Organosilica mit Kern-Schale-Morphologie.....	164
4.4	Poröse Organosilica mit Hohlkugel-Morphologie	168
4.4.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	172
4.4.2	Stickstoff-Physisorptionsanalyse.....	175
4.4.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	178
4.4.4	Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen ...	181
4.4.5	Simultane Thermoanalyse	186
4.4.6	Fazit zu porösen Organosilicas mit Hohlkugel-Morphologie.....	189
4.5	Poröse Organosilica mit inverser Opal-Morphologie.....	192
4.5.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	194
4.5.2	Stickstoff-Physisorptionsanalyse.....	200
4.5.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	205
4.5.4	Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen ...	209
4.5.5	Simultane Thermoanalyse	213
4.5.6	Fazit zu porösen Organosilicas mit inverser Opal-Morphologie.....	217
4.6	Kristallähnliche Porenwände in porösen Organosilicas	221
4.6.1	Einfluss der Solvothermaltemperatur	225
4.6.2	Einfluss der Solvothermaldauer	230
4.6.3	Einfluss der Menge an organischem Lösungsmittel	237
4.6.4	Fazit zu kristallähnlichen Porenwänden in porösen Organosilicas...	244
4.7	Post-synthetische Funktionalisierung von porösen BTEVA-basierten Organosilicas unterschiedlicher Morphologie	247
4.7.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	249
4.7.2	Stickstoff-Physisorptionsanalyse.....	251
4.7.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	254
4.7.4	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	256
4.7.5	Simultane Thermoanalyse	259

4.7.6	UV/Vis-Spektroskopie	265
4.7.7	Fazit zur post-synthetischen Funktionalisierung von porösen BTEVA-basierten Organosilicas unterschiedlicher Morphologie	273
5	RESÜMEE	276
6	SUMMARY.....	283
7	EXPERIMENTELLE ARBEITEN	289
7.1	Genutzte analytische Methoden	289
7.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	289
7.1.2	Physisorption	289
7.1.3	Elektronenmikroskopie	290
7.1.4	Spektroskopische Methoden	291
7.1.5	Thermische Analyse	292
7.1.6	Dynamische Lichtstreuung	292
7.2	Synthesen der bis-silylierten Vorläuferverbindungen	292
7.2.1	Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA.....	293
7.2.2	Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0).....	293
7.3	Synthesen von Materialien mit Kugel-Morphologie	294
7.3.1	BTEB-basiertes Material mit Kugel-Morphologie	294
7.3.2	BTEVB-basiertes Material mit Kugel-Morphologie	295
7.3.3	BTEVA-basiertes Material mit Kugel-Morphologie	296
7.4	Synthesen von Materialien mit Kern-Schale-Morphologie.....	297
7.4.1	BTEB-basiertes Material mit Kern-Schale-Morphologie	297
7.4.2	BTEVB-basiertes Material mit Kern-Schale-Morphologie	298
7.4.3	BTEVA-basiertes Material mit Kern-Schale-Morphologie.....	299
7.4.4	BTEB:BTEVB-basierte Materialien mit Kern-Schale-Morphologie	300
7.5	Synthesen von Materialien mit Hohlkugel-Morphologie.....	302

7.5.1	Synthese der PMMA-Kolloidpartikel.....	302
7.5.2	BTEB-basiertes Material mit Hohlkugel-Morphologie (HK-RT).....	302
7.5.3	BTEB-basiertes Material mit Hohlkugel-Morphologie (HK-ST).....	303
7.5.4	BTEB-basiertes Material mit Hohlkugel-Morphologie (HK-pT).....	304
7.6	Synthesen von Materialien mit inverser Opal-Morphologie	304
7.6.1	Synthese des PMMA-Kolloidkristalls.....	305
7.6.2	Syntheseschritt 1: Design der Morphologie	305
7.6.3	Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation.....	305
7.7	Synthesen von Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden	306
7.8	Synthesen von Materialien mit Azo-Funktion.....	308
7.8.1	Synthesen der BTEVA-basierten Materialien unterschiedlicher Morphologie.....	308
7.8.2	Experimente zur post-synthetischen Funktionalisierung	311
8	BIBLIOGRAPHIE	312
9	APPENDIX.....	326
9.1	Chemikalienverzeichnis.....	326
9.2	Publikationen, Tagungen, Seminare und Workshops	331
9.2.1	Publikationen	331
9.2.2	Posterbeiträge.....	331
9.3	Lebenslauf	333

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

1,3-BTEB	1,3-Bis(triethoxysilyl)benzol
^{13}C -NMR	$^{13}\text{carbon-nuclear magnetic resonance}$
^1H -NMR	$^1\text{hydrogen-nuclear magnetic resonance}$
^{29}Si -NMR	$^{29}\text{silicium-nuclear magnetic resonance}$
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Å	Ångström
AIBA	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)- dihydrochlorid
aq.	<i>aqueous</i>
Ar	Argon
asym.	asymmetrisch
BET-Methode	Methode nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BINAPO	Bisphosphanoxid des 2,2'-Bis(diphenyl- phosphino)-1,1'-binaphthyl
BJH-Methode	Methode nach E. P. Barrett, L. G. Joyner und P. P. Halenda

BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTEBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl
BTEBP	Bis(triethoxysilyl)biphenyl
BTEE	Bis(triethoxysilyl)ethan
BTEEE	Bis(triethoxysilyl)ethylen
BTES	Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid
BTEVA	2,5-((<i>E</i>)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin
BTEVB	1,4-((<i>E</i>)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)benzol
bzw.	beziehungsweise
C ₁₄ TAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
C ₁₆ TAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
C ₁₈ TAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
CMC	<i>Critical micellar concentration</i>
CPCI	Cetylpyridiniumchlorid
CP-MAS	<i>cross-polarization-magic-angle spinning</i>
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
D	<i>Di</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	<i>dynamic light scattering</i>
DNT	Dinitrotoluol

ds.	Durchschnittlich
DTA	Differenzthermoanalyse
E	Ethanol 96 V%
EDXS	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
etc.	<i>et cetera</i>
GHS	<i>Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals</i>
HK	Hohlkugel
HPLC	<i>high-performance liquid chromatography</i>
IPA	Isopropanol
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k. A.	keine Angabe
KÄP	kristallähnliche Porenwände
kSB	keine Solvothermal-Behandlung
M	<i>Mono</i>
M	jeweiliges Material aus Syntheseschritt 1
m%	Massenprozent
M(CO) ₆	Metallcarbonyl
M41S	<i>family of mesoporous molecular sieves</i>
max.	maximal
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter-41</i>

– ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS –

MCM-48	<i>Mobil Composition of Matter-48</i>
MCM-50	<i>Mobil Composition of Matter-50</i>
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometer
n. p.	nicht porös
NLDFT	<i>non-local density functional theory</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OTAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
OTAC	Octadecyltrimethylammoniumchlorid
PGA	Poren generierendes Agenz
pH	<i>potentia hydrogenii</i> (Stärke des Wasserstoffs)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMO	periodisch mesoporöse Organosilica
POAO	poröses organisch-anorganisches Organosilica
Prof.	Professor
PS	Polystyrol
pT	pseudomorphe Transformation
PWV	Porenweitenverteilung
Q	<i>Quarto</i>
Q ₈ M ₈	[Si(CH ₃) ₃] ₈ Si ₈ O ₂₀
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RLCA	<i>reaction-limited cluster aggregation</i>

RLMC	<i>reaction-limited monomer cluster growth</i>
rt	Raumtemperatur
RT	Raumtemperatur
SBA-15	Santa Barbara-15
SBA-16	Santa Barbara-16
SDA	<i>structure directing agent</i>
ST	solvothermal
STA	simultane Thermoanalyse
sym.	symmetrisch
t	<i>time</i> (Zeit)
T	<i>Tri</i>
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TLCT	<i>true liquid crystal templating</i>
TMB	Trimethylbenzol
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TNT	Trinitrotoluol
TPPM	<i>two pulse phase modulated</i>
UKON	Universität Konstanz
usw.	und so weiter
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i>

– ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS –

V%	Volumenprozent
W	destilliertes Wasser
WAXS	<i>wide angle X-ray scattering</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
z. B.	zum Beispiel
ZOL	Zeolithe mit organischen Funktionen im Gitter
ϵ_r	Dielektrizitätszahl

VORWORT

Silicium ist neben Sauerstoff (48.9 m%) das am häufigsten vertretene Element auf der Erde. So besteht die zugängliche Erdrinde zu 26.3 m% aus Silicium und damit sind vier von fünf Atomen der Erdkruste Silicium bzw. Sauerstoff.^[1]

Silicium lässt sich im Vergleich zu seinem Homologen Kohlenstoff aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität nie elementar in der Natur finden, sondern immer in Verbindungen integriert. So wird Silicium zum Beispiel in verschiedenen Salzen, den Silicaten gefunden. Weitverbreitet sind dabei Magnesium-, Calcium-, Eisen- und Aluminiumsilicate. Als Oxid ist es in der Natur in verschiedensten Formen kristallin (Die acht bekannten natürlichen kristallinen Siliciumdioxid-Modifikationen: Quarz, Christobalit, Tridymit, Coesit, Stishovit, Keatit, Melanophlogit und faseriges Siliciumdioxid) oder amorph (Bekannte natürliche amorphe Siliciumdioxid-Modifikationen: wasserfrei als Kieselglas, als Lechatelierit nach Blitzeinschlag in reinem Quarzsand sowie wasserhaltig als Opal als auch in Sinter- und Tufferden) häufig vertreten. Neben den Vorkommen in „toter“ Materie sind siliciumhaltige Verbindungen auch in Pflanzen, z. B. Gräsern, oder Lebewesen, den sogenannten Diatomeen (Kieselalgen) zu finden.^[1]

Aufgrund seiner Häufigkeit und Vielseitigkeit verwendet der Mensch Silicium und siliciumhaltige Verbindungen in vielen verschiedenen Gebieten, häufig auch in Kombination mit Porosität. So wurden innerhalb des letzten halben Jahrhunderts unterschiedlichste Methoden entwickelt und untersucht, um poröse Materialien auf Basis von Silicium und siliciumhaltigen Verbindungen

darzustellen. Ein Teil dieses Entwicklungsweges ist Abbildung 1 skizzenhaft dokumentiert.

In dieser Arbeit wird eine bestimmte Stoffklasse aus diesem Feld behandelt, die periodischen mesoporösen Organosilicas, kurz PMOs genannt. Diese Komposite basieren auf bis-silylierten Organosilanvorläuferverbindungen und vereinen die chemische Vielfalt der organischen Chemie mit der Robustheit einer anorganischen Silicamatrix, was sie in Kombination mit einer definierten Morphologie für viele Anwendungen hochinteressant macht. Aufgrund der vorliegenden Multiparametersyntheseprofile für die Erstellung solcher Materialien sind die Herstellungsprozesse nicht trivial und erfordern in der Praxis ein hohes Maß an empirischer Arbeit.

So ist Kreativität und Einfallsreichtum gefragt, um poröse und auf allen Größenskalen hochgeordnete Materialien mit gezielter Morphologie zu konzipieren, was Inhalt dieser Arbeit war. Es wurde untersucht, auf welchen Synthesewegen sich verschiedene bis-silylierte aromatische Vorläuferverbindungen (1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB), 1,4-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)-vinyl)benzol (BTEVB) und 2,5-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin (BTEVA)) gezielt in periodisch mesoporöse Materialien mit genau definierter Morphologie (Kugel, Kern-Schale-Partikel sowie Hohlkugel und inverser Opal) umsetzen lassen. Darüber hinaus wurden verschiedene Gesichtspunkte dieser Materialklasse eingehender untersucht: zum einen die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden und zum anderen die post-synthetische Integration von komplexeren organischen Brückeneinheiten (Azobenzol-Funktion) in ein poröses organisch-anorganisches Hybridmaterial. Alle dargestellten Materialien wurden mit geeigneten Analysemethoden auf ihre physikochemischen Charakteristika hin untersucht.

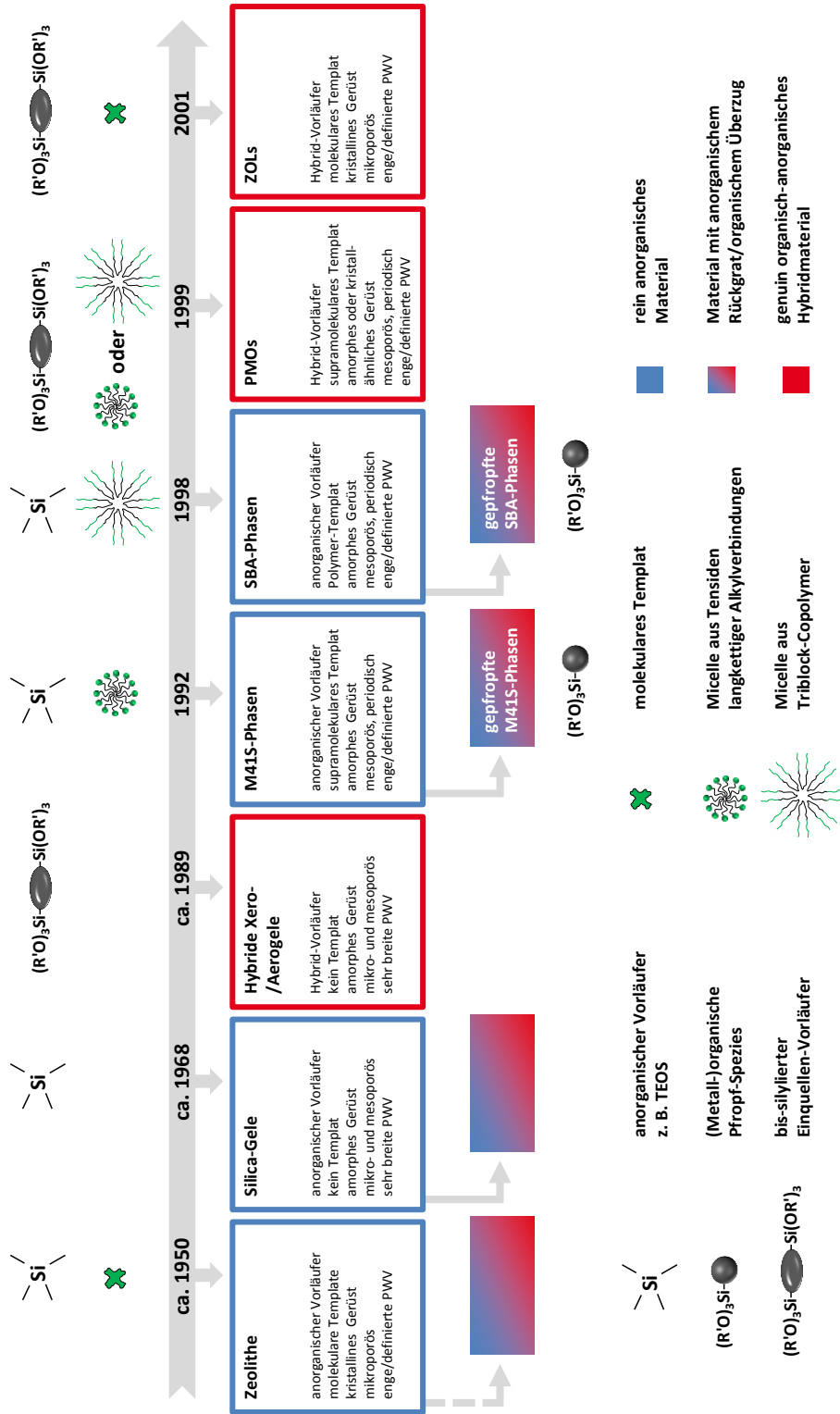


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Entwicklungsgeschichte silica-basierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien und verwandter Materialklassen (PWV: Porenweitenverteilung, TEOS: Tetraethylorthosilicat, M41S: family of mesoporous molecular sieves, SBA: Santa Barbara, PMO: periodisch mesoporöse Organosilica, ZOL: zeolites with organic group as lattice). Darstellung adaptiert von Hoffmann *et al.*[2]

1 EINLEITUNG

Dieser Abschnitt befasst sich mit den allgemeinen Grundlagen und Hintergründen zu den in dieser Dissertation durchgeführten praktischen sowie theoretischen Arbeiten.

1.1 Allgemeines

Die Porosität eines Körpers ist definiert als das Verhältnis seines Porenvolumens zu seinem Gesamtvolumen einschließlich des Porenvolumens.^[3] So verändert die Porosität das Eigenschaftsprofil vieler Werkstoffe und Substanzen gegenüber den nicht porösen Pendants, z. B. in Hinsicht auf die Dichte, die spezifische Oberfläche oder die mechanische Stabilität. Als physikalische Parameter sind neben der spezifischen Oberfläche für mögliche Applikationen die Porendimensionen sowie deren Zugänglichkeit von Bedeutung. Darüber hinaus spielt auch der chemische Charakter der porösen Werkstoffe eine entscheidende Rolle.

Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) gliedert Porenweiten in drei Bereiche: Poren, welche Weiten von kleiner 2 nm aufweisen, werden Mikroporen genannt, Poren mit Durchmessern zwischen 2 und 50 nm heißen Mesoporen und bei Porenweiten oberhalb von 50 nm wird von Makroporen gesprochen.^[4]

Wie in Abbildung 1 aufgezeigt, gibt es viele unterschiedliche poröse Materialien, welche eine Siliciumspezies beinhalten. 1992 entwickelte die *MOBIL OIL COMPANY* eine neue Synthesestrategie für Silicamaterialien mit geordneten Poren im Mesoporenbereich.^{[5][6]} Hierfür nutzten sie Moleküle

mit amphiphilen Charakter als Schablonen, welche regelmäßig angeordnete Strukturen ausbilden und mit der eingesetzten Silicaspezies in Wechselwirkung treten. Das wohl bekannteste über diese Syntheseroute dargestellte mesoporöse Material ist das *Mobil Composition of Matter* (MCM-41), welches eine eindimensional hexagonal geordnete, zylindrische Kanalstruktur aufweist. Weiterhin bekannt sind die MCM-48- (dreidimensionale, bikontinuierliche, kubische Kanalstruktur) und MCM-50-Materialien (zweidimensionales System von lamellaren Silicaschichten, welche in alternierender Anordnung mit Tensiddoppelschichten stehen).^[7] Diese reinen periodisch mesoporösen Silicaphasen zeigen neben vielen Vorteilen aber auch einen großen Nachteil. Der Nachteil dieser reinen Silicaphasen besteht darin, dass sie wenig differenzierte chemische Eigenschaften besitzen und damit für nachfolgende Reaktionen einer Limitierung unterliegen, da nur Oberflächensilanolgruppen für eine post-synthetische Modifikation zugänglich sind. So wurde in der Folgezeit intensiv daran geforscht, organische Komponenten, mit ihrer schier unendlichen chemischen Vielfalt, in das anorganische Silicanetzwerk zu integrieren, um so die bestehenden Materialien weiter aufzuwerten. Ein Durchbruch gelang dabei 1999 mit der Entwicklung der periodischen mesoporösen Organosilica (PMO), welche auf bis-silylierten Organosilicavorläuferverbindungen basieren und in diesem Jahr von drei unterschiedlichen Gruppen erstmals publiziert wurden.^{[8][9][10]} Dabei wurden von den drei Gruppen die bis-silylierten Vorläuferverbindungen 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan,^[9] 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethylen^{[9][10]} sowie 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan^[8] in Anwesenheit von aliphatischen Alkyltrimethylammoniumtensiden umgesetzt und so organische-anorganische Hybridmaterialien mit periodischen Porenordnungen erhalten. Seither kam es unter Nutzung unterschiedlichster Organosilicaquellen zur Darstellung diverser PMO-Materialien mit verschiedensten Porositätscharakteristika und Morphologien. Eine gute Übersicht hierzu bieten Hoffmann *et al.*^[11], Van der Voort *et al.*^[12], Croissant *et al.*^[13] sowie Chen *et al.*^[14] und die in diesen *Reviews* zitierte Primärliteratur.

Über diese Materialsymbiose aus Anorganik und Organik gepaart mit Porosität werden Materialien bzw. Werkstoffe geschaffen, die Eigenschaften

aufweisen, welche teilweise erheblich von denen der Einzelkomponenten abweichen und völlig neue Eigenschaftsprofile zeigen können, die somit für die verschiedensten Anwendungsgebiete von höchstem Interesse sind. Aus all dem ergibt sich, dass das Gebiet der periodischen mesoporösen Organosilica bei weitem noch nicht abschließend erforscht ist und mit dieser Arbeit weitere Bausteine dazu beigetragen werden können.

1.2 Silica- und Organosilicaphasen mit mesoskaliger Porosität

Wie bereits in Abschnitt 1.1 skizziert, wird bei der Synthese der mesoporösen Silica- bzw. Organosilica die traditionelle Sol-Gel-Chemie mit dem Einsatz supramolekularer Aggregate von amphiphilen Molekülen kombiniert, was in der Literatur als Endotemplatverfahren^{[11][15]} bezeichnet wird. Im Kontrast hierzu steht das sogenannte Exotemplatverfahren,^{[11][15]} bei dem vorher dargestellte „harte“ Template/Schablonen mit der jeweiligen Vorläuferverbindung imprägniert werden und nach Hydrolyse und Kondensation der Vorläuferverbindung das Templat mittels geeigneter Methoden entfernt wird, sodass schlussendlich das eingelagerte Material als poröses Gerüst erhalten wird. In den folgenden Abschnitten werden das Endo- bzw. Exotemplatverfahren sowie verschiedene Teilaspekte davon detaillierter beschrieben. Dazu gehören wahrer *versus* kooperativer Flüssigkristallmechanismus, mögliche Wechselwirkungsmechanismen mit Amphiphilen, die Möglichkeiten anorganische und organische Komponenten auf Silicabasis zu vereinen und die Unterschiede in der Sol-Gel-Chemie zwischen reinen Silica- und Organosilicaphasen.

1.2.1 Endotemplatverfahren

Die Synthese von Kondensationsprodukten aus Silica- bzw. Organosilicavorläuferverbindungen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ist aus der Sol-Gel-Chemie seit längerer Zeit bekannt.^{[16][17][18][19]}

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der eingesetzten Vorläuferverbindung ist von vielen unterschiedlichen Syntheseparametern, wie der Art der Vorläuferverbindung, dem Verhältnis von Alkoxygruppen zu Wasser, der Art des Katalysators und des Lösungsmittels sowie der

Reaktionstemperatur und dem pH-Wert und vielen weiteren Faktoren abhängig.^[7] So hat z. B. der eingesetzte pH-Wert einen starken Einfluss auf die Größe und den Vernetzungsgrad der entstehenden Partikel (siehe Abbildung 2).

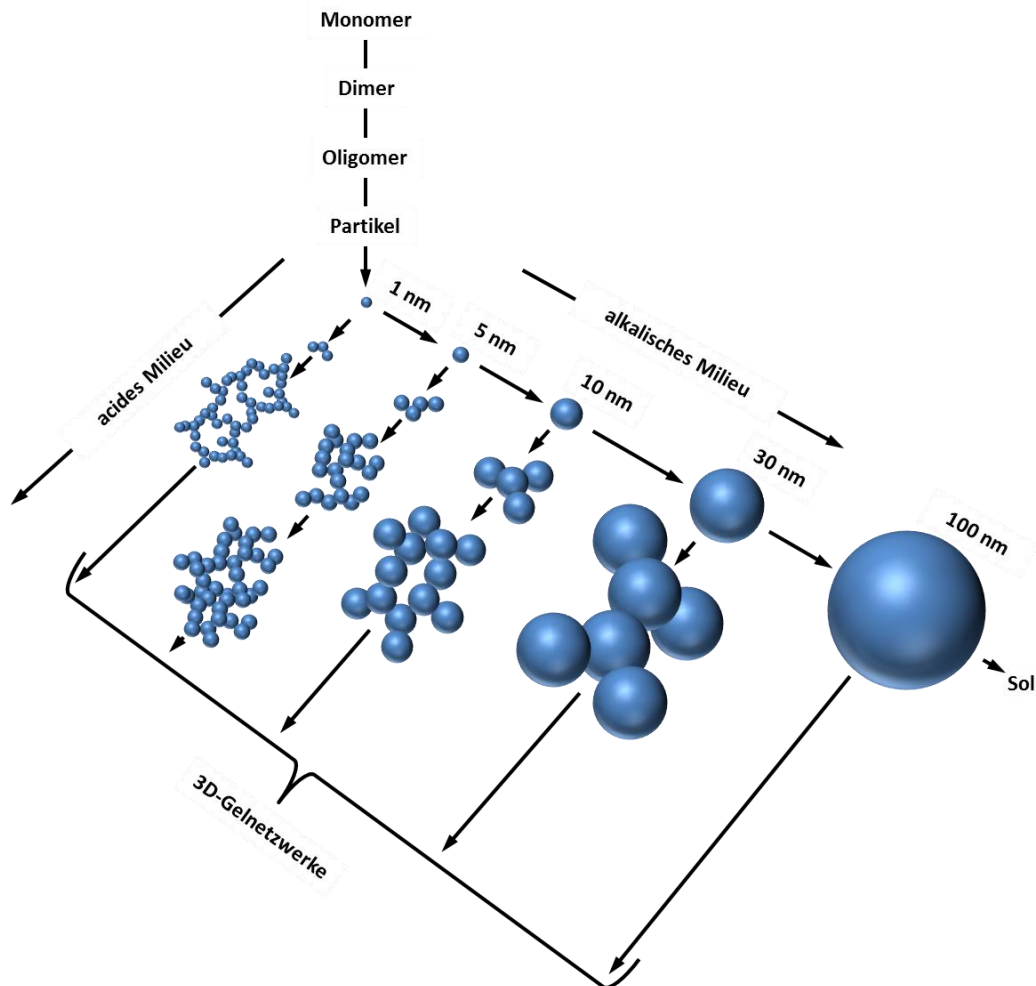


Abbildung 2 Schematische Übersicht zur strukturellen Entwicklung von Silicagelen in Abhängigkeit vom pH-Wert (3D: dreidimensional). Darstellung adaptiert von Schubert *et al.*^[7]

Wird dabei im aciden Milieu gearbeitet, findet eher eine Vernetzung anstelle eines Wachstums der Partikel statt und es werden lösungsmittel-durchtränkte Netzwerke erhalten. Im alkalischen Milieu bilden sich einzelne separierte Partikel aus, wobei deren Größe mit steigendem pH-Wert zunimmt.^[7] Das Verhalten von Silica-Vorläuferverbindungen im alkalischen Medium wurde von Stöber *et al.*^[20] verwendet, um die Größe (zwischen 50 nm und 2 μm) von unporösen sphärischen Silicapartikeln in Abhängigkeit der zugegeben Menge an Ammoniumhydroxid-Lösung zu steuern. Eine gute

Zusammenfassung zur Sol-Gel-Chemie stellen die Bücher von Brinker und Scherer^[21] sowie von Schubert und Hüsing^[22] dar.

Wird nun dieses Sol-Gel-Synthesekonzept in Verbindung mit supramolekularen Anordnungen von amphiphilen Molekülen genutzt, wird vom Endotempaltverfahren (auch *soft-matter templating* genannt) gesprochen, wie es die *MOBIL OIL COMPANY* erstmals einsetzte. Bei der Bildungsreaktion des Komposits aus Amphiphil und mesostrukturiertem Festkörper muss zwischen zwei verschiedenen Mechanismen für diesen Prozess unterschieden werden. So wird zum einen vom echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*true liquid crystal templating*, TLCT) gesprochen, wenn die Konzentration des Amphiphils so hoch ist, dass sich bei den eingestellten Syntheseparametern, wie pH-Wert und Temperatur, eine lyotrope flüssigkristalline Phase ausbildet. Hierfür ist das Vorhandensein einer (Organo)silicaquelle nicht nötig.^[23] Zum anderen ist auch ein Bildungsprozess möglich, bei dem sich die genannte Phase bereits bei geringen Mengen an Amphiphil im Reaktionsgemisch ausbildet. Dies geschieht, wenn eine kooperative Selbstorganisation des Amphiphils mit der in der Reaktionsmischung bereits vorliegenden Silicaquelle abläuft. Hierbei kann es ebenfalls zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Struktur kommen.^[24] In Abbildung 3 sind die beiden Synthesemechanismen graphisch veranschaulicht. Zu Beginn (1) kommt es zur Ausbildung von sphärischen Mizellen innerhalb des Reaktionsmediums, welche sich beim wahren Flüssigkristallmechanismus (2a) in Abhängigkeit der eingesetzten Amphiphilkonzentration zu einer bestimmten Mizellengeometrie anordnen (z. B. hexagonal, kubisch oder lamellar). Beim kooperativen Flüssigkristallmechanismus (2b) kommt es zur Ausbildung der Mizellengeometrie durch die Interaktion von zugegebener Vorläuferverbindung und Amphiphil, auch wenn die eingesetzte Amphiphilkonzentration allein eigentlich nicht zur Ausbildung einer Mizellengeometrie ausreicht. Über unterschiedliche Wechselwirkungen der Vorläuferverbindung mit bestimmten Teilen des Amphiphils kommt es zur Anlagerung der Vorläuferverbindung um die Amphiphilschablone (3). Durch anschließende Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Vorläuferverbindung wird das mesostrukturierte Kompositmaterial gebildet (4) und

über abschließende Entfernung (5) des Amphiphils durch beispielweise Calcination oder Extraktion das mesoporöse Material erhalten.^[25]

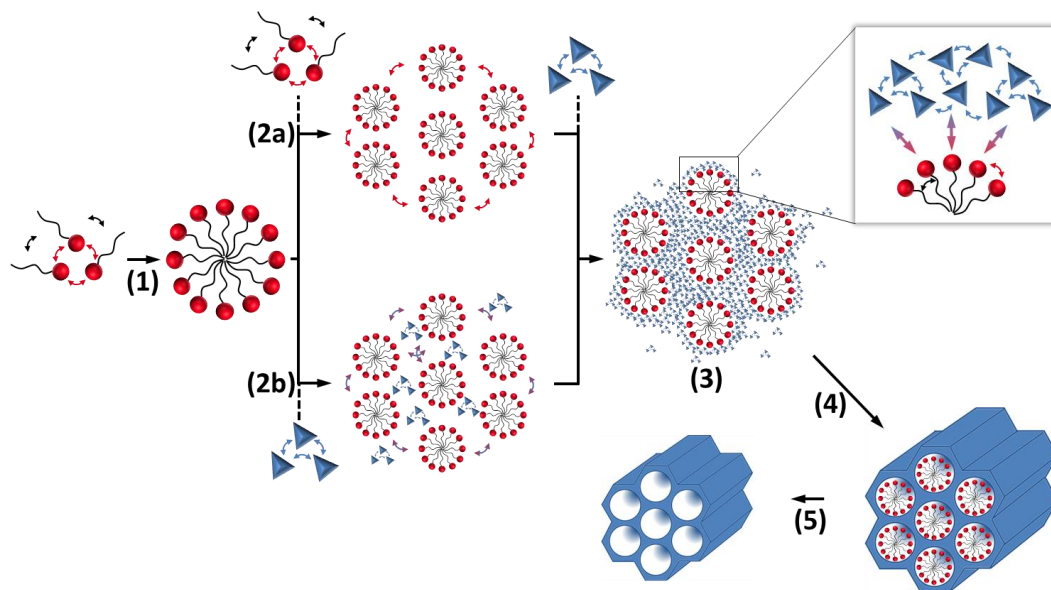


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Bildung von mesoporösem Material über den wahren sowie den kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. (1) Ausbildung von sphärischen Mizellen im Reaktionsmedium, (2a) Wahrer Flüssigkristallmechanismus: Ausbildung einer Mizellengeometrie in Abhängigkeit von der Amphiphilkonzentration, (2b) Kooperativer Flüssigkristallmechanismus: Ausbildung einer Mizellengeometrie durch Zugabe der Vorläuferverbindung und deren Wechselwirkung mit dem Amphiphil, (3) Durch Interaktion der Vorläuferverbindung mit dem Amphiphil kommt es zur Anlagerung der Vorläuferverbindung um die Amphiphilschablone, (4) Durch die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Vorläuferverbindung kommt es zur Ausbildung des mesostrukturierten Komposits, (5) Erhalt der mesoporösen Phase durch Entfernung des Amphiphils z. B. über Kalzination oder Extraktion. Darstellung adaptiert von Hoffmann *et al.* ^{[2][25]}

Eine weitere elementare Bedingung für die Entstehung poröser Silica- bzw. Organosilicamaterialien ist das Vorhandensein von attraktiven Wechselwirkungen zwischen der Silicaquelle und dem Templat, damit es überhaupt zum Einschluss des Templates kommen kann und keine Phasentrennung auftritt. Es können dabei unterschiedliche Arten von Wechselwirkungen auftreten, die nach einem Vorschlag von Huo *et al.*^{[26][27]} folgendermaßen kategorisiert und in Abbildung 4 dargestellt sind.

Hierbei steht *S* bzw. *N* für das Templat, welches ein Tensid (*surfactant, S*) oder ein neutrales Molekül *N*, wie etwa ein Amin, ein Polyethylenoxid oder ein anderes Molekül sein kann. *I* symbolisiert die anorganische Spezies (*inorganic species, I*), *X* bzw. *M* stehen für Vermittlerionen (Halogenide, Metallkationen). Läuft die Reaktion in einem alkalischen Milieu ab, in dem die

Silicaquelle als Anion vorliegt und kommen kationische Template wie quartäre Ammoniumsalze zum Einsatz, wird dieser Pfad als S^+I^- (Abbildung 4a) bezeichnet.

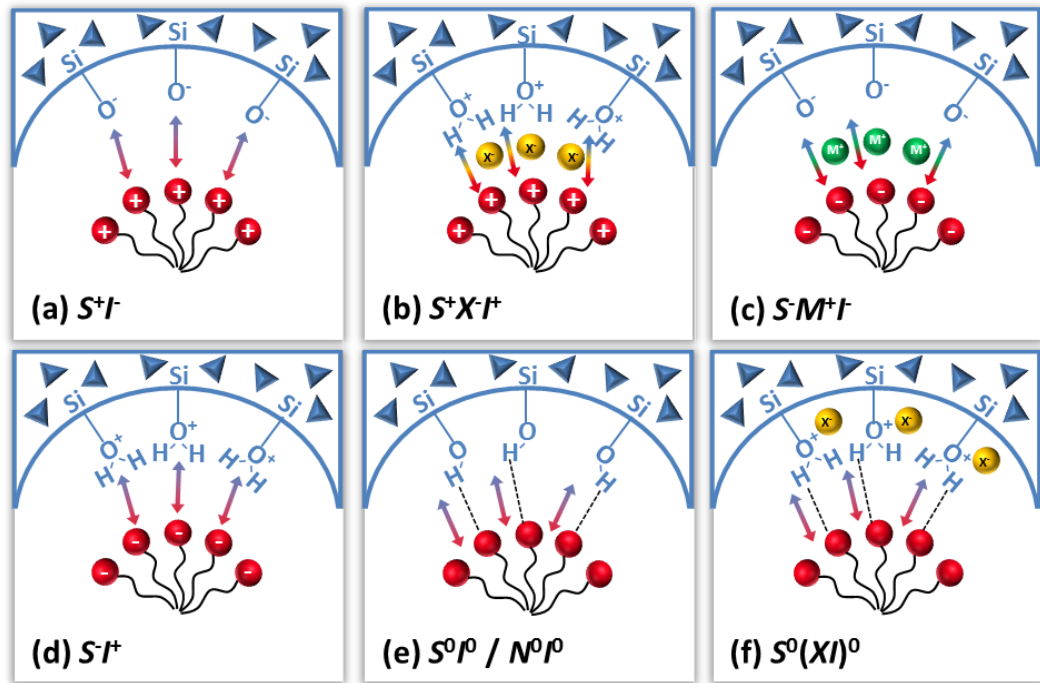


Abbildung 4 Schematische Darstellung von möglichen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Amphiphilen und anorganischer Spezies in acider, neutraler oder alkalischer Umgebung. (a) S^+I^- , (b) $S^+X^+I^-$, (c) $S^-M^+I^-$, (d) S^-I^- basieren auf elektrostatischen Wechselwirkungen und (e) S^0I^0 bzw. N^0I^0 , (f) $S^0(XI)^0$ auf Wasserstoffbrücken-Bindungen. Darstellung adaptiert von Hoffmann *et al.*^[2]

Wird statt des alkalischen Mediums ein acides verwendet und unterhalb des isoelektrischen Punktes (IEP) von Siliciumdioxid (pH-Wert ≈ 2) gearbeitet, liegt die anorganische Spezies mit einer positiven Ladung vor. Wird nun ein kationisches Tensid genutzt, so ist ein Vermittlerion für die Wechselwirkungen zwischen Templat und anorganischer Spezies nötig und der Syntheseweg wird mit $S^+X^+I^-$ (Abbildung 4b) bezeichnet. Liegt ein negativ geladenes Templat vor und wird in basischer Umgebung synthetisiert, wird wiederum ein Vermittlerion benötigt, um die Wechselwirkungen zur ebenfalls negativ geladenen anorganischen Spezies zu gewährleisten. Dieser Weg wird mit $S^-M^+I^-$ (Abbildung 4c) bezeichnet. Dahingegen wird kein Vermittlerion gebraucht, wenn bei sonst gleichen Bedingungen im sauren Medium gearbeitet wird. Hierbei wird von S^-I^- -Mechanismen (Abbildung 4d) gesprochen. Bei den genannten Wechselwirkungen (Abbildung 4a-d) stehen

elektrostatische Kräfte im Vordergrund, wohingegen es auch die Möglichkeit der attraktiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken gibt. Diese kommen beim Einsatz von nichtionischen Amphiphilen vor, wobei die anorganische Matrix ungeladen oder in Ionenpaaren vorliegt. Diese Synthesepfade werden als S^0I^0 bzw. N^0I^0 (Abbildung 4e) und $S^0(XI)^0$ (Abbildung 4f) bezeichnet.^{[2][26][27]}

1.2.2 Exotemplatverfahren

Beim Exotemplatverfahren (auch *nanocasting* oder *hard-templating* genannt) wird im Gegensatz zum Endotemplatverfahren ein anderer Syntheseansatz verfolgt. So beruht diese Technik auf der Infiltration/Imprägnierung von porösen Festkörpern mit der gewünschten Vorläuferverbindung und dem anschließenden Entfernen des als Templat/Schablone fungierenden porösen Festkörpers. Hierbei dienen poröse Silica-Materialien häufig als Exotemplat, da sie sowohl mit ungeordneten als auch mit geordneten Porensystemen gut synthetisch zugänglich sind. So nutzte Knox *et. al.*^[28] z.B. ein Silica-Gel um dieses mit Phenol und Urotropin zu füllen, um nach anschließender Polymerisation, Carbonisierung und Entfernung der Silicamatrix einen mesoporösen Kohlenstoff zu erhalten. Dies war zu Beginn der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts. Die erstmalige Anwendung eines Exotemplatverfahrens mit geordnetem mesoporösen Silica als Templat wurde von Wu *et. al.*^[29] 1994 sowie Ryoo *et. al.*^[30] 1999 durchgeführt und so Kohlenstoffe-Drähte bzw. Kohlenstoff mit periodisch angeordneten Poren erhalten. Ein weitverbreitetes Exotemplatverfahren ist das Infiltrieren von Kolloidkristallen aus sphärischen Partikeln unterschiedlichster Materialien, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS), Siliciumdioxid (SiO₂) und anderen, um nach der Entfernung des Kolloidkristalls ein invers strukturiertes Material (inverser Opal) zu erhalten. So wurden die ersten Abformungen von kolloidalen Kristallen mit verschiedensten Metalloxiden^{[31][32][33][34]} in der zweiten Hälfte der 90iger Jahre des letzten Jahrhunderts dargestellt.^[15] Seitdem wurde diese Technik auch für rein makroporöse Silicaphasen^{[31][32][34]} sowie hierarchisch porös aufgebaute Silicaphasen^{[34][35][36][37][38]} genutzt, wohingegen sie (Abbildung 5) für Organosilicaphasen und im Speziellen für PMO-Materialien fast gänzlich

ungenutzt ist. So sind dem Autor dieser Arbeit nur die Publikationen von Hatton *et. al.*^[39] und Zhu *et. al.*^[40] aus dem Jahr 2010 bzw. 2011 bekannt, in denen unterschiedliche Organosilane (Ethan-, Naphthalin-, Coumarinbausteine) zu Materialien mit inverser Opalmorphologie in Form von Filmen auf einem Glaträger umgesetzt wurden. Somit können die Arbeiten und Resultate zur Darstellung von inversen Opalen auf Basis von PMOs in der hier vorliegenden Dissertation als neue grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet angesehen werden.

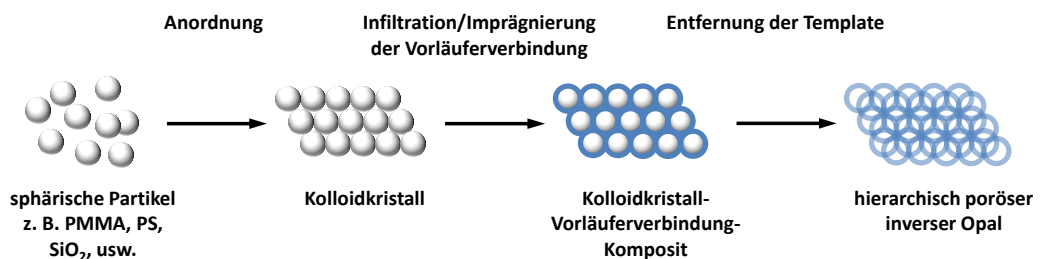


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Syntheseroute für hierarchisch poröse Strukturen (inverser Opal) über kolloidale Template. Darstellung adaptiert von Stein *et al.*^[37]

1.2.3 Organosilicaphasen mit mesoskaliger Porosität

Ein sehr reizvolles Forschungsgebiet für Materialwissenschaftler sind organisch-anorganische Kompositmaterialien, da sie die schier endlose chemische Vielfalt der organischen Chemie und die Robustheit von anorganischen Materialien in neuen Substraten vereinen, welche Eigenschaftsprofile aufweisen können, die sich gänzlich von denen der einzelnen Komponenten unterscheiden. Solche porösen Hybridmaterialien, welche Organosilicabausteine beinhalten, lassen sich über drei unterschiedliche Syntheserouten, die in der Abbildung 6 graphisch dargestellt sind, erschließen.^[11]

- Die post-synthetische Modifikation (Pfropfung, *grafting*) von geordneten/ungeordneten porösen reinen Silicaphasen.^[11]
- Die simultane Hydrolyse/Kondensation (Co-Kondensation) von reinen Silica- und Organosilica-Vorläuferverbindungen zugeordnet/ungeordnet porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien.^[11]

- Die Nutzung von bis-silylierten Organosilanen als Vorläuferverbindungen für den Einbau von verbrückenden organischen Bausteinen in die Porenwände des porösen Hybridmaterials (Darstellung von geordnet/ungeordnet porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien und periodisch mesoporösen Organosilica).^[11]

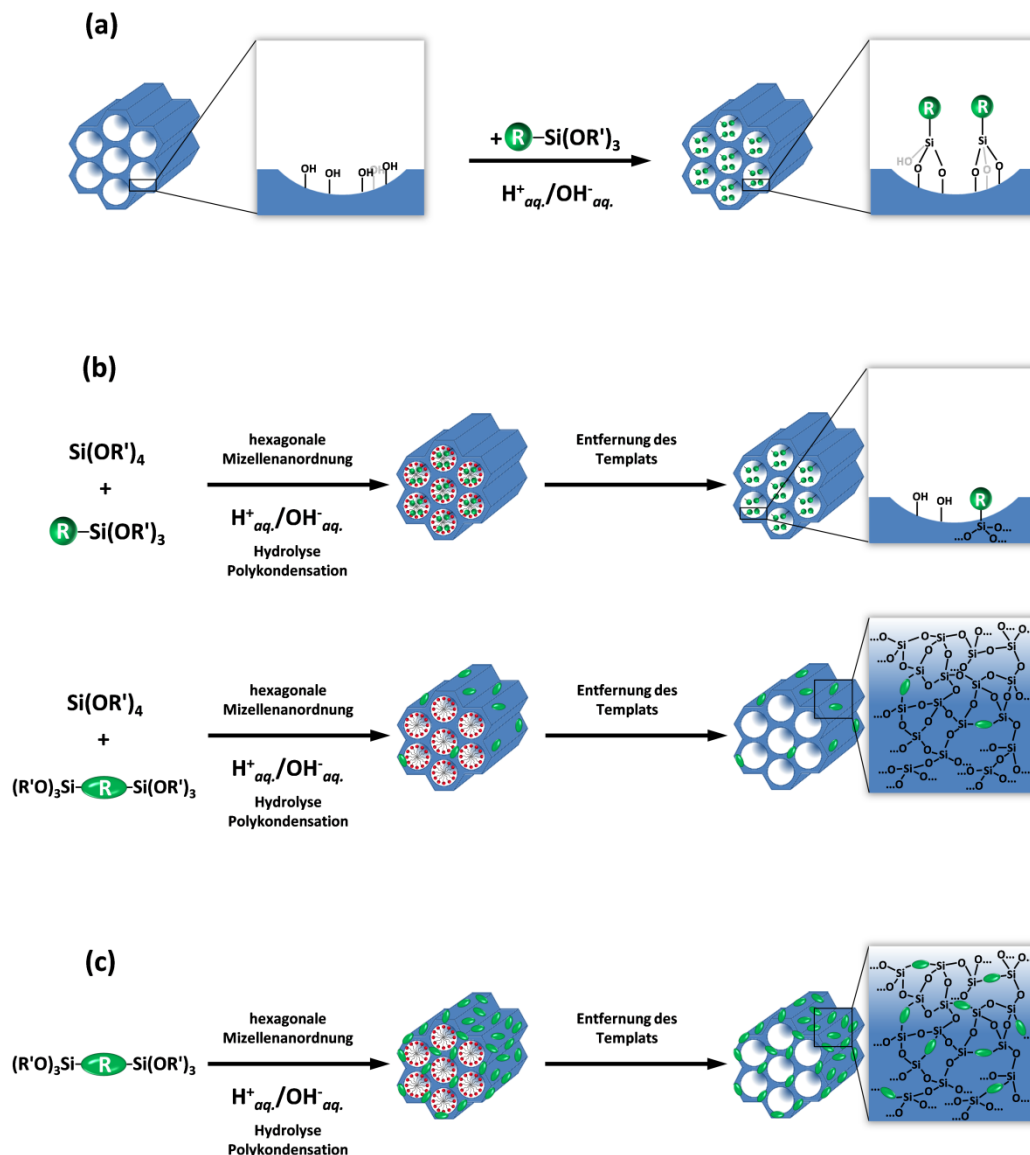


Abbildung 6 Schematische Illustration der unterschiedlichen Möglichkeiten geordnet/ungeordnet poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien darzustellen. (a) Postsynthetische Modifikation von geordnet/ungeordnet porösen reinen Silicaphasen mit Organosilanen des Typs $(R'O)_3SiR$, (b) Co-Kondensation von Silanen des Typs $Si(OR')_4$ mit Silanen des Typs $(R'O)_3SiR$ bzw. $(R'O)_3SiR-Si(OR')_3$, (c) Nutzung von Silanen des Typs $(R'O)_3SiR-Si(OR')_3$ als Vorläuferverbindung für die Synthese von geordnet/ungeordnet porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien bzw. PMO-Materialien, R: organisch, funktionelle Gruppe. Darstellung adaptiert von Hoffmann *et al.*^{[2][25]}

Im Vergleich miteinander zeigen die drei Methoden zur Erzeugung von Organosilicaphasen mit mesoskaliger Porosität sowohl Vor- als auch Nachteile.

So weist das post-synthetische Funktionalisieren (Abbildung 6a) mit monosilylierten Organosilanen des Typs $(R'O)_3SiR$ von reinen porösen Silicaphasen über deren Silanolgruppen verschiedene Vorteile auf. Zum einen kann als Rest R prinzipiell jede beliebige organische Funktion ins System eingebracht werden und zum anderen wird die Porengeometrie und -anordnung von der eingesetzten Silicamatrix vorgeben und ist somit unabhängig vom post-synthetischen Modifizierungsprozess. Nachteile bei dieser Art der Einbringung von organischen Funktionen sind die Reduzierung der Porositätscharakteristika (spezifische Oberfläche, Porenweite, kumulatives Porenvolumen) des porösen Ausgangsmaterials sowie eine mögliche inhomogene Verteilung und ein geringer Belegungsgrad der eingebrachten organischen Spezies aufgrund von teilweisem oder gänzlichem *pore blocking*. Unter *pore blocking* wird der Verschluss von Poren am Poreneingang durch das zu „pfropfende“ Reagenz verstanden, da dieses zuerst am Poreneingang auf mögliche Bindungspartner trifft.^{[2][11][25]}

Über die Co-Kondensation (Abbildung 6b) von Silanen des Typs $Si(OR')_4$ mit Silanen des Typs $(R'O)_3SiR$ oder $(R'O)_3SiRSi(OR')_3$ in Anwesenheit von strukturdirigierenden Agentien (SDA) lassen sich geordnete poröse Organosilicaphasen darstellen, bei den die organischen Reste (R) kovalent im Silicanetzwerk integriert sind. Die Vorteile der Co-Kondensationsmethode sind, dass es bei dieser Synthesestrategie nicht zum *pore blocking* kommen kann, da die organischen Reste direkte Bestandteile der Silicamatrix sind und eine homogenere Verteilung der organischen Funktionen gegenüber dem post-synthetischen Funktionalisierungsansatz erreicht werden kann. Als Nachteile der Co-Kondensationsmethode können verschiedene Aspekte angesehen werden. So zeigt sich ein Verlust der mesoskopischen Ordnung der Produkte mit dem Anstieg an $(R'O)_3SiR$ oder $(R'O)_3SiRSi(OR')_3$ im Reaktionssystem.^[11] Des Weiteren ist aufgrund der unterschiedlichen Hydrolyse- und Konsationsgeschwindigkeiten der einzelnen eingesetzten Silane ein niedrigerer Gehalt an organischen Funktionen im Produkt zu beobachten, als es die eingesetzte Ausgangsmenge im Reaktionsmedium

vorgibt. So kann es zur sogenannten teilweisen oder gänzlichen Homokondensation (Kondensation von gleichartigen Silanen im Reaktionsmedium) kommen und somit eine inhomogene Verteilung der organischen Funktionen im Produkt auftreten. Ein methodischer Nachteil der Co-Kondensation und auch im Allgemeinen bei Synthesen von porösen Organosilicas, bei denen die organische Funktion schon im System vorhanden ist, bevor das SDA entfernt wird, ist die Entfernung des SDAs ohne die Zerstörung der organischen Reste im Material. Meist können deswegen nur extraktive Methoden anstatt einer Calcination genutzt werden.^{[2][11][25]}

Die Nutzung eines einzelnen Organosilans als Vorläuferverbindung für die Synthese von porösen organisch-anorganischen Hybriden (Abbildung 6c) weist gegenüber den vorher aufgezeigten Methoden der post-synthetischen Modifikation und der Co-Kondensation große Vorteile auf. Die Hydrolyse und Kondensation von bis-silylierten Organosilanen des Typs $(R'O)_3SiRSi(OR')_3$ mit R als verbrückende organische Einheit bei Synthesen ohne den Einsatz eines SDAs führt zu Xerogelen bzw. Aerogelen.^{[17][18][41][42]} Unter bestimmten Synthesebedingungen und der Verwendung von SDAs während der Synthese führt diese Methode zu einer Substanzklasse, den PMOs, welche erstmals 1999 in der Literatur Erwähnung fanden.^{[8][9][10]} Diese Materialien weisen eine homogene Verteilung der organischen „Brücke“/Funktion im dreidimensionalen Netzwerk der Organosilicamatrix auf mit der höchstmöglichen Beladung an organischer Funktion im Produkt aufgrund der Beschaffenheit der eingesetzten Vorläuferverbindung.^{[2][11][25]} Des Weiteren zeigen die so dargestellten Materialien keine Einbußen in ihren Porositätscharakteristika und können spezifische Oberflächen von über $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aufweisen.^[43]

Die Materialien, welche über die Syntheseroute mit einer einzelnen bis-silylierten Organosilan-Vorläuferverbindung dargestellt werden, gelten daher als die porösen Organosilica mit dem größten technischen Anwendungspotenzial, z. B. in den Sektoren der Katalyse, der Adsorption, der Chromatographie, der Nanoelektronik oder bei Wirkstoff-Freisetzungssystemen.^[11]

1.2.4 Silane *versus* bis-sylierte Organosilane

Die von der *MOBIL OIL COMPANY* eingeführte Darstellungsmethode für periodische mesoporöse Silicamaterialien^{[5][6]} wurde in den folgenden Jahren weiter ausgebaut und untersucht. Die Methode geht von der Sol-Gel-Chemie aus, die über die Zugabe von SDAs beeinflusst wird.

Der herkömmliche Sol-Gel-Prozess von z. B. Tetraethylorthosilicat (TEOS) läuft über die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Einzelmolekülen über Monokieselsäuren, Dikieselsäuren hin zu Oligokieselsäuren und schließlich zu Solpartikeln von ca. 1 bis 50 nm ab. Überschreitet die Anzahl der Solpartikel einen bestimmten Punkt, die sogenannte Perkolationsschwelle (Packungsdichte: ca. 0.6), bildet sich ein kontinuierliches dreidimensionales Netzwerk, das sogenannte Gel, aus. Durch verschiedenste Techniken der Trocknung^[7] für den Gelzustand oder Fällung für den Solzustand können unterschiedlichste Produktmodifikationen erhalten werden, wie z. B. flokkuliertes Silicat, Xerogel oder Aerogel.^[7]

Bereits beim klassischen Sol-Gel-Prozess ohne die Zugabe von SDAs zeigen sich Unterschiede im Verhalten der bis-sylierten Organosilane im Vergleich zu „normalen“ Silanen. Der auffälligste Unterschied ist die verwendete Konzentration an Monomer im Reaktionsmedium. So werden bei der Darstellung von Gelen aus bis-sylierten Organosilanen im Vergleich zu Gelen aus Tetraalkoxysilanen wesentlich geringere Monomerkonzentrationen benötigt.^{[18][41][42]} Loy *et al.*^[41] berichteten z. B., dass für die Synthese eines Gels aus 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) eine Konzentration von 0.04 M ausreicht, wohingegen beim Einsatz von TEOS ca. 1.9 M für die Gelierung benötigt werden. Dieser Konzentrationsunterschied lässt sich möglicherweise über die Anzahl der reaktiven Gruppen und die Größe der eingesetzten Moleküle erklären. So weist z. B. BTEB im Gegensatz zu TEOS zwei Siliciumatome mit jeweils drei Ethoxygruppen auf, während TEOS nur ein Siliciumatom mit vier Ethoxygruppen besitzt. Des Weiteren ist das BTEB-Monomer räumlich gesehen wesentlich größer als das eher „punktförmige“ TEOS-Monomer und damit ist ein Aufeinandertreffen mit anschließender Reaktion zweier BTEB-Monomere im Reaktionsvolumen wahrscheinlicher.

Wird der Sol-Gel-Prozess in Verbindung mit einem Amphiphil durchgeführt, kann dieser darüber beeinflusst werden. Bei den Amphiphilen handelt es sich um Tenside wie z. B. das Cetyltrimethylammoniumbromid oder -chlorid (CTAB bzw. CTAC), die kationischer Natur sind, oder um anionische Tenside wie Alkylsulfate und Alkylethersulfate. Weiterhin werden nicht ionische Block-Copolymere eingesetzt, wie das Pluronic P-123, welches ein Poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid) ist und aus der Gruppe der Poloxamere stammt. Die Abbildung 7 zeigt den allgemeinen strukturellen Aufbau unterschiedlicher amphiphiler Molekültypen.

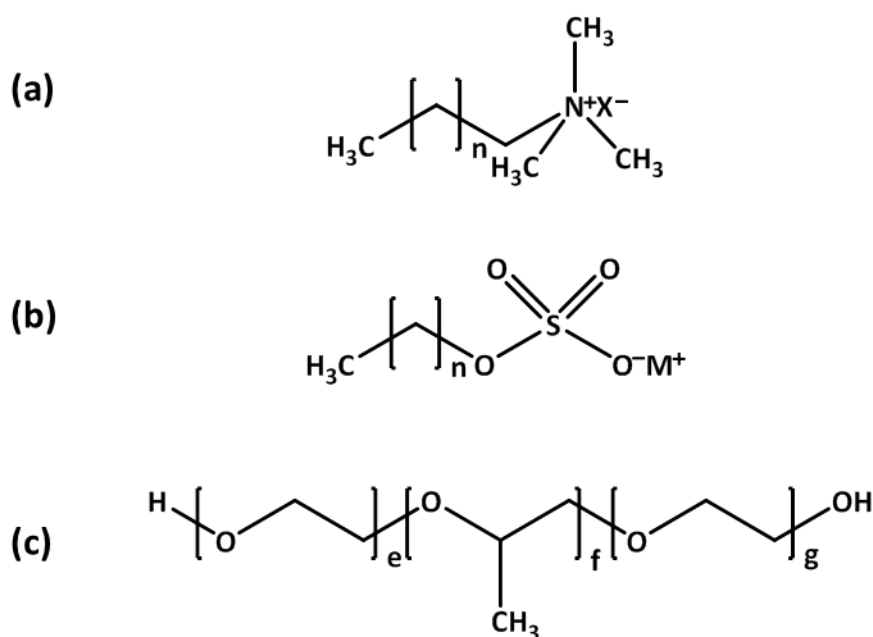


Abbildung 7 Allgemeiner struktureller Aufbau unterschiedlicher amphiphiler Molekültypen. (a) Kationisches Tensid mit positiv geladener Trimethylammonium-Kopfgruppe (X⁻: z. B. Halogenide), (b) Anionisches Tensid mit negativ geladener Sulfat-Kopfgruppe (M⁺: z. B. Alkalimetallkationen), (c) Block-Copolymer auf Basis von Poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid).

Tenside haben eine polare Kopfgruppe und einen unpolaren Rest, der meistens aus einer Alkylkette besteht. Block-Copolymere sind amphiphile Substanzen, deren Teilblöcke unterschiedlich stark hydrophil bzw. hydrophob sind. Zum Beispiel haben die Propylenoxid-Gruppen im P-123 einen hydrophoberen Charakter als die Ethylenoxid-Blöcke. Dieser Aufbau ruft ein ähnliches Verhalten der Block-Copolymere gegenüber einem Lösungsmittel hervor, wie es auch andere Amphiphile zeigen.

Liegen Amphiphile in einem Überschuss an Lösungsmittel vor, verhalten sie sich wie einzelne Moleküle in Lösung, die nicht miteinander wechselwirken. Sie versuchen durch Anlagerung an der Gas-Flüssigkeits-Grenze die Berührungsfläche eines Lösungsmittel-abhängigen Teilbereiches ihres Aufbaus mit dem Lösungsmittel zu minimieren. Ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micellar concentration* (CMC)), ist die Grenzfläche voll belegt und die SDAs sind zu einer Minimierung im Volumen gezwungen, welche durch Ausbildung von Mizellen gelingt. Die Form und Anordnung der Mizellen im Volumen ist von der Konzentration des Amphiphils abhängig und weist dabei signifikante Bereiche auf. So bilden sich mit Erhöhung der Konzentration zuerst einfache Kugel- und Stäbchenmizellen, im weiteren Verlauf bilden sich hexagonale und kubische Anordnungen der Mizellen, bis die Amphiphile schließlich in eine lamellare Anordnung übergehen. Die jeweiligen Bereichsgrenzen sind von Amphiphil zu Amphiphil unterschiedlich.

Wie in Abschnitt 1.2.1 erläutert können die Amphiphile über unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen mit der Silica- bzw. Organosilicaspezies interagieren. Hierbei spielen die physikalischen Größen, des Ladungsausgleichs (*charge matching*) und der Ladungsdichte eine entscheidende Rolle. Die Ladungsdichte der Reaktionsteilnehmer ist eine dynamische physikalische Größe im Reaktionssystem und nimmt mit der Dauer der Reaktionszeit ab,^[44] wodurch die Interaktion von Amphiphil und Silica- bzw. Organosilicaspezies mit der Reaktionszeit schwächer wird. In der Abbildung 8 sind Möglichkeiten der Ladungsdichtenänderung aufgezeigt.

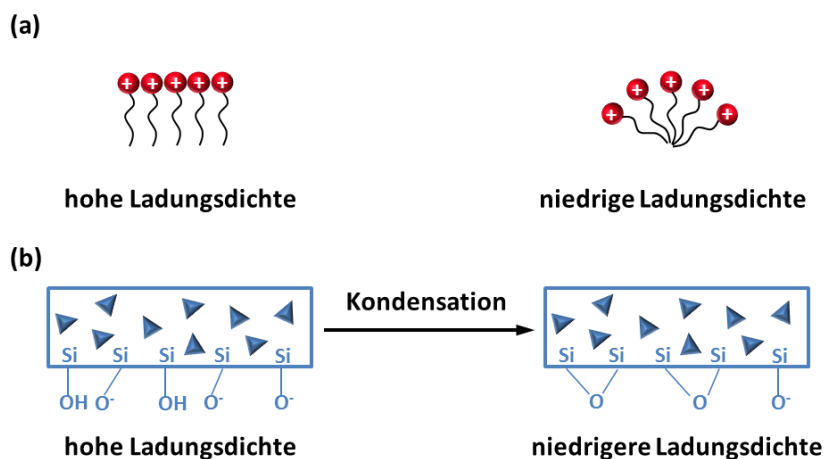


Abbildung 8 Schematische Darstellung der Änderung der Ladungsdichten, die in Silica/Tensid-Kompositen während der Phasentransformation auftreten. (a) Die Änderung der Tensidanordnung von z. B. lamellar zu hexagonal geht mit einer Reduktion der Ladungsdichte einher, da die gleiche Anzahl von Tensidmolekülen nun eine größere Fläche einnimmt. (b) Die Kondensation und Deprotonierung von Silanolgruppen führt mit fortlaufender Reaktionszeit ebenfalls zur Abnahme der Ladungsdichte. Darstellung adaptiert von Tolbert *et al.*^[44]

Das Verhalten der Ladungsdichtereduktion mit fortlaufender Reaktionszeit ist für Silica- sowie Organosilicaspezies ähnlich, wohingegen es beim Ladungsausgleich zwischen der Mizellenanordnung und der Silica- bzw. Organosilicaphase einen Unterschied gibt. So werden reine Silicaphasen formal durch $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine gebildet, wohingegen Organosilicaphasen aus zwei mittels Organik verbückten $[\text{SiO}_3]^{3-}$ -Bausteinen bestehen, welche aus bis-silylierten Organosilanen gebildet werden. Die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine können sich aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnung und damit einhergehenden hohen Ladungsdichte sehr gut an die Mizellenoberfläche „anschießen“ und somit einen günstigen Ladungsausgleich hervorrufen. Bei den Organosilicaphasen aus bis-silylierten Organosilanen ist dies nicht der Fall. So werden zwar die mizellaren Oberflächenladungen, welche den $[\text{SiO}_3]^{3-}$ -Bausteinen gegenüberstehen abgesättigt, aber dies trifft nicht auf die mizellaren Oberflächenladungen zu, die den organischen Brücken gegenüberstehen. Dies führt zu einem energetisch „ungünstigen“ Fall mit nicht kompensierter Ladung an der Mizellenoberfläche, was eine geringere Affinität der Mizellenanordnung zum Organosilicagerüst zur Folge hat und somit die Ausbildung des Komposits hemmen kann. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 9 graphisch veranschaulicht. Eine weitere Herausforderung bei der Synthese von periodisch porösen Organosilicaphasen gegenüber reinen

geordnet porösen Silicaphasen stellt die organische Einheit in den bis-silylierten Vorläuferverbindungen dar. In Abhängigkeit der chemischen Beschaffenheit der organischen Einheit kann diese positive sowie negative induktive bzw. mesomere Effekte auf die Siliciumatome in der Vorläuferverbindung haben und somit die Ladungsdichte und die Reaktivität der Vorläuferverbindung beeinflussen. Weiterhin können Heteroatome wie Stickstoff (N), Sauerstoff (O) oder Schwefel (S) in der organischen Einheit Einfluss auf deren Wechselwirkungscharakter gegenüber der mizellaren Anordnung nehmen z. B. über Wasserstoffbrückenbindungen. Auch zeigte sich, dass alle bisher hergestellten PMO-Materialien lediglich gesättigte aliphatische organische Einheiten, Ethenbrücken oder kleine (hetero)aromatische organische Einheiten enthielten. Dies deutet darauf hin, dass die verbrückende organische Einheit nicht zu flexibel sein darf, sollen wirkliche PMO-Materialien erhalten werden und nicht ungeordnet poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien.^[11]

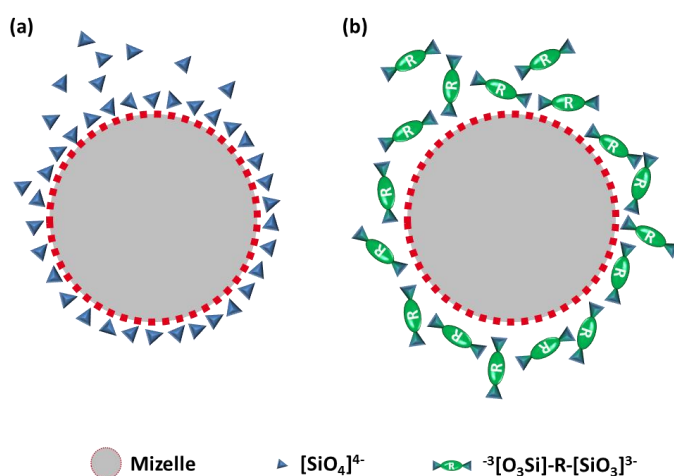


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Interaktion von Silanen (z. B. TEOS) bzw. bis-silylierten Organosilanen (z. B. BTEB) an der Mizellenoberfläche/den mizellaren Kopfgruppen. (a) Die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine können sich aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnung und der damit einhergehenden hohen Ladungsdichte sehr gut an die Mizellenoberfläche anpassen und somit einen günstigen Ladungsausgleich hervorrufen, wodurch ein hoch geordnetes Komposit entsteht. (b) Bei der Nutzung von bis-silylierten Organosilanen ist dies nicht der Fall. Hier können zwar die $[\text{SiO}_3]^{3-}$ -Bausteine die ihnen räumlich gegenüber stehende Mizellenoberflächenladung absättigen, aber für die Mizellenoberflächenladung, welche den organischen Brücken gegenüber steht, ist dies nicht der Fall.

1.3 Periodische mesoporöse Organosilica

Periodische mesoporöse Organosilicas (PMOs) werden hauptsächlich über bis-silylierte Organosilanvorläuferverbindungen des Typs $(R'O)_3SiRSi(OR')_3$ mittels Endotemplatverfahren synthetisiert, wie 1999 erstmals von den Gruppen um Inagaki^[8], Stein^[9] sowie Ozin^[10] beschrieben. Hierbei fungiert die organische Einheit (R) als verbrückendes Element zwischen den beiden Alkoxysilyleinheiten und erlaubt es, so die organische Funktion homogen in den Porenwänden zu integrieren. Seit nunmehr ca. 20 Jahren wird auf diesem Gebiet geforscht und untersucht, wie sich durch die Nutzung unterschiedlicher bis- und multi-silylierte Organosilane^{[11][12]} (Abbildung 10), verschiedenster Amphiphile (kationische bzw. anionische Tenside, Block-Copolymere, *etc.*), durch Variation des pH-Werts, dem Einsatz unterschiedlichster Lösungsmittelkompositionen und weiteren Syntheseparametern die Eigenschaftsprofile von PMO-Materialien beeinflussen lassen. Das größte Interesse gilt hierbei den Porositätscharakteristika (hohe Periodizität der Porenanordnung, hohe spezifische Oberfläche, schmale Porengrößenverteilung usw.) und der Porenwandbeschaffenheit (amorpher oder *crystal-like*^{[45][46]} Porenwandaufbau) der PMO-Materialien sowie dem Einbringen von komplexen organischen Einheiten, welche Heteroatome beinhalten können. Darüber hinaus wird versucht, PMO-Materialien zu generieren, die Bi- bzw. Multifunktionalität in Bezug auf die organische Brücke aufzeigen. Ebenfalls von großem Interesse ist die Synthese von PMO-Materialien mit definierter Morphologie.

Diese kurze Einleitung zeigt, wie komplex und interessant das Forschungsgebiet der PMO-Materialien ist. Im Folgenden wird der Fokus auf bestimmte Punkte aus diesem Gebiet gelegt, mit welchen auch in dieser Arbeit umgegangen werden musste.

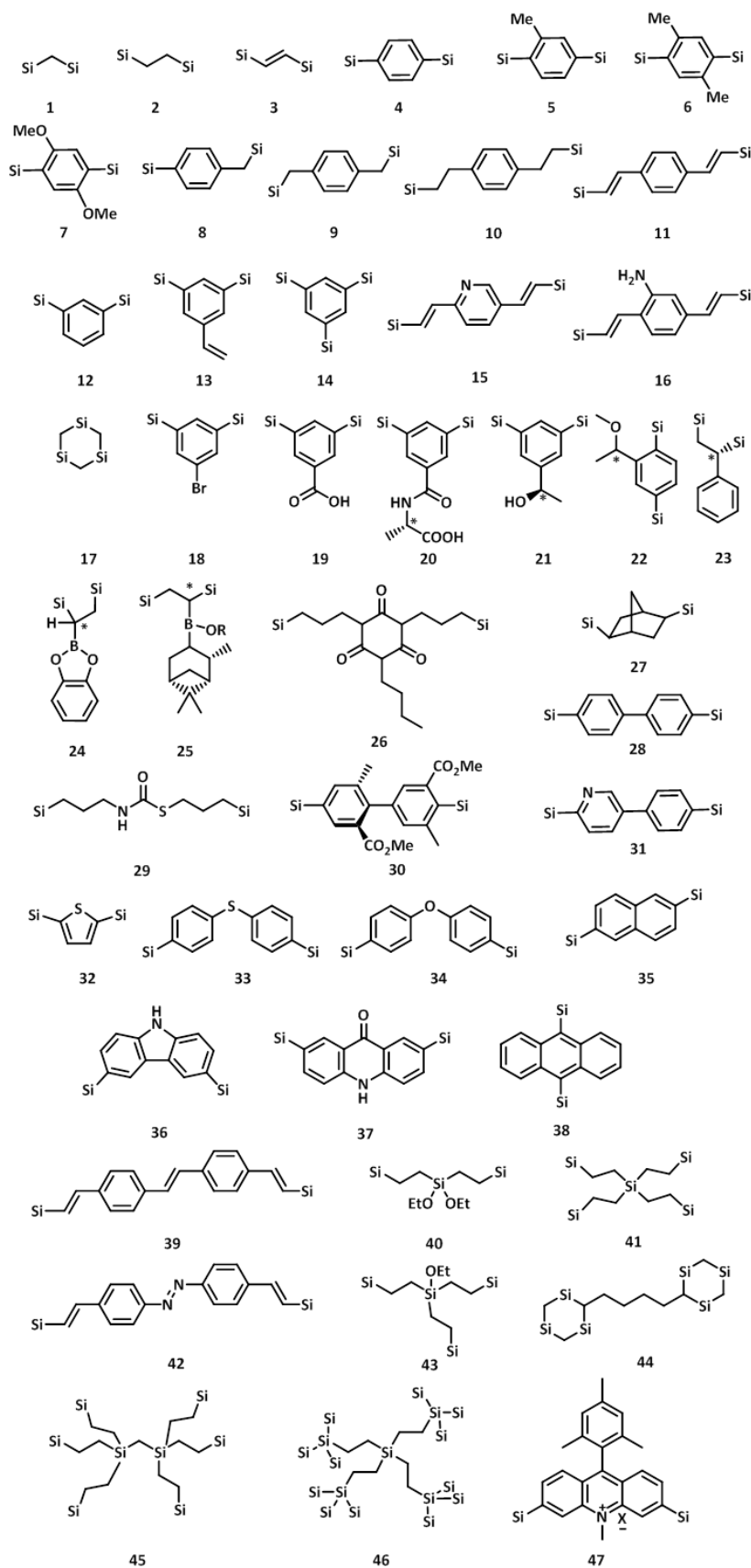


Abbildung 10 Darstellung von PMO-Vorläuferverbindungen, welche bereits für Synthesen von PMO-Materialien Verwendung fanden (Endständige Si: Siliciumalkoxygruppen). Darstellung adaptiert von Hoffmann *et al.*^[11] und Van der Voort *et al.*^[12]

1.3.1 Aromatische PMO-Materialien

Im selben Jahr, in dem es zur Einführung der PMOs kam, wurden von Yoshina-Ishii *et al.*^[47] die ersten PMO-Materialien mit einer aromatischen Brücke synthetisiert. Es zeigte sich, wie in Abschnitt 1.2.4 bereits erwähnt, dass die längste aliphatische Kohlenwasserstoffkette in Organosilica-vorläuferverbindungen zwei Kohlenstoffatome besitzen durfte, um ein periodisches mesoporöses Produkt zu erhalten. Dies ist ein Indiz dafür, dass eine zu hohe Flexibilität der organischen Brückenkomponente nicht zu dem gewünschten Erfolg in Bezug auf eine hohe Ordnung im Material führt, wohingegen aromatische Systeme von Grund auf relativ starr sind und somit einen vielversprechenden Ansatz eröffnen.^[11]

So nutzten Yoshina-Ishii *et al.*^[47] 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) sowie 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET) als Vorläuferverbindung und Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als SDA in einem ammoniakalischen Medium in Anlehnung an eine Literatursynthese^[10] für ein PMO-Material mit einer Ethylenbrücke. Dabei zeigte sich, dass bei der Nutzung von ammoniakalischen Reaktionsbedingungen eine nahezu vollständige Abspaltung der organischen Brücken von den Siliciumatomen stattfindet. PMO-Materialien mit hochgradiger struktureller Ordnung wurden nur unter leicht sauren Bedingungen und Verwendung von Cetylpyridiniumchlorid (CPCI) als SDA erhalten. Für das Benzol-verbrückte Produkt konnten mittels Stickstoff-Physisorption eine Porenweite von 2.0 nm und eine spezifische BET-Oberfläche (Methode nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, siehe Abschnitt 3.2) von 1365 m²g⁻¹ ermittelt werden, wobei die Si-C-Bindungsspaltung aber auch bei diesen Synthesebedingungen nicht vollständig unterdrückt werden konnte.

In der Folgezeit wurde versucht, die Porendurchmesser der PMO-Materialien zu erweitern, besonders in Hinblick auf mögliche Applikationen. Die Porendurchmesser, der durch Strukturdirigierung mittels ionischer Tenside hergestellten PMO-Materialien, waren beschränkt auf den Bereich zwischen 2 und 5 nm.^[11]

Inagaki und Mitarbeiter^{[45][48]} stellten 2002 PMO-Materialien auf Basis von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und den SDAs Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC) sowie Pluronic P-123 her. Die Synthesen liefen unter

alkalischen^[45] bzw. aciden^[48] Rahmenbedingungen ab. Die Gruppe erhielt für die Synthese mit OTAC ein PMO-Material mit einer Porenweite von 3.8 nm und einer spezifischen BET-Oberfläche von 818 m²g⁻¹. Dieses Material wies bei der Röntgenpulverdiffraktometrieanalyse neben Reflexen, die einer zweidimensional, hexagonalen Mesophase (*p6mm*) zugeordnet wurden, vier weitere Reflexe im Winkelbereich $2\theta > 10^\circ$ auf, welche auf eine Periodizität von 7.6 Å auf molekularer Ebene hinweisen. Die Gruppe bestätigte das Ergebnis einer kristallähnlichen Anordnung der organischen Brücke innerhalb der Porenwände mit hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen und einem Kraftfeld-basierten Computermodel. Auf das Phänomen der *crystal-like* Ordnung in PMO-Materialien wird in Abschnitt 1.3.2 näher eingegangen.

Das PMO-Material, welches mit P-123 dargestellt wurde, zeigte eine stäbchenförmige Morphologie. Diese Stäbchen hatten Durchmesser von 0.1 bis 1 µm und Längen von 2 bis 20 µm. Das Porensystem dieses Materials wies ebenfalls eine zweidimensional-hexagonale Struktur auf, bei der die Poren als Kanäle parallel zur Längsachse der Stäbchen verliefen. Die Autoren wiesen darauf hin, dass aufgrund eines sehr breiten und schwachen Reflexes bei ca. $2\theta = 12^\circ$ ebenfalls auf eine periodische Ordnung der organischen Brückeneinheiten geschlossen werden kann. Das PMO-Material wies eine Porenweite von 6.0 nm und eine spezifische BET-Oberfläche von 792 m²g⁻¹ auf. Durch eine post-synthetische Behandlung bei 373 K für 72 h in Wasser konnte die strukturelle Ordnung des PMO-Materials noch verbessert und ein Porendurchmesser von 7.4 nm sowie eine spezifische Oberfläche von 1029 m²g⁻¹ erhalten werden.

Die Ergebnisse für diese PMO-Materialien, die aus ein und derselben Organosilicavorläuferverbindung hergestellt wurden, zeigen, dass die Möglichkeit der Einstellung der Porositätseigenschaften durch geschickte Syntheseführung besteht. So war das PMO-Material, welches mittels P-123 synthetisiert wurde, das erste aromatisch-verbrückte Material mit größeren Poren.^[11] Um noch größere Porendurchmesser zu generieren, können sogenannte *swelling agents* eingesetzt werden, bei denen es sich z. B. um Benzol und seine alkyl-substituierten Derivate, lineare und zyklische Kohlenwasserstoffe, sowie Amine mit langen Kohlenstoffketten handeln

kann.^[49] Darüber hinaus zeigte sich der Einsatz von Niedrigtemperatursynthesen unter Verwendung von Block-Copolymeren als geeignet, um die Porendurchmesser zu vergrößern.^[49] Durch die Nutzung dieser Synthesestrategien oder eine Kombination beider wurden PMOs mit Porendurchmessern von größer 10 nm^{[50][51][52][54]}, zwischen 20 bis 30 nm^{[52][53][54]} und knapp über 30 nm^[54] erhalten.

Ein weiteres PMO-Material mit aromatischer Brücke wurde ebenfalls von Inagaki und Mitarbeitern^[46] unter der Nutzung von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl und OTAC dargestellt. Das PMO-Material zeigte eine spezifische BET-Oberfläche von 869 m²g⁻¹ und einen Porendurchmesser von 35.4 Å (3.54 nm). Für das Material wurde eine zweidimensional-hexagonale Porenordnung nachgewiesen und es konnte gezeigt werden, dass sich die in die Porenwände eingebauten Organosilanmoleküle wahrscheinlich in einer lamellaren Struktur anordnen. Das Röntgendiffraktogramm zeigte, dass dieses PMO-Material sowohl eine mesoskalige als auch eine molekulare Periodizität aufwies. Weiterhin proklamierte die Gruppe, dass Biphenylenverbrückte mesoporöse Systeme gegenüber Phenylenverbrückten von höherem Interesse sind, da sie auf Grund ihres größeren Verhältnisses von Phenylen zu Silica im Vorteil sind. Dieser besteht in der höheren Dichte von funktionalisierbaren Gruppen an der Materialoberfläche; somit wäre das Material z. B. für die Katalyse besser geeignet als PMO-Materialien mit einer einfachen Phenylenverbrückung.

Neben den vorgestellten PMO-Materialien wurden noch viele weitere mit aromatischen Brücken entwickelt, so z. B. PMO-Materialien mit organischen Einheiten, welche komplexere (hetero)aromatische Systeme aufweisen. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 1.3.3 genauer besprochen.

Mittels der aromatischen bzw. ungesättigten organischen Einheiten in PMO-Materialien wurden gute Möglichkeiten geschaffen, dem Interesse nach einer möglichst variantenreichen post-synthetischen Funktionalisierung für die PMOs nachzukommen.^{[55][56]} In Abbildung 11 sind unterschiedliche Folgereaktionen an bestehenden PMO-Materialien aufgezeigt.

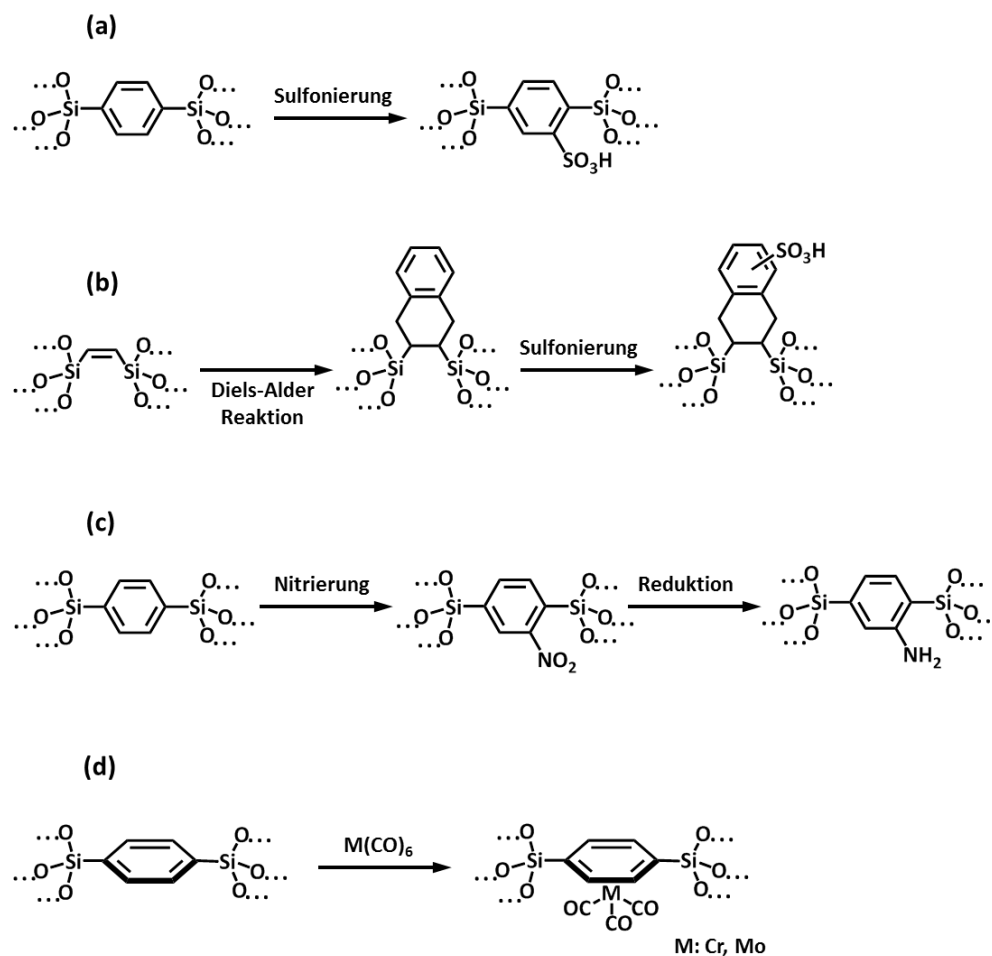


Abbildung 11 Mögliche post-synthetische Folgereaktionen an PMO-Materialien. (a-b) Einführung einer aciden Funktion, (c) Einführung einer alkalischen Funktion, (d) Einführung eines Arentricarbonylkomplexes. Darstellung adaptiert von Mizoshita *et al.*^[55]

So besteht z. B. die Möglichkeit durch eine klassische Sulfonierungsreaktion an der Phenyleneinheit ein PMO-Material mit Benzolsulfongruppen zu generieren^{[45][55]} und so eine acide Funktion einzubringen (Abbildung 11a). Eine ähnliche Methode führte bei einem Ethylen-verbrückten PMO-Material ebenfalls zur Einbringung von Benzolsulfongruppen.^{[55][57]} Hierfür wurde eine Diels-Alder-Reaktion an der Ethylenbrücke mit Benzocyclobuten und anschließender Sulfonierung an der Phenyleneinheit durchgeführt (Abbildung 11b). Die Aktivität der aciden Funktion wurde mittels Esterbildung aus Essigsäure und Ethanol sowie einer Pinakol-Pinakolon-Umlagerung untersucht.^{[55][57]} Um eine alkalische Funktion in das Material einzubringen, besteht die Möglichkeit einer Nitrierung mit anschließender Reduktion, um so primäre Amingruppen am Benzolring zu erhalten (Abbildung 11c).

Die katalytische Wirkung der eingebrachten Aminfunktionen wurde mit einem hohen Umsatz der Knövenagelreaktion von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril aufgezeigt.^{[55][58]} Über ein CVD-Verfahren (*chemical vapor deposition*) konnten Arentricarbonylkomplexe in ein phenylen-verbrücktes PMO-Material integriert werden (Abbildung 11d). Hierbei wurden die Arentricarbonylkomplexe durch die Reaktion von $M(CO)_6$ (M: Chrom, Molybdän) und der Phenylenbrücke gebildet. Die Autoren wiesen darauf hin, dass solche metallkomplex-verbrückten PMO-Materialien für die heterogene Katalyse von Interesse wären.^{[55][59]}

1.3.2 Kristallähnliche Porenwände bei PMO-Materialien

Zeigten die anfänglich synthetisierten PMO-Materialien neben den periodisch geordneten Mesoporen einen amorphen Aufbau auf molekularer Ebene, so wurde im Jahr 2002 erstmalig ein phenylen-verbrücktes PMO-Material unter alkalischen Bedingungen von Inagaki *et al.*^[45] dargestellt, welches neben einer periodischen Mesoporenanordnung auch eine Periodizität auf molekularem Level aufwies.

Die Gruppe um Inagaki nutzte dabei die Vorläuferverbindung BTEB in Verbindung mit OTAC als SDA in einer stark alkalischen wässrigen Lösung. Das BTEB wurde mittels Ultraschallbehandlung in der alkalischen, tensidhaltigen, wässrigen Lösung dispergiert und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 20 h bei 95 °C hydrothermal behandelt. Das eingesetzte Tensid wurde durch Rühren für 8 h bei 70 °C in einer Ethanol/Salzsäure-Mischung (250 mL Ethanol/9 g 36 m% Salzsäure) entfernt. Wie bereits in Abschnitt 1.3.1 aufgezeigt, wies dieses Material neben den Reflexen im Kleinwinkelbereich, welche der zweidimensional-hexagonalen Mesophase (*p6mm*) zugeordnet wurden, vier weitere Reflexe im Weitwinkelbereich auf (Abbildung 12). Aus diesen Reflexlagen konnte eine Periodizität auf molekularer Ebene von 7.6 Å ermittelt werden.

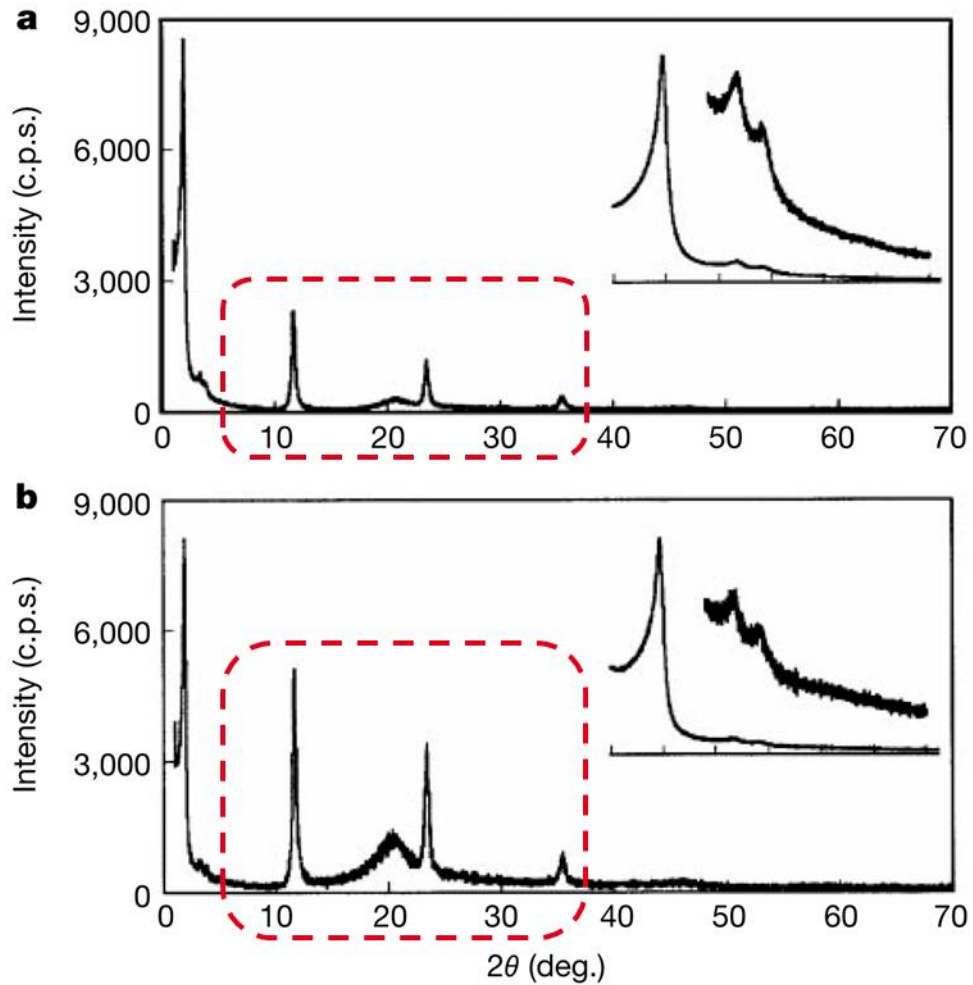


Abbildung 12 Röntgenpulverdiffraktogramme eines Phenylen-verbrückten PMO-Materials. (a) PMO-Material nach der Entfernung des Tensides, (b) *as-synthesized* PMO-Material: enthält noch Tensid. Einschübe: Reflexlagen im Kleinwinkelbereich. Die rot gestrichelten Bereiche markieren die Reflexlagen, welche durch die molekulare Ordnung im PMO-Material hervorgerufen werden. Das PMO-Material zeigt Reflexlagen bei $d = 45.5$, 26.0 und 22.9 Å im Kleinwinkelbereich, hervorgerufen durch die periodische Anordnung der Mesoporen, sowie im Weitwinkelbereich bei $d = 7.6$, 3.8 und 2.5 Å, hervorgerufen durch die molekulare periodische Anordnung der organischen Brückeneinheiten im Organosilicagerüst. Darstellung adaptiert von Inagaki *et al.*^[45]

Die Gruppe bestätigte dieses Ergebnis mit hochauflösten transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen und einem Kraftfeld-basierten Computermodell (Abbildung 13). Das PMO-Material wies eine spezifische BET-Oberfläche von $818 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einen Porenweite von 3.8 nm auf.

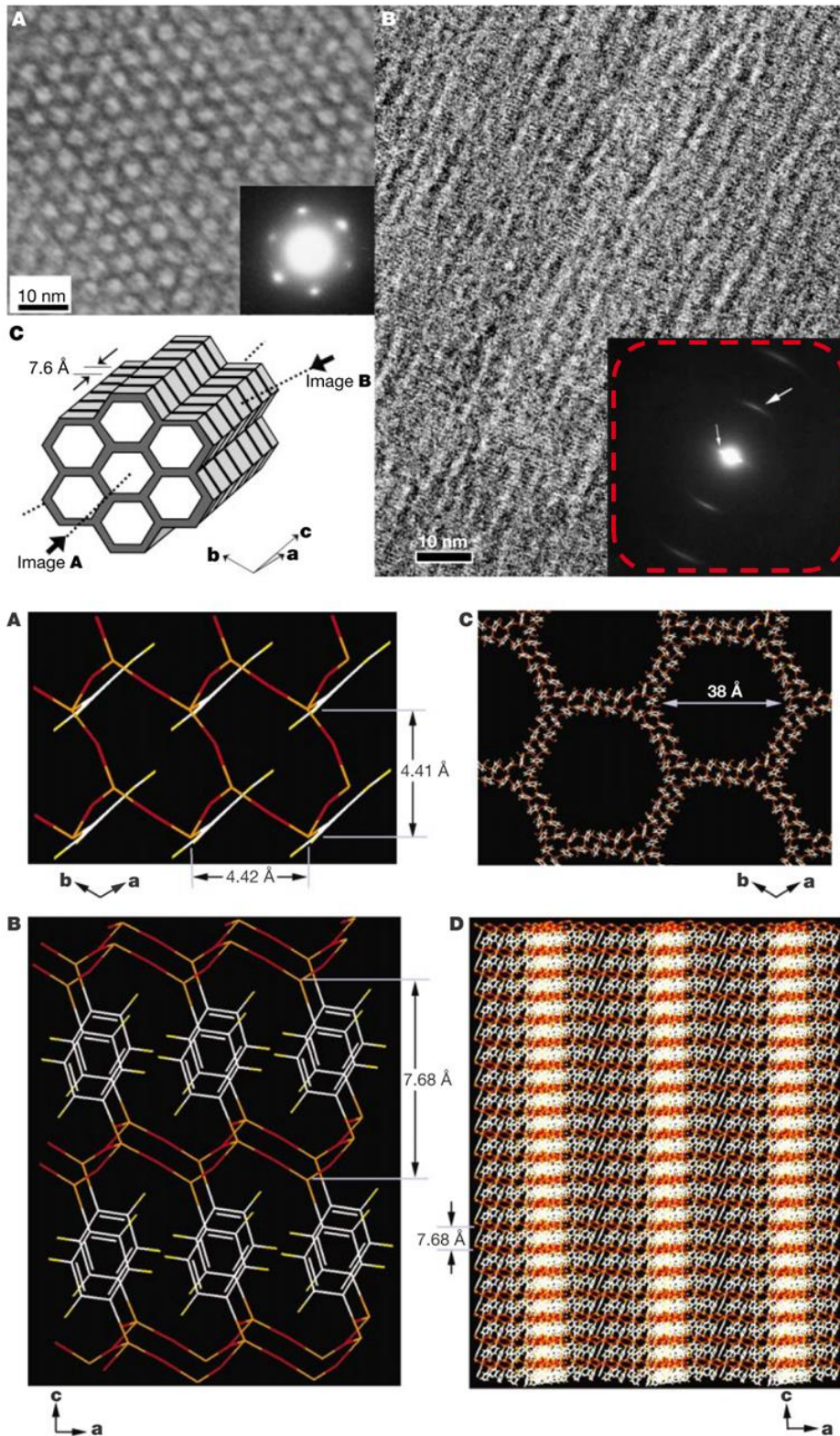


Abbildung 13 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Phenylenverbrückten PMO-Materials (oben A, B) und eine Skizze des zweidimensionalen, hexagonalen Porensystems (oben C). Der rot gestrichelte Bereich und der weiße Pfeil markieren das Elektronenbeugungsmuster, welches durch die molekulare Ordnung im PMO-Material hervorgerufen wird. Illustrationen der Kraftfeldberechnung für das Phenylenverbrückte PMO-Material (unten A-D). Darstellung adaptiert von Inagaki *et al.*^[45]

Ausgehend von diesen Resultaten können unterschiedliche Fragestellungen formuliert werden.

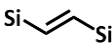
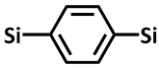
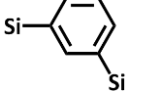
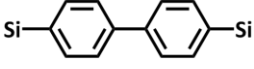
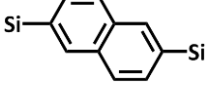
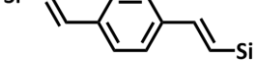
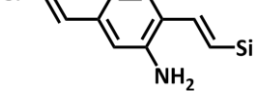
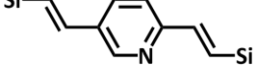
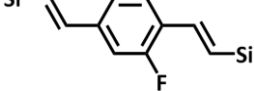
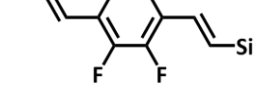
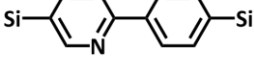
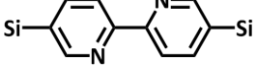
- Inwieweit ist eine *crystal-like*-Anordnung der organischen Brücken im PMO-Material von der Vorläuferverbindung selbst abhängig?
- Wird ein strukturdirigierendes Agens für die Bildung einer *crystal-like*-Anordnung benötigt?
- Inwieweit ist eine *crystal-like*-Anordnung der eingesetzten Vorläuferverbindung vom genutzten Reaktionsmedium abhängig (acides oder alkalisches Milieu, Wasser oder Wasser/organisches Lösungsmittel-Gemisch)?
- Hat die Porengeometrie der Mesoporen (zweidimensional hexagonal, kubisch usw.) ein Einfluss auf die *crystal-like*-Anordnung?
- Sind die Mizellenbildung mit anschließender Aggregation der Vorläuferverbindung einerseits und die *crystal-like*-Anordnung der organischen Brücken andererseits zwei voneinander unabhängige Prozesse?

In der Literatur lassen sich zu diesen Fragestellungen verschiedene Resultate finden, welche diese (teilweise) beantworten.

So untersuchten Kapoor *et al.*^[60] den Einfluss einer nicht-linearen Phenylenverbrückten Vorläuferverbindung auf die Anordnung der organischen Brücken im Hybridmaterial. Hierfür nutzten sie das Monomer 1,3-Bis-(triethoxysilyl)benzol (1,3-BTEB) als Vorläuferverbindung. Es konnte gezeigt werden, dass auch mit dieser nicht-linearen Vorläuferverbindung ein hoch geordnetes mesoporöses Organosilica erhalten werden konnte, das sowohl auf der mesoskopischen wie molekularen Ebene Periodizität aufwies. Wie bei seinem in *para*-Stellung verbrückten Pendant^[45] konnte auch für das auf 1,3-BTEB basierte PMO-Material eine molekulare Periodizität von 7.6 Å

nachgewiesen werden. Ein mögliches PMO-Material aus der *ortho*-verbrückten Vorläuferverbindung wurde nicht untersucht. Neben dem Einfluss dieses geometrischen Parameters konnte der Einfluss der chemischen Eigenschaften der organischen Brücken über die Jahre aufgezeigt werden. So wurden immer mehr PMO-Materialien mit unterschiedlichen organischen Verbrückungen mit *crystal-like*-Anordnung synthetisiert. In der Tabelle 1 sind die Daten dazu zusammengefasst.

Tabelle 1 Aufzählung einiger organischer Brückeneinheiten und der dazugehörigen Periodizität bei einer *crystal-like*-Anordnung in den Porenwänden sowie der pH-Bereich, in dem die Synthese stattfand, und das genutzte SDA.

organische Brücke	pH-Bereich/SDA	$d/\text{\AA}$	Literatur
	alkalisch/C _n TAB (n : 12,14,16,18)	5.6	[61][63][64]
	alkalisch/OTAC	7.6	[45]
	alkalisch/OTAC	7.6	[60]
	alkalisch/OTAC	11.6	[46]
	alkalisch/OTAC	9.8	[62]
	alkalisch/OTAC	11.9	[65][66]
	alkalisch/OTAC	11.8	[67][68]
	alkalisch/OTAC	11.6	[69]
	alkalisch/OTAB	12.0	[70]
	alkalisch/OTAB	12.0	[70]
	alkalisch/OTAC	11.7	[71]
	alkalisch/OTAC	11.6	[72]

Bei der Betrachtung des chemischen Aufbaus der Vorläuferverbindungen der PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden und der dafür genutzten Syntheserouten fällt auf, dass es viele Gemeinsamkeiten gibt, wenn PMO-Materialien mit *crystal-like*-Anordnung in den Porenwänden erhalten wurden. So wurden alle Synthesen in einem alkalischen Milieu und mit einem kationischen Tensid durchgeführt. Darüber hinaus weisen alle genutzten Vorläuferverbindungen an den Silicium-Kohlenstoff-Schnittstellen Kohlenstoffatome auf, welche eine sp^2 -Hybridisierung zeigen. Auch haben alle einen ungesättigten aliphatischen oder (hetero)aromatischen Aufbau für die organischen Brücken bzw. eine Kombination aus beidem. Dieser Unterschied im Hybridisierungszustand führt zu starrerem organischen Brücken, die eine geringere Beweglichkeit um die Silicium-Kohlenstoff-Bindung zulassen, und so offenbar eine periodische Anordnung begünstigen. In der Literatur lassen sich keine Synthesevorschriften zur Darstellung von PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden ohne die Nutzung eines SDAs finden. Es gibt zwar verschiedene Veröffentlichungen,^{[65][73][74][75]} in denen poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien mit kristallähnlichen Porenwänden erhalten wurden, diese wiesen dann aber keine periodische Porenanordnung auf. So konnte die Arbeitsgruppe um Corriu^{[73][74]} Xerogele darstellen, welche anisotrope Domänen zeigten. Innerhalb dieser Domänen waren die organischen Brücken der Vorläuferverbindungen jeweils in einer Vorzugsrichtung zueinander ausgerichtet, was die Gruppe durch Doppelbrechungsexperimente nachwies. Sayari *et al.*^[65] erhielten bei der Umsetzung von BTEVB in einer stark alkalischen wässrigen Lösung ohne den Zusatz eines SDAs ein organisch-anorganisches Hybridmaterial, welches die typischen Reflexlagen^{[65][66]} für die kristallähnliche Anordnung dieser Vorläuferverbindung in den Porenwänden aufzeigte. Bokelmann *et al.*^[75] synthetisierten in wässrigen Lösungen, in denen verschiedene Amine als Base eingesetzt wurden, mittels der Vorläuferverbindung BTEB poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien, die eine typische *crystal-like*-Anordnung^[45] für BTEB im Material aufwiesen.

Das zeigt, dass ein SDA für die Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung nicht von Nöten ist, aber gleichwohl für die Darstellung „wahrer“ PMO-Materialien

mit kristallähnlichen Porenwänden. Diese Aussage wird von den Ergebnissen einer Veröffentlichung von Bion *et al.*^[76] unterstützt. Sie nutzten BTEB als Vorläuferverbindung und die kationischen Tenside Tetradecyltrimethylammoniumbromid (C₁₄TAB), Cetyltrimethylammoniumchlorid (C₁₆TAC) sowie Octadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₈TAB) als SDAs in einem stark alkalischen wässrigen Medium. Die Synthese beinhaltete einen Raumtemperatur- und einen Hydrothermalschritt bei 100 °C und orientiert sich an der Syntheseroute von Inagaki *et al.*^[45] (erstes PMO-Material mit kristallähnlichen Porenwänden) aus dem Jahr 2002. Durch den Einsatz der Tenside mit unterschiedlich langen hydrophoben aliphatischen Kohlenstoffwasserstoffresten erhielt die Gruppe drei PMO-Materialien mit jeweils zweidimensional-hexagonaler Porenanordnung (*p6mm*) und kristallähnlichen Porenwänden. Hierbei zeigten röntgenographische und Stickstoff-Physisorptionsexperimente an den PMO-Materialien, dass diese in Abhängigkeit vom eingesetzten Tensid Veränderungen in den Porositätscharakteristika aufwiesen. So verschob sich das Porenweitenmaximum von 3.2 nm (C₁₄-Tensid) auf 3.9 nm (C₁₈-Tensid) und die Lage des Maximums des 100-Reflexes, welcher durch die periodische Anordnung der Poren im Röntgendiffraktogramm hervorgerufen wird, zu kleineren 2θ -Werten bzw. größeren *d*-Werten. Die Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm (*d*-Werte: 7.6 Å, 3.8 Å, 2.5 Å)^{[45][76]}, die durch die *crystal-like*-Orientierung der BTEB-Bausteine in den Porenwänden hervorgerufen werden, zeigten jedoch keine Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten Tensid und waren bei allen drei PMO-Materialien an derselben Stelle vorhanden.

Wie in Abschnitt 1.2.1 bereits aufgeführt, kann die Polykondensation von Silanen und Organosilanen sauer oder alkalisch katalysiert werden.^{[7][11]} Die Veränderung des pH-Werts des Reaktionsmediums führt zu unterschiedlichen Wachstumsarten der (Organo)silan-Cluster. Im saurer Umgebung werden dreidimensionale (Organo)silicaneNetzwerke, welche aus kleinen Clustern bestehen, erhalten und das Wachstum der Netzwerke findet bevorzugt am terminalen Siliciumatomen statt (RLCA: *reaction-limited cluster aggregation*). Dahingegen unterliegen die (Organo)silane im basischem Milieu einem anderen Wachstumsmechanismus (RLMC: *reaction-limited monomercluster growth*). Bei diesem Wachstumsmechanismus werden die

Monomere aufgrund der gegenüber der Hydrolyse schnelleren Kondensation sofort verbraucht und es entstehen große (separierte) Partikel.^[7]

Dieses differenzierte Verhalten der Vorläuferverbindung in Abhängigkeit vom pH-Wert führt auch bei der Synthese von PMO-Materialien, welche kristallähnliche Porenwände aufweisen sollen, zu unterschiedlichen Ergebnissen. So sind in der Literatur kaum Synthesestrategien beschrieben, die eine sauer katalysierte Reaktionsroute aufzeigen.

Yang *et al.*^[77] 2007 (Vorläuferverbindung: 4,4'-Bis-(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTEBP)) und Brandhuber *et al.*^[78] 2006 sowie Zhai *et al.*^[79] 2008 (Vorläuferverbindung: 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB)) beschrieben PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden, die in sauren Reaktionsmedien dargestellt werden konnten. Dass die Synthese von Materialien mit *crystal-like*-Orientierung in saurem Medium gegenüber der in alkalischem Medium schwieriger ist, könnte auf das oben genannten unterschiedlichen Wachstumsverhalten des Organosilicanezwerkes zurückzuführen sein. So sind die netzwerkbildenden Silicapartikel bei einem pH-Wert < 7 maximal 2-4 nm groß.^[7] Wird diese Überlegung auf Organosilicapartikel aus bis-silylierten Vorläuferverbindungen übertragen, zeigt sich, dass bei der Verwendung von z. B. BTEB (Dimensionen bei *crystal-like*-Orientierung im Material: 4.42 Å x 4.41 Å x 7.68 Å)^[45] nur sehr wenige Phenylen-Einheiten mit einheitlicher Vorzugsrichtung in einem einzelnen Partikel vorliegen können und diese somit wahrscheinlich nicht über analytische Methoden detektierbar sind. Darüber hinaus wird durch die erhöhte Reaktivität der terminalen Siliciumatome in saurem Medium eine lamellare/parallele Anordnung der Monomereinheiten erschwert, da hierbei vermehrt ein Kettenwachstum auftritt.

Neben den bereits erwähnten Parametern hat auch die Porenanordnung der PMO-Materialien einen Einfluss auf mögliche kristallähnliche Porenwände. So weisen fast alle PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden eine zweidimensional-hexagonale Porenanordnung (*p6mm*) auf, wohingegen bei dreidimensionalen Systemen wie z. B. dem kubischen, eine *crystal-like*-Anordnung durch die gekrümmten Porenwände erschwert zu sein scheint. Cho *et al.*^[80] berichteten 2009 von Phenylen- und Thiophen-verbrückten PMO-Materialien mit dreidimensionaler kubischer Porengeometrie (*Im3m*).

Diese Materialien wurden mit dem des Block-Copolymer Pluronic F127 in einem salz- (HCl) bzw. schwefelsauren (H₂SO₄) Reaktionsmedium dargestellt. Für das Phenylen-verbrückte PMO-Material publizierten sie eine periodische Anordnung der Benzolbrücken mit *d*-Werten von 0.76 und 0.38 nm, welche sie über WAXS-(*wide-angle X-ray scattering*)-Messungen und TEM-(Transmissionselektronenmikroskopie)-Aufnahmen identifizierten. Im Folgejahr veröffentlichten Guo *et al.*^[81] ein Phenylen-verbrücktes PMO-Material, welches eine kubische Porenanordnung (*1a3d*) und kurzreichweitige molekulare Periodizität (*d*-Wert: 0.77 nm) in den Porenwänden aufwies. Dieses PMO-Material wurde mittels eines Block-Copolymers (Pluronic P123) und *n*-Butanol als Co-Tensid in salzsaurer Lösung synthetisiert.

Neben rein wässrigen PMO-Synthesen gibt es auch Syntheserouten, bei denen organische Lösungsmittel zugesetzt werden, um z. B. die Löslichkeit der eingesetzten Vorläuferverbindung oder des genutzten Amphiphils zu verbessern. So wurde von Haffer *et al.*^[82] 2010 eine Syntheseroute für PMO-Materialien mit Kern/Schale-Morphologie publiziert, bei welcher hauptsächlich Ethanol als Lösungsmittel genutzt wurde. Inwieweit die organischen Lösungsmittel die Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung beeinflussen, wurde bisher noch nicht untersucht, aber es kann davon ausgegangen werden, dass ein Einfluss besteht.

Wie bereits aufgeführt, ist für die Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung auf molekularer Ebene nicht unbedingt ein SDA von Nöten. Allerdings konnten Morell *et al.*^[83] und Cornelius *et al.*^[84] durch *in-situ* Kleinwinkelstreuungsexperimente während der Synthese von 4,4'-Biphenyl-verbrücktem PMO bzw. 1,4-Divinylbenzol-verbrücktem PMO zeigen, dass die Ausbildung der Mesoporenanordnung und die *crystal-like*-Orientierung der Vorläuferverbindungsmoleküle in der Porenwand simultan ablaufende Prozesse während des Hydrothermalsyntheseschrittes sind. So zeigt sich zu Beginn der Messungen ein breiter Reflex im Kleinwinkelbereich, der durch die Streuung an mizellaren Aggregaten hervorgerufen wird. Nach einer gewissen Zeitspanne lassen sich zeitgleich Reflexe im Diffraktogramm identifizieren, welche durch die Entstehung der Mesoporen und der Periodizität in den Porenwänden verursacht werden (siehe Abbildung 14).

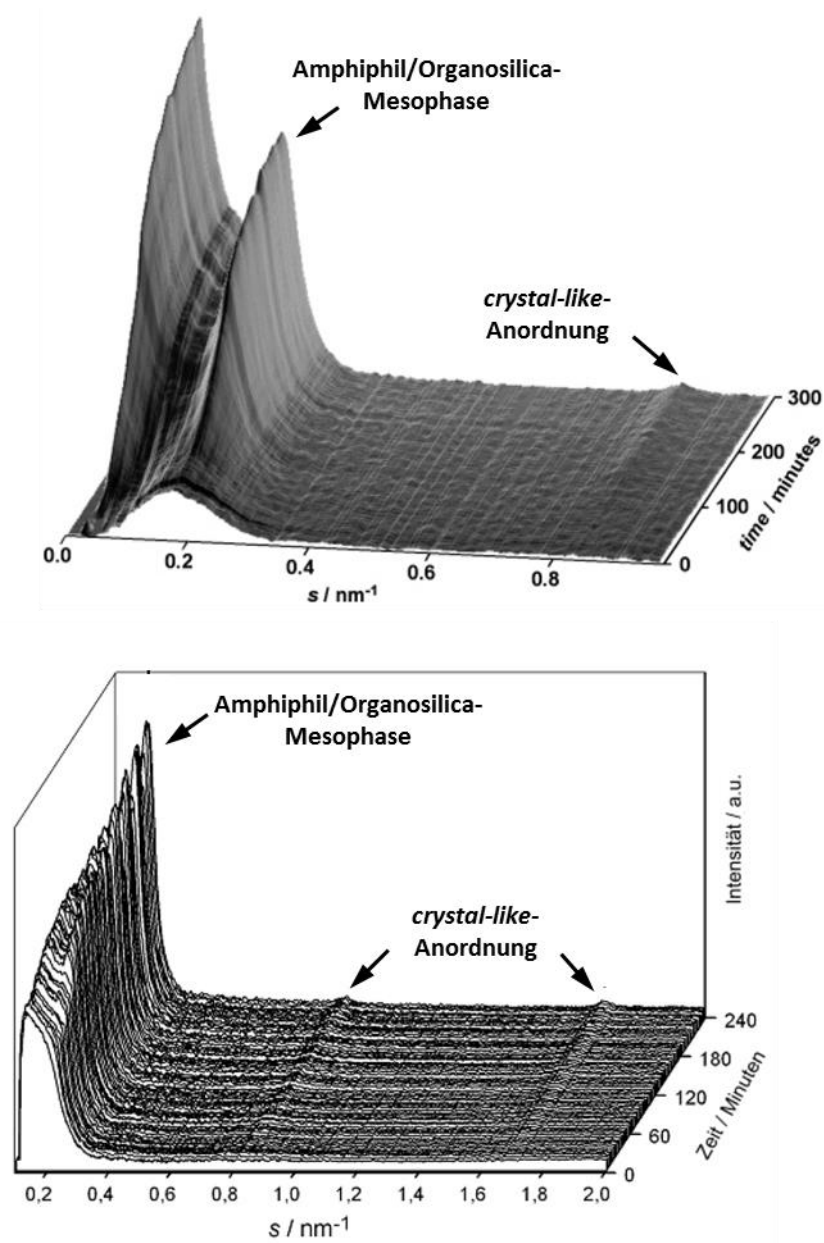


Abbildung 14 Zeitliche Evolution der Kleinwinkelstreuungsmuster während der Synthesen von mesokopisch geordnetem 4,4'-Biphenyl-verbrücktem PMO (oben) bzw. 1,4-Divinylbenzol-verbrücktem PMO (unten) mit einer *crystal-like*-Anordnung der jeweiligen Verbrückung in den Porenwänden. Darstellung adaptiert von Morell *et al.*^[83] und Cornelius *et al.*^[84]

Abschließend kann festgehalten werden, dass viele Syntheseparameter eine Ausbildung von *crystal-like* Porenwänden bei PMO-Materialien beeinflussen und der Bildungsmechanismus noch nicht vollends verstanden ist. So scheint ein Zusammenspiel aus attraktiven (elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, etc.) und repulsiven (Minimierung der Berührungsfläche der Vorläuferverbindungsmoleküle mit anderen Reaktionsteilnehmern durch gezielte Anordnung) Wechselwirkungen von

Nöten zu sein, um kristallähnliche Porenwände zu erhalten. Hierbei scheint die Synthese mittels aromatischer Vorläuferverbindungen in einem rein wässrigen basischen Milieu der vielversprechendste Ansatz, wobei ein SDA nicht unbedingt von Nöten ist.

1.3.3 (Hetero)aromatische PMO-Materialien und Anwendungen

Für spätere Anwendungsgebiete könnten aromatische PMO-Materialien das größte Potential zeigen, insbesondere PMOs mit heteroaromatischen Bausteinen. So konnten unterschiedliche Gruppen über die Jahre (hetero)-aromatisch-verbrückte PMO-Materialien generieren und deren Eignung für verschiedenste Applikationen, wie z. B. Separationsprozesse, Katalyse oder Optik aufzeigen.^{[11][12][25]} Rebbin *et al.*^{[85][86]} konnten Benzol-verbrückte sphärische PMO-Materialien mit durchschnittlichen Partikeldurchmessern von 3 bis 15 μm und schmaler Partikelgrößenverteilung darstellen und diese erfolgreich in HPLC-(*high-performance liquid chromatography*)-Experimenten einsetzen, um Stoffgemische, welche aus drei oder vier Substanzen unterschiedlicher Polarität bestanden, in ihre Einzelkomponenten aufzutrennen. Hierbei konnte im Kontrast zu einem kommerziell erhältlichen Säulenmaterial eine überlegene Trennleistung der Benzol-verbrückten PMO-Materialien nachgewiesen werden. Für einen weiteren Separationsprozess synthetisierten Martens *et al.*^[68] ein Divinylanilin-verbrücktes PMO (S_{BET} : 1360 m^2g^{-1} und $d_{\text{max.}}$: 4.4 nm). Mittels dieses Materials konnte Hexanal erfolgreich chemisorbiert werden (über eine Schiff'sche Base-Reaktion mit den primären Amingruppen des PMOs) und somit die Eignung des PMO-Materials als Adsorbens für toxische Spurengase, wie einige Aldehyde, nachgewiesen werden. Die Gruppen um Markowitz^{[87][88][89]} bzw. Fernández^[90] konnten an Hand von PMO-Materialien mit Benzoleinheiten in den organischen Brücken unterschiedliche organische Verbindungen (2,4,6-Trinitrotoluol,^{[87][88]} *p*-Nitrophenol,^[87] *p*-Kresol,^[87] Benzol^[89] und *S*-Metolachlor^[90]) adsorptiv aus bestehenden Systemen aufnehmen und somit teilweise aus diesen entfernen.

Aufgrund ihres strukturellen und chemisch hybriden Aufbaus werden PMO-Materialien in der Literatur immer wieder als potenzielle Kandidaten für katalytische Applikationen beschrieben. So berichtete die Gruppe um

Crudden^{[91][92]} von einer enantioselektiven Katalyse mittels eines chiralen phosphanhaltigen PMO-Materials. Hierfür entwickelte die Gruppe auf Basis von 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) eine Vorläuferverbindung für PMO-Materialien, wobei sie von einem dreistufigen Syntheseansatz ausging. Im ersten Schritt wurde das BINAP zum Bisphosphanoxid (BINAPO) umgesetzt und dieses dann im nächsten Schritt in der 5,5'-Position iodiert. Abschließend wurde über eine Rheniumkatalysierte Masudareaktion die 5,5'-Bistriethoxysilyl-BINAPO-Vorläuferverbindung erhalten. Diese Vorläuferverbindung wurde in unterschiedlichen molaren Verhältnissen mit 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl zu PMO-Materialien umgesetzt. Die Phosphanoxidgruppen wurden anschließend mittels eines Trichlorsilans wieder zu Phosphaneinheiten reduziert und das PMO-Material mit Ruthenium versetzt. Der so erhaltene Rutheniumkatalysator wurde durch unterschiedliche Testreaktionen (Asymmetrische Hydrierung von β -Ketoestern, asymmetrische Transferhydrierung von 4-Methoxyacetophenon) auf seine katalytische Aktivität hin getestet und erzielte dabei gute Ergebnisse.

Die Gruppe um Inagaki^{[69][71][72][93]} veröffentlichte im Zeitraum von 2010 bis 2015 Arbeiten über die Darstellung von PMO-Materialien, die Pyridineinheiten in der organischen Brücke aufwiesen und untersuchte deren Nutzung als Adsorbens für Metallionen sowie Metall-Polypyridinkomplexe und als Katalysator in Verbindung mit den eingebrachten Metallen. So synthetisierten Waki *et al.*^[72] ein Bipyridin-verbrücktes PMO (S_{BET} : 739 m²g⁻¹, d_{max} : 3.8 nm) mit kristallähnlichen Porenwänden, welches sie nutzten, um verschiedene Metallkomplexe (Metalle: Ruthenium, Iridium, Rhenium, Palladium) zu komplexieren. Danach zeigten sie die Eignung dieser Katalysatorkomposite für die direkte C-H-Borylierung von Arenen. Diese Untersuchungen wurden von Maegawa *et al.*^[93] weitergeführt. Waki *et al.*^[72] nutzten außerdem ein mit einem Rutheniumkomplex beladenes Bipyridin-verbrücktes PMO-Material, welches zusätzlich mit 2-3 nm großen Platinpartikeln post-synthetisch modifiziert war, zur photokatalytischen Wasserstoffevolution. Hierbei zeigte sich, dass es ohne die räumliche Nähe zwischen den Metallkomplexen und den Platinpartikeln, welche durch das

PMO-Material hervorgerufen wird, zu keiner Wasserstoffentwicklung kam und somit das PMO von großer Bedeutung für diese Anwendung ist.

Sehr großes Potential weisen (hetero)aromatische PMO-Materialien durch ihren strukturellen und chemischen Aufbau für Anwendungsfelder auf, wo das Material auf äußere Stimuli wie z. B. elektromagnetische Strahlung, pH-Wert, Magnetismus oder Temperaturänderung reagiert. So gibt es einige Arbeiten, welche sich mit Lumineszenz, Resonanzenergietransfer von elektromagnetischen Wellen und Lichtsammel Anwendungen beschäftigen.^[94]^[95]^[96]^[97]^[98]^[99]^[100] Cornelius *et al.*^[101] beschrieben 2008 die Darstellung von fünf verschiedenen porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien, welche unterschiedliche, in der Länge aufeinander aufbauende, konjugierte π -Systeme (2 bis 18 π -Elektronen) aufwiesen und so eine Verschiebung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung bis weit in den sichtbaren Bereich ermöglichten. Die Autoren wiesen darauf hin, dass solche Materialien für Anwendungen im Bereich der Sensorik von hohem Interesse wären. Grösch *et al.*^[102]^[103] nutzten ein Biphenyl-verbrücktes PMO-Material als Wirtmaterial für den Aufbau von Drei-Chromophorsystemen, welche sich durch Lichtsammel- und Försterresonanzenergietransfer-Eigenschaften auszeichneten. Dabei konnten Energieübertragungseffizienzen von 70-80 % für diese Systeme aufgezeigt und die Emissionswellenlängen durch geeignete Wahl der Akzeptormoleküle eingestellt werden.

Mit den PMO-Materialien aus der UKON-(Universität Konstanz)-Familie konnte die Gruppe um Polarz^[104]^[105]^[106]^[107]^[108]^[109]^[110]^[111]^[112] die große Vielfalt und Bandbreite von Anwendungsgebieten für PMOs ebenfalls aufzeigen. Hierbei werden die PMO-Materialien jeweils aus einer 1,3-Bis(triisopropoxysilyl)5-X-benzol Vorläuferverbindung gebildet, wobei X für unterschiedliche funktionelle Gruppen steht. 2013 beschrieben Luka *et al.*^[108] von außen stimulierbare mesoporöse Organosilicamaterialien, welche pH-sensitive organische Farbstoffe in ihrem Gerüst aufweisen. Hierfür nutzten sie 3,5-Bis(triisopropoxysilyl)aniline als Vorläuferverbindung, um diese zu UKON2d^[106] umzusetzen. Dieses PMO-Material wurde anschließend mit verschiedenen organischen Resten, welche über Azo-Funktionen an der Porenwand kovalent gebunden wurden, post-synthetisch modifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass die in die Poren ragende organische Funktion

auf pH-Wertänderungen mit einem Farbwechsel von gelb (deprotonierte Form) nach rot (protonierte Form) reagierte und daher als Sensor Anwendung finden kann. Darüber hinaus konnte ein neues methylgelb-verbrücktes PMO-Material (UKON2h)^[108] generiert werden (Raumgruppe: P6/mm, Periodizität a : 14 nm, d_{ds} : 5 nm). Der Aufbau von PMOs mit schaltbaren Azo-Einheiten ist ein sehr interessantes Forschungsgebiet und wurde auch in dieser Dissertation untersucht. Bisher gibt es nur wenige Arbeiten auf diesem Gebiet. So gibt es neben der oben erwähnten Arbeit von Luka *et al.*^[108] noch Arbeiten aus der Gruppe von Bensch^{[113][114]} und Zhao^[115], die die Azo-Funktion allerdings auf post-synthetischem Weg in ein bestehendes PMO-Material eingebracht haben.

Dieser kurze Abriss beschreibt nur einige von vielen Themen- und Anwendungsgebieten, in denen PMOs und insbesondere (hetero)-aromatisch-verbrückte PMO-Materialien zum Einsatz kommen, doch schon hier deutet sich die hohe Anwendungsvielfalt dieser Materialklasse an.

1.3.4 Bi- und multifunktionelle PMO-Materialien

Die Variabilität von PMO-Materialien in Bezug auf ihre Anwendungsgebiete und ihre Nutzung lässt sich durch die Darstellung von bi- bzw. multifunktionellen PMOs ausbauen. So erlaubt die Co-Kondensationsmethode, die in Abschnitt 1.2.3 in ihrer Grundidee bereits besprochen wurde, die Darstellung solcher Materialien. Hierbei ist zwischen drei verschiedenen Ansätzen zu unterscheiden, welche in der Literatur genutzt und diskutiert werden. Einen guten Überblick zu den drei unterschiedlichen Ansätzen gibt der Übersichtsartikel von Hoffmann *et al.*^[11]

- Co-Kondensationsansätze von bis- bzw. multi-silylierten Vorläuferverbindungen mit Tetraalkylorthosilicaten, wie z. B. TEOS oder TMOS (Tetramethylorthosilicat).
- Co-Kondensationsansätze von mono- und bis-silylierten Vorläuferverbindungen.

- Co-Kondensationsansätze von zwei oder mehreren bis-silylierten Vorläuferverbindungen.

Im Folgenden werden Beispiele aus der Literatur zur Co-Kondensation von Tetraalkylorthosilicaten mit bis-silylierten Organosilanen, die eine Azobenzoleinheit in ihrer organischen Brücke aufweisen, sowie die Co-Kondensation zweier oder mehrerer bis-silylierter Vorläuferverbindungen beschrieben, da mit vergleichbaren Fragestellungen auch in der hier vorliegenden Arbeit umgegangen wurde. Wie schon im Abschnitt 1.3.3 erwähnt, sind Arbeiten zu schaltbaren Azobenzoleinheiten in porösen Materialien von Interesse, da diese z. B. den Aufbau von Wirkstoff-transportsystemen, welche die Abgabe eines Wirkstoffes aufgrund eines externen Reizes erlauben, ermöglichen würden.^[11]

Eine der ersten Arbeiten hierzu stammt von der Gruppe um Brinker.^{[116][117]} Als Organosilanvorstufe für die Co-Kondensation wurde 4-(3-Triethoxysilylpropylureido)azobenzol genutzt, die mit TEOS in einem sauer katalysierten Sol-Gel-Prozess zu Azobenzoleinheiten-tragenden porösen Nanokompositfilmen umgesetzt wurde. Die Photoisomerisierung der Azobenzoleinheiten von der *trans*- zur *cis*-Form wurde durch Nutzung elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 360 nm initialisiert und sollte theoretisch eine Reduzierung der Porengröße von ca. 6.8 Å ergeben. Die Gruppe wies daraufhin, dass dies allerdings empirisch schwer nachzuweisen war, da die *trans*-Form die energetisch günstigere Konformation darstellt und der Wechsel vom *cis*- in den *trans*-Zustand durch elektromagnetische Strahlung größerer Wellenlängen oder durch Erhitzen ausgelöst wird. Daher wurde von der Gruppe kein experimenteller Nachweis der Schaltbarkeit der Azo-Einheiten erbracht.

Alvaro *et al.*^[118] und Besson *et al.*^[119] beschrieben Co-Kondensationsansätze, bei denen ein Überschuss an TEOS mit bis-silylierten Vorläuferverbindungen, welche Azobenzoleinheiten in ihren organischen Brücken aufwiesen, genutzt wurde, um poröse organisch-anorganische Hybride zu synthetisieren. An diesen Materialien führten sie ebenfalls Bestrahlungsexperimente durch. Alvaro *et al.* konnten anhand von Adsorptionsexperimenten mit Goldnanopartikeln aus kolloidalen Lösungen zeigen, dass die bestrahlten

Materialien weniger Goldnanopartikel aufnehmen und daher eine geringere Adsorptionskapazität aufweisen. Dies erklärten sie mit dem teilweisen Wechsel der Azobenzoleinheiten im Material in die *cis*-Konfiguration nach der Bestrahlung und einer damit verbundenen Abnahme des Porendurchmessers. Die reversible Transformation im Material konnten sie anhand von Röntgenpulverdiffraktometriemessungen am bestrahlten bzw. nicht-bestrahlten Material nachweisen. Es kam dabei zu einer Reduktion des *d*-Wertes von 41.25 nm auf 40.40 nm.

Besson *et al.*^[119] synthetisierten Azobenzoleinheiten-tragende Materialien als Xerogel und in Filmmorphologie. An den Filmproben konnten sie mittels UV/Vis-Spektroskopie ein differenziertes Verhalten der unterschiedlichen Proben zeigen und teilweise auch eine Schaltung der Azobenzoleinheiten nachweisen. Die Autoren wiesen darauf hin, dass eine zu große räumliche Nähe der Azobenzoleinheiten den Schaltungsvorgang aufgrund der Wechselwirkungsmöglichkeiten der Azobenzoleinheiten untereinander verhindert. So erhielten sie nur durch den Einsatz von Pluronic P123 und TEOS ein Material in dem die Azobenzoleinheiten homogen verteilt waren und separiert genug voneinander vorlagen.

In den zwei Jahrzehnten seit der Darstellung der ersten PMO-Materialien wurden einige Synthesen basierend auf dem Co-Kondensationansatz von zwei oder mehreren bis-silylierten Vorläuferverbindungen durchgeführt und in der Literatur beschrieben.^{[11][85][120][121][122][123][124][125][126][127]}

Sehr bemerkenswerte Arbeiten stammen hierbei von Chen *et al.*^[125] und Croissant *et al.*^{[126][127]} welche *storage/release*-PMO-Materialien aus zwei oder mehreren bis-silylierten Organosilanvorläuferverbindungen synthetisierten und deren Anwendungspotentiale in biomedizinischen Fragestellungen aufzeigten. So entwickelten Chen *et al.* auf Basis einer Kombination von *exo*- und *endo-templating* in einer Synthese Hohlkugelnanopartikel, welche bis zu fünf unterschiedliche organische Brückeinheiten in der mesoporösen Schale aufwiesen. Die mit Doxorubicin beladenen porösen Hohlkugelnanopartikel wiesen eine bemerkenswerte antitumorale therapeutische Effizienz sowohl *in vitro* als auch *in vivo* auf.

Croissant *et al.* entwickelten biologisch abbaubare, poröse, organisch-anorganische Hybridmaterialien mittels des Co-Kondensationsansatzes. Die

so hergestellten *storage/release*-Materialien konnten zum einen durch ein physiologisches Medium^[126] oder durch Trypsin^[127] zum Abbau angeregt werden und den geladenen Wirkstoff freigeben.

Diese Arbeiten zeigen, dass trotz der bereits erwähnten Probleme bei der Nutzung der Co-Kondensation dieser Ansatz eine lohnenswerte Methode ist, um multifunktionale Materialien darzustellen.

1.3.5 PMO-Materialien und Morphologie

Die klassische Synthese für PMO-Materialien ergibt in den meisten Fällen Pulver, welche aus Bausteinen variierender Größe und Gestalt bestehen. Eine gezielte Einstellung und Beeinflussung der Morphologie von PMO-Materialien ist für den Einsatz auf vielen Anwendungsgebieten von hohem Interesse. So werden z. B. bei chromatographischen Applikationen sphärische Partikel mit Dimensionen von ca. 10 µm benötigt, welche eine schmale Partikeldurchmesserverteilung aufweisen, oder in der Sensorik Filme mit einer einheitlichen Filmstärke. Ein grundlegender Aspekt PMO-basierter Anwendungen ist die gezielte Anpassung der Morphologie des jeweiligen PMO-Materials an die erforderlichen Massentransporteigenschaften.^[11] Dieser Abschnitt ist den in der Literatur beschrieben und diskutierten Möglichkeiten zur gezielten Darstellung von PMOs mit bestimmter Morphologie gewidmet, da dies ebenfalls ein Hauptbestandteil der hier vorliegenden Arbeit war.

Kurz nach Einführung der PMO-Materialien untersuchten Lee *et al.*^[128] und Park *et al.*^{[129][130]} den Einfluss verschiedener Synthesebedingungen auf die äußere Morphologie von Ethan-verbrückten PMOs. Die erhalten PMOs zeigten alle eine zweidimensionale, hexagonale Porenanordnung (*p6mm*) und Porenweiten von 3.3 nm. Die Morphologien der Syntheseprodukte unterschieden sich in Abhängigkeit der gewählten Syntheseparameter (z. B. Reaktionszeit, statisches oder dynamisches Reaktionsmedium). So konnten sie abgebrochene kurze Stäbchen, kleine faserartige Aggregate, größere hexagonal geformte Plättchen und Stränge sowie spiralförmige, gyroid- und wurmlochartige Partikel erhalten. Die Autoren vermuteten, dass die gewundene Morphologie der Partikel wahrscheinlich auf linear topologische Defekte zurückzuführen ist. Diese Arbeiten zeigen, dass die Symmetrie des

mizellaren Arrangements ebenfalls die äußere Geometrie der PMO-Partikel beeinflusst.^[11]

Auch wurden partikuläre PMO-Materialien mit kubischer Porenanordnung ($Pm\bar{3}n$) dargestellt, welche eine würfelförmige, eckengekappt würfelförmige oder Decaoktaeder-förmige äußere Erscheinungsform aufwiesen.^{[43][131][132][133]} Guan *et al.*^[134] beschrieben außerdem die Synthese von porösen Organosilicananopartikeln mit unterschiedlicher Morphologie. Die Nanopartikel (siehe Abbildung 15) wiesen folgende Morphologien und Porenanordnungen auf: hexagonale Flakes ($P6_3/mmc$), eckengekappte Würfel ($Pm\bar{3}n$), Nanoellipsoide ($P6mm$) und Nanosphären (*worm-like*).

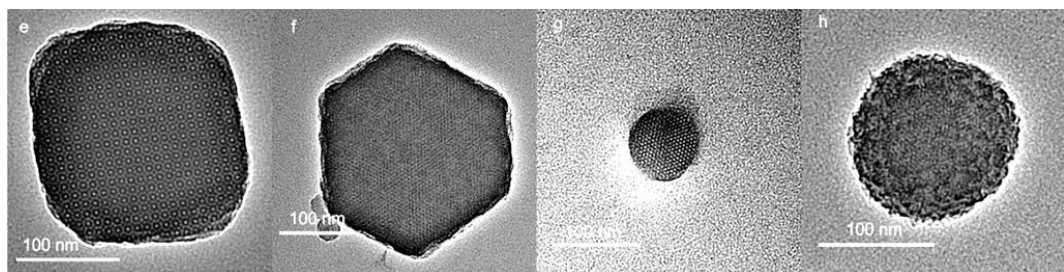


Abbildung 15 Hochauflösende TEM-Aufnahmen von PMO-Partikeln mit unterschiedlicher Morphologie und Porenanordnung. Zu sehen sind Ethan- (e), Methan- (f), Ethylen- (g) und Benzol-verbrückte (h) PMO-Partikel. Darstellung entnommen von Guan *et al.*^[134]

Dies zeigt, dass die Partikelmorphologie von der vorliegenden Porenanordnung mitbestimmt wird, und so steht die Fragestellung im Raum, inwieweit die Möglichkeit besteht, andere Morphologien, wie z. B. monodisperse, poröse sphärische Partikel, sphärische Kern-Schale-Partikel mit poröser Schale, poröse Hohlkugeln, poröse Filme mit definierter Stärke oder Materialien mit hierarchischer Porosität basierend auf PMOs zu erhalten.^[11] Im Folgenden werden verschiedene Ideen und Arbeiten aus der Literatur vorgestellt, die sich mit der gezielten Einstellung unterschiedlichster Morphologien bei PMOs beschäftigen.

Sphärische PMOs

Für die Darstellung von monodispersen, sphärischen PMO-Partikeln finden sich unterschiedliche Methoden in der Literatur. Neben der Verwendung von modifizierten Stöber-Reaktionen^[20] kommen auch Aerosol- und Emulsionstechniken zum Einsatz. Die Gruppe um Inagaki^[135] nutzte BTEB und kationische Tenside mit unterschiedlich langen hydrophoben Ketten (C₁₈, C₁₆, C₁₄, C₁₂) in einem ammoniakalischen Medium für die Darstellung von monodispersen sphärischen PMO-Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0.8 µm. Die spezifischen Oberflächen dieser Materialien lagen zwischen 900 und 1000 m²g⁻¹ und die Materialien wiesen Porenweiten von 1.8 bis 2.0 nm auf. Die Materialien zeigten einen Reflex im Kleinwinkelbereich, was auf eine gewisse Ordnung der Poren hindeutet, wiesen aber auf molekularer Ebene eine eher ungeordnete Struktur auf (sehr breiter Reflex bei ca. 11° 2θ (*d*-Wert: 8-9 Å)). Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Experimenten während der Wachstumsphase der Partikel leiteten die Autoren die Hypothese ab, dass eine niedrige Alkalität und eine langsame Kondensationsgeschwindigkeit sowie ein hydrophober Charakter des Reaktandengemisches von Nöten, sind um kugelförmige Partikel zu erhalten. Rebbin *et al.*^[136] stellten sphärische PMO-Partikel, welche 400 bis 500 nm im Durchmesser maßen, aus 1,2-Bis-(trimethoxysilyl)ethan über einen äquivalenten Syntheseweg dar. Einen etwas anderen Weg für die sphärische PMO-Partikelsynthese beschritten Zhu *et al.*^[137] und wiederum Rebbin *et al.*^[86] Sie nutzten eine Mischung der Amphiphile Pluronic P123 und C₁₆TAB in einem aciden, wässrigen Medium mit Ethanol als Cosolvens und erhielten Ethan-^[137] bzw. Benzolverbrückte^[86] PMO-Partikel mit Durchmessern von wenigen Mikrometern. Abbildung 16 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der sphärischen PMO-Partikel von Rebbin *et al.* Beide Gruppen nutzten ihre synthetisierten PMO-Materialien in HPLC-Experimenten und konnten zeigen, dass eine Trennung von Mehrstoffgemischen mit Substanzen unterschiedlicher Polarität möglich ist.

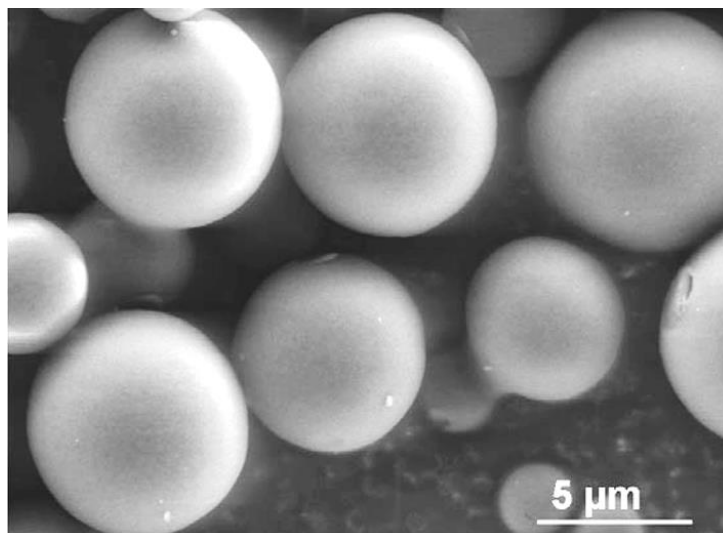


Abbildung 16 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der von Rebbin *et al.* dargestellten Benzol-verbrückten sphärischen PMO-Partikel. Darstellung entnommen von Rebbin *et al.*^[86]

Lin *et al.*^[138] beschrieben die Synthese von sphärischen Ethan-verbrückten PMO-Partikeln, die eine kubische Porenanordnung ($Pm\bar{3}n$) und Partikeldurchmesser von 500 bis 700 nm aufwiesen. Diese erfolgte in einem alkalischen wässrigen Milieu (pH-Wert ca. 12.2) und mit einer sehr kurzen Reaktionsdauer von zwei Stunden. Dies unterstreicht noch einmal die oben erwähnte Hypothese, dass für die Darstellung sphärischer PMO-Partikel kein zu hoher pH-Wert gewählt werden darf.

Weitere Möglichkeiten, sphärische Materialien darzustellen, sind emulsions-^[139] und aerosolbasierte^{[109][140][141]} Syntheserouten. Diese Methoden werden weitaus seltener in der Literatur beschrieben und verwendet. So nutzten Miller *et al.*^[139] 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, welches in einem zweistufigen Emulsionssyntheseverfahren zu 2.5 bis 5 µm großen Mikrosphären umgesetzt wurde. Porositätsuntersuchungen wurden an diesen Materialien nicht durchgeführt. Gehring *et al.*^[109] erhielten über eine aerosolbasierte Syntheseroute sphärische PMO-Materialien aus bestimmten Vorläuferverbindungen der UKON-Materialreihe (siehe Abschnitt 1.3.3). Die Materialien wiesen Partikelgrößen von 0.1 bis 1 µm und eine hohe Polydispersität der Partikel auf. Es wurden spezifische Oberflächen von bis zu 720 m²g⁻¹ und Porenweiten im Bereich zwischen 3.5 und 5 nm erreicht.

PMOs mit Kern-Schale-, *Yolk-Shell*- und Hohlkugelmorphologie

Neben der Einstellung der reinen Partikelmorphologie von PMO-Materialien wurden im Laufe der Zeit auch PMOs mit komplexerer Morphologie, wie z. B. Kern-Schale-Partikel mit poröser Schale und unporösem Kern, *Yolk-Shell*-Partikel oder poröse Hohlkugelnanopartikel (siehe Abbildung 17) synthetisiert. Die hierfür eingesetzten Verfahren basieren häufig auf einer Kombination aus *soft*- und *hard-templating* in einer Synthese. Eine gute Übersicht hierzu bieten die kürzlich erschienen Übersichtsartikel von Chen *et al.*^[14] und Du *et al.*^[142].

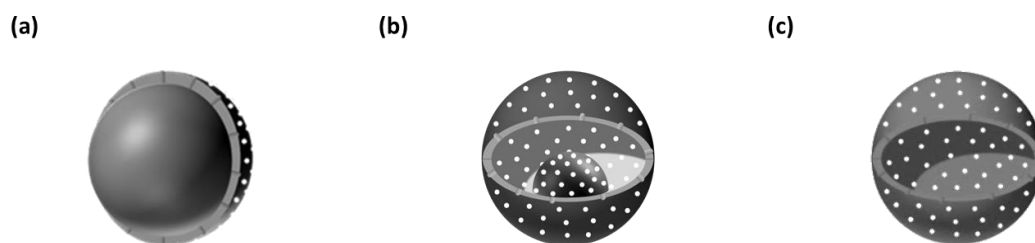


Abbildung 17 Schematische Darstellung möglicher Morphologien, welche mittels einer Kombination aus *soft*- und *hard-templating* synthetisiert werden können. (a) Kern-Schale-Morphologie, (b) *Yolk-Shell*-Morphologie, (c) Hohlkugelmorphologie.

Haffer *et al.*^[82] beschrieben eine Raumtemperatursynthese für monodisperse sphärische Kern-Schale-Partikel, welche einen unporösen festen Silicakern (Partikeldurchmesser 400 nm) und eine mesoporöse (Porenweite 1.7 nm, spezifische Oberfläche 709 m²g⁻¹) Organosilicaschale (BTEB) aufwiesen. Des Weiteren stellten sie fest, dass die mesoporöse Organosilicaschale gegenüber höheren Synthesetemperaturen unempfindlicher ist als ihr reines Silica-Pendant und dass der unporöse Silicakern bei erhöhter Temperatur einer temperaturabhängigen Schrumpfung unterliegt. Diese Schrumpfung führt zu einer Kavität zwischen Kern und Schale, welche zu interessanten Phänomenen während der Gassorptionsanalyse führt.

Eine gezielte Darstellung einer größeren Kavität zwischen Kern und Schale führt zu Materialien mit *Yolk-Shell*-Morphologie. In der Literatur werden hierzu PMO-Materialien beschrieben, welche unterschiedlichste Kerne aufweisen und z. B. in der Biomedizin oder Katalyse Anwendung finden.^{[143][144][145][146][147][148]}

Yang *et al.*^[146] berichteten von der gezielten Darstellung von *Yolk-Shell*-Nanoreaktoren mit einem basischen Kern und acider poröser Schale für die Kaskadenreaktion von Benzaldehyddimethylacetal über Benzaldehyd zu β -Nitrostyrol. Hierfür wurde der Kern aus 3-Tertbutyloxycarbonylamino-propyltriethoxysilan und TEOS sowie CTAB synthetisiert und diese Nanopartikel in einem zweiten Schritt mit einer dünnen Schicht aus Silica überzogen. Danach wurde das Schalenmaterial (Vorläuferverbindungen: 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan und (3-Mercapto-propyl)trimethoxysilan) bei gleichzeitiger selektiver Entfernung der Silicaschicht aufgebracht und anschließend das Tensid entfernt. Die Darstellung der aciden- bzw. alkalischen Funktionen wurde über eine Oxidation der SH-Gruppen bzw. Entschützung der NH₂-Gruppen erreicht. Darüber hinaus konnte die Gruppe zeigen, dass die Synthese von Zweischalensystemen mit voneinander separierten Schalen möglich ist.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit beschreiben Teng *et al.*^[148] die Synthese und Nutzung von gleichförmigen strukturierten *Yolk-Shell*-PMO-Nanopartikeln, die drei unterschiedliche organische Funktionen (Ethan-, Thioether- und Benzoleinheiten) als Brücken aufweisen. Die Gruppe konnte in einem bestimmten Rahmen den Partikeldurchmesser (88 bis 380 nm), den Kerndurchmesser (22 bis 110 nm) sowie die Schalenstärke (13 bis 45 nm) über die Variation bestimmter Synthesegrößen einstellen. Darüber hinaus untersuchten sie die Biokompatibilität der *Yolk-Shell*-PMO-Nanopartikel und konnten zeigen, dass das Material über eine verringerte Zytotoxizität, vernachlässigbare hämolytische Aktivität, gute Histokompatibilität und die Möglichkeit einer hohen Beladungskapazität für Krebsmedikamente besitzt. Eine Wirksamkeitsstudie gegenüber Tumorzellen zeigte, dass aufgrund der vorhandenen Thioetherfunktionen eine verbesserte Wirkung erzielt werden konnte.

Eine weitere Morphologie, die im Laufe der Zeit für PMO-Materialien umgesetzt wurde, sind die Hohlkugelnanopartikel, welche einen großen inneren Hohlraum aufweisen, der von einer mesoporösen Schale umgeben ist. Für die Darstellung solcher Materialien existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten wie z. B. die Verwendung von Opferpartikeln, welche nach Aufbau der porösen Schale^{[125][149][150][151][152][153][154]} oder *in situ*^{[155][156][157]}

selektiv entfernt werden, und die Nutzung von emulsionsbasierten Synthesansätzen.^{[138][158][159][160][161]}

Das selektive Ätzen von nicht porösen Silicananopartikeln aus einem Silica/Organsilica-Komposit bringt einen gewissen Nachteil mit sich. So erfolgt das Ätzen der Silicaspezies meist mittels Hydroxidionen.^{[125][150][151][152][153][154][155][156][157]} Da diese gleichzeitig als Katalysator für die basisch katalysierte Kondensationsreaktion^[7] von Silanen- bzw. Organosilanen fungieren, werden reine Silica-Bausteine in das Organosilicnetzwerk der Schale eingebaut. Diese Tatsache zeigt sich durch zusätzliche Qⁿ-Signale neben den erwarteten Tⁿ-Signalen in ²⁹Si-NMR-Experimenten, wie beispielhaft in der Literatur von Zou *et al.*^[157] gezeigt.

Eine bemerkenswerte Arbeit stammt von Ma *et al.*,^[161] die das zuvor aufgezeigte Problem beim selektiven Ätzen von nicht porösen Silica aus Silica/Organsilica-Kompositen umgeht, um poröse Organosilica-Hohlkugelnanopartikel darzustellen. Sie synthetisierten ein mesoporöses Ethan-verbrücktes Material, welches radial verlaufende, zweidimensional-hexagonal (*p6mm*) geordnete Poren aufwies. Hierfür nutzten sie Decan-Tröpfchen, welche mittels CTAB in einer ammoniakalischen Wasser/Ethanol-Mischung stabilisiert wurden, um diese dann mit der Organosilanspezies (1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan) zu ummanteln. Nach abschließender Tensid-Entfernung und Trocknung im Hochvakuum wurde das oben genannte Material erhalten. Abbildung 18 veranschaulicht noch einmal die unterschiedlichen in diesem Abschnitt dargestellten und diskutierten Morphologien bei PMO-Materialien.

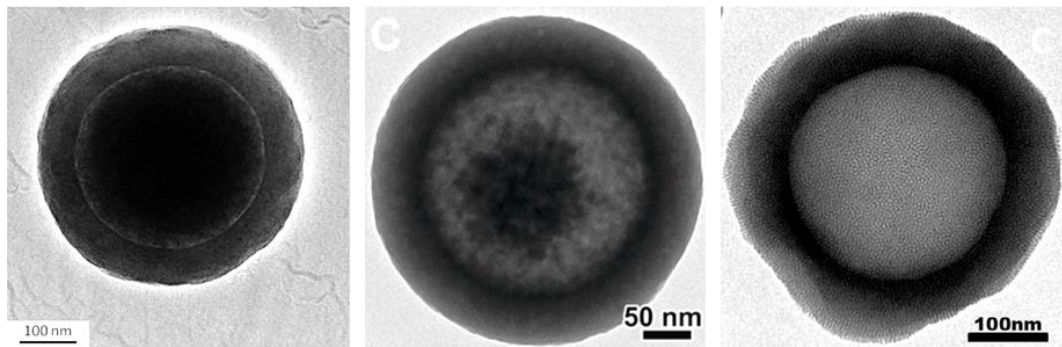


Abbildung 18 Darstellung von PMO-Materialien mit unterschiedlicher Morphologie. (Links) Kern-Schale-Morphologie, (Mitte) *Yolk-Shell*-Morphologie, (rechts) Hohlkugelmorphologie. Die Darstellungen wurden entnommen von Haffer *et al.*^[82] (links), Teng *et al.*^[148] (Mitte) und Ma *et al.*^[161] (rechts).

PMOs mit Filmmorphologie

Ein Anwendungsgebiet, für welches PMO-Filme prädestiniert sind, ist die Nutzung als Isolator material in der Halbleitertechnik. Für Bauteilgrößen kleiner $0.1\ \mu\text{m}$ werden z. B. Dielektrika mit einer Dielektrizitätszahl (ϵ_r) kleiner als 2 benötigt. Reines Siliciumdioxid weist ein ϵ_r von etwa 3.8 auf. Durch das große Porenvolumen der PMOs ($\epsilon_{r, \text{Luft}} \approx 1$) und den hohen Anteil an organischen Bausteinen im PMO-Netzwerk (die Atome der organischen Bausteine sind leichter und weniger stark polarisierbar als Siliciumdioxid) sollten die gewünschten Werte erreicht werden können.^[11] Es lassen sich verschiedene Artikel^{[11][140][162][163][164][165][166]} zu PMO-Materialien mit Filmmorphologie in der Literatur finden, auf welche hier in dieser Arbeit aber nicht weiter eingegangen werden soll, da diese Morphologie keine Verwendung in dieser Dissertation fand.

Die Gruppe um Aizenberg^[39] stellte großflächige hochgeordnete rissfreie inverse Opalfilme aus unterschiedlichen Materialien dar. Neben Filmen aus Siliciumdioxid synthetisierten sie auch Filme aus reinem Silicium, Titandioxid (Modifikation: Anatas) und auf Basis von 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethan. Der Ethan-verbrückte geordnete makroporöse Organosilicafilm stellt zwar nur ein poröses organisch-anorganisches Hybridmaterial dar und kein wirkliches PMO, kann aber als ein Ansatzpunkt für hierarchisch aufgebaute PMO-Materialien betrachtet werden, welche im folgenden Abschnitt besprochen werden.

PMOs mit hierarchischer Porosität

Wie bereits erwähnt, beeinflussen die Porengeometrie und Porenanordnung das äußere Erscheinungsbild der synthetisierten Materialien. So kann die Entwicklung von Produkten mit gezielt eingestellten Porensystemen ebenfalls als Synthese von Materialien mit gezielter Morphologie angesehen werden. Hierbei lag der Fokus in den letzten Jahren auf der Darstellung von hierarchisch organisierten porösen Materialien mit mehreren, diskreten Sätzen von Poren unterschiedlicher Dimensionen.^[167] Eine mögliche Syntheseroute zur Bildung von mehrstufigen porösen Architekturen beruht auf der Nutzung von kondensierbaren netzbildenden Vorläuferverbindungen in Gegenwart von molekularen Porogenen, lyotropen Mesophasen, supramolekularen Bausteinen, Emulsionen, organischen Polymeren oder Eis.^[167] So können Systeme aufgebaut werden, die verschiedene Kombinationen von Mikro- Meso- und Makroporen aufweisen. PMO-Materialien mit hierarchischen Porensystemen werden in der Regel als Pulver/Partikel^{[168][169][170]} oder Monolithe^{[78][171][172][173][174][175][176]} synthetisiert und im Folgenden sollen einige Arbeiten aus der Literatur hierzu vorgestellt werden.

Zhou *et al.*^[170] beschrieben PMO-Materialien (Ethan-, Ethen- und Benzolverbrückt) mit hierarchischen Porensystemen, die in Abhängigkeit der eingesetzten Massenverhältnisse von Trimethylbenzol (TMB) zu Pluronic P123 entstehen. Es zeigte sich, dass die Porenweite von 6.3 nm ohne Zugabe von TMB auf 12 nm bei der höchsten Menge an TMB steigt und gleichzeitig große Mesoporen im Grenzbereich zur Makroporosität generiert werden. Ein weiterer Effekt der Zugabe von TMB war die Transformation der Morphologie der Materialien hin zu einer bestimmten Morphologie, die die Autoren des Artikels als: „*hierarchically ordered mesocellular cage-like organosilicas*“^[170] beschrieben.

Brandhuber *et al.*^[78] synthetisierten zylinderförmige PMO-Monolithe im Zentimetermaßstab auf Basis von 1,4-Bis[tris(2-hydroxyethoxy)silyl]benzol. Diese Vorläuferverbindung wurde in einem rein wässrigen Medium mit Pluronic P123 unter aciden Bedingungen (pH-Wert: 2.5) umgesetzt. Das Produkt wurde anschließend mittels überkritischer Fluidextraktion

getrocknet. Das so erhaltene Material wies eine sehr geringe Dichte (0.240 g cm^{-3}) sowie eine einzigartige hierarchische Porenanordnung auf. Die Gruppe konnte vier Ebenen der Hierarchie nachweisen: miteinander verbundene Makroporen (Porenweite 260 nm), hochgeordnete Mesoporen ($p6mm$, Porenweite 6.5 nm), Mikroporen (spezifische Oberfläche des Materials $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und eine Periodizität auf molekularer Ebene, hervorgerufen durch die Benzolbrücken innerhalb der Porenwände.

Ein sehr interessanter sowie simpler Ansatz zur Darstellung von hierarchisch aufgebauten monolithischen Materialien aus der bis-silylierten Vorläuferverbindung 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTEBP) stammt von Hasegawa *et al.*^{[173][174]} Die Synthese der monolithischen, hierarchisch porösen organisch-anorganischen Materialien bestand darin, Pluronic F127 in einer Mischung aus *N,N*-Dimethylacetamid und 1 mol L^{-1} Salpetersäure zu lösen. Anschließend wurde BTEBP hinzugegeben und die Mischung für 24 h bei 60°C gealtert. Über die Kombination von Sol-Gel- und spinodalem Entmischungsprozess in der amidhaltigen Lösung erhielt die Gruppe Materialien, welche Makroporen und Mikroporen aufwiesen. Eine dritte Porenart (Mesoporen) wurde über eine hydrothermale Behandlung der feuchten Monolithe in einer 1 mol L^{-1} wässrigen Harnstofflösung erhalten. Die Autoren erklärten die Entstehung der Mesoporen durch einen Ostwald-Reifungsmechanismus der Mikroporen während der Hydrothermalbehandlung.

Materialien mit inverser Opalmorphologie unterschiedlichster Zusammensetzung sind in der Literatur schon länger bekannt, wie in Abschnitt 1.2.2 bereits aufgezeigt. Arbeiten zu inversopalstrukturierten PMO-Materialien finden sich in der Literatur aber bisher kaum. So beschrieb die Gruppe um Aizenberg^[39], wie weiter oben bereits aufgeführt, die Synthese von einem rein makroporösen Organosilicafilm auf Basis von 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan, was aber nicht als wahres PMO-Material angesehen werden kann, da es keine periodisch angeordneten Mesoporen aufweist. Ein wahres PMO wurde von Zhu *et al.*^[40] publiziert. Sie entwickelten inversopalstrukturierte PMO-Filme auf einem Glasträgersubstrat basierend auf den Vorläuferverbindungen 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan und 1,5-Bis(3-(triethoxysilyl)propoxy)naphthalen sowie poröse organisch-anorganische Hybridmaterial-

filme aufgebaut aus TEOS und einem triethoxysilylierten Coumarin. Die von der Gruppe synthetisierten Materialien wiesen ein hierarchisch aufgebautes Porensystem von Mikro- über Meso- hin zu Makroporen auf, wie es in Abbildung 19 exemplarisch gezeigt ist.

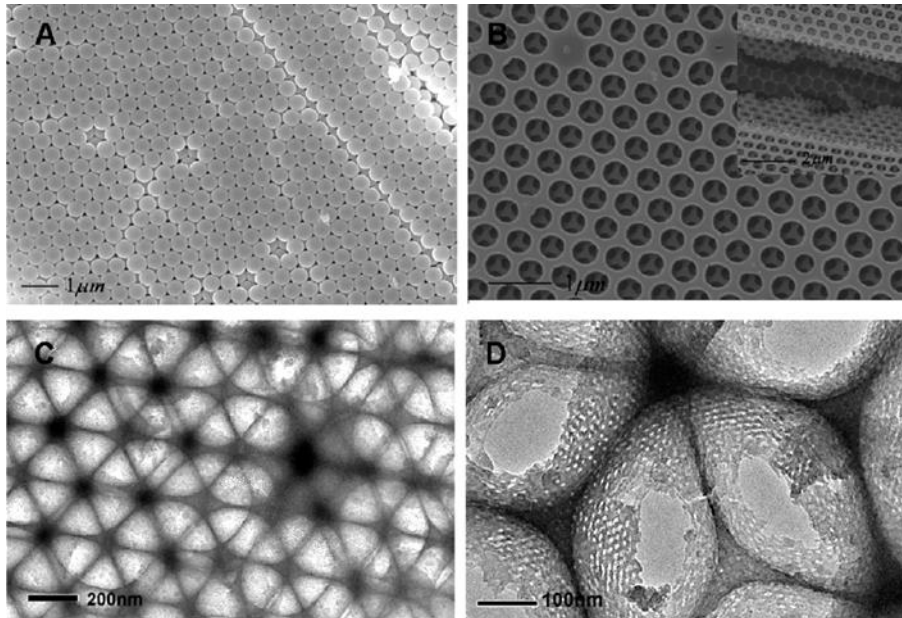


Abbildung 19 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des eingesetzten Polystyrol-Templats (A) sowie des inversopalstrukturierten PMO-Materials (B). Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des inversopalstrukturierten PMO-Materials (C, D). Darstellung entnommen von Zhu *et al.*^[40]

Dabei wurden Polystyrolkugeln genutzt, um die Makroporen zu generieren. Für die periodisch geordneten (*worm-like*) Mesoporen wurde das Amphiphil Pluronic F127 verwendet und die Mikroporen wurden mittels 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) in das Material eingebracht. Anhand von Fluoreszenzexperimenten an mit TNT und Dinitrotoluol (DNT) beladenen bzw. nicht-beladenen Filmen konnte die Gruppe zeigen, dass die hergestellten Filme als Sensoren für TNT sowie das strukturell ähnlich DNT ein großes Potenzial aufweisen.

Pseudomorphe Transformation

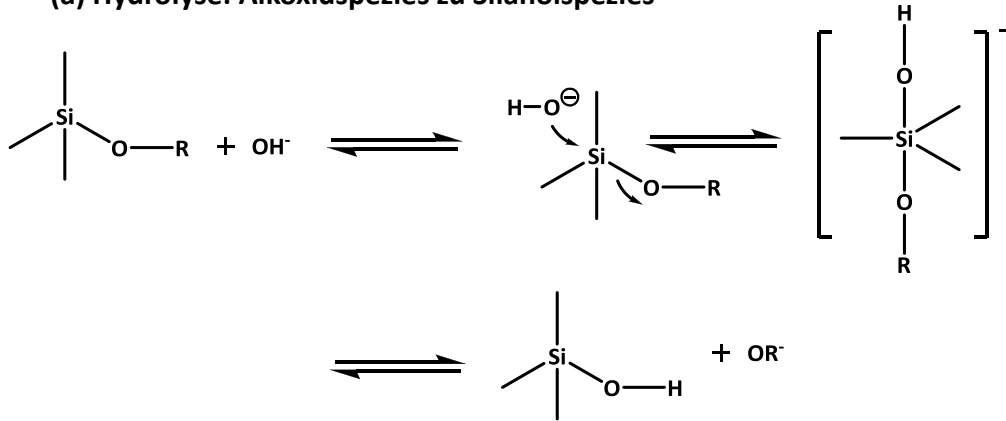
Ein in dieser Arbeit angewendetes Prinzip für die Synthese von PMO-Materialien mit bestimmter Morphologie ist die pseudomorphe Transformation. Die Grundidee hinter dieser Methode ist die Änderung der

chemischen Zusammensetzung eines Materials oder das Einbringen von Poren bei gleichzeitigem Erhalt der übergeordneten Morphologie.

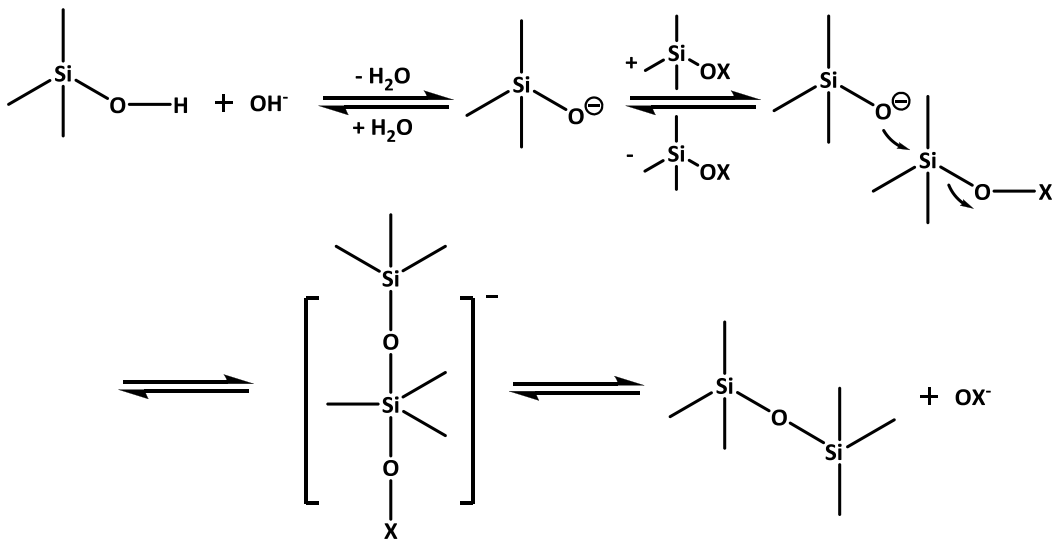
Für die pseudomorphe Transformation von reinen Silica-Materialien sind in der Literatur einige Arbeiten^{[177][178][179][180][181][182][183][184]} beschrieben, wohingegen dem Autor dieser Dissertation keine Veröffentlichungen auf dem Gebiet der PMOs bekannt sind. Die pseudomorphe Transformation von reinen Silica-Materialien wird in einem alkalischen, wässrigen Medium durchgeführt, um gewünschte Poren sowie deren Anordnung im Material zu verwirklichen, ohne dessen Morphologie zu ändern. Eine der ersten Arbeiten hierzu stammt aus der Gruppe um Galarneau,^[177] die kommerzielle Silica-Materialien nutzten und diese unter dem Einfluss einer alkalischen, wässrigen CTAB-Lösung zu MCM-41-Materialien unter Erhalt der meist sphärischen Morphologie der Ausgangsmaterialien umsetzten. Die für die Umsetzung verantwortlichen Reaktionsabläufe sind in Abbildung 20 dokumentiert.

Die katalytisch wirksamen Hydroxidionen sind sowohl in der Lage, monomere Vorläuferverbindungen zu hydrolysieren und einer Kondensationsreaktion zu unterwerfen, als auch bestehende Silica- bzw. Organosilicnetzwerke wieder zu Silanol-Bausteinen zu spalten. Für eine erfolgreiche pseudomorphe Transformation spielt der genutzte pH-Wert eine entscheidende Rolle. So darf er nicht zu niedrig gewählt werden, da es sonst zu keinem oder nur zu einem sehr langsamen partiellen Angriff der Hydroxidionen auf die Si–O–Si-Bindungen kommt, aber auch nicht zu hoch, da dann die Hydrolysereaktion überwiegt und es zu keiner erneuten Kondensation der entstandenen Silanole kommt. Erfahrungswerte aus der eigenen Laborarbeit zeigen, dass ein pH-Bereich von ca. 11 bis 13 für die pseudomorphe Transformation genutzt werden sollte, da in diesem pH-Fenster die Reaktionsgeschwindigkeiten der Kondensation und Hydrolyse, wie in Abbildung 21 dargestellt, in einem guten Verhältnis zueinander stehen.

(a) Hydrolyse: Alkoxidspezies zu Silanolspezies



(b) Kondensation: Silanolspezies zu Siloxanspezies



(c) Hydrolyse: Siloxanspezies zu Silanolspezies

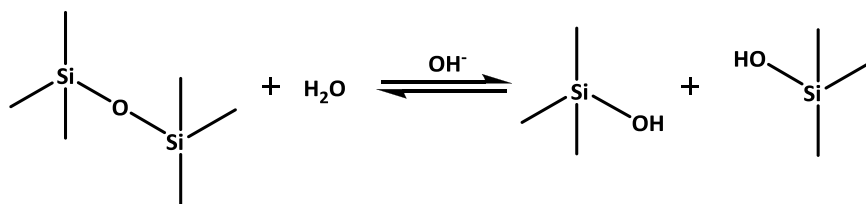


Abbildung 20 Ablaufende chemische Reaktionen bei der Umsetzung von Silica- bzw. Organosilicavorläuferverbindungen in einem alkalischen, wässrigen Medium. (a) Hydrolyse: Alkoxidspezies zu Silanolspezies, (b) Kondensation: Silanolspezies zu Siloxanspezies (X steht für H oder R (beliebiger Rest)), (c) Hydrolyse: Siloxanspezies zu Silanolspezies. Darstellung adaptiert von Schubert *et al.*^[7] und Park *et al.*^[185]

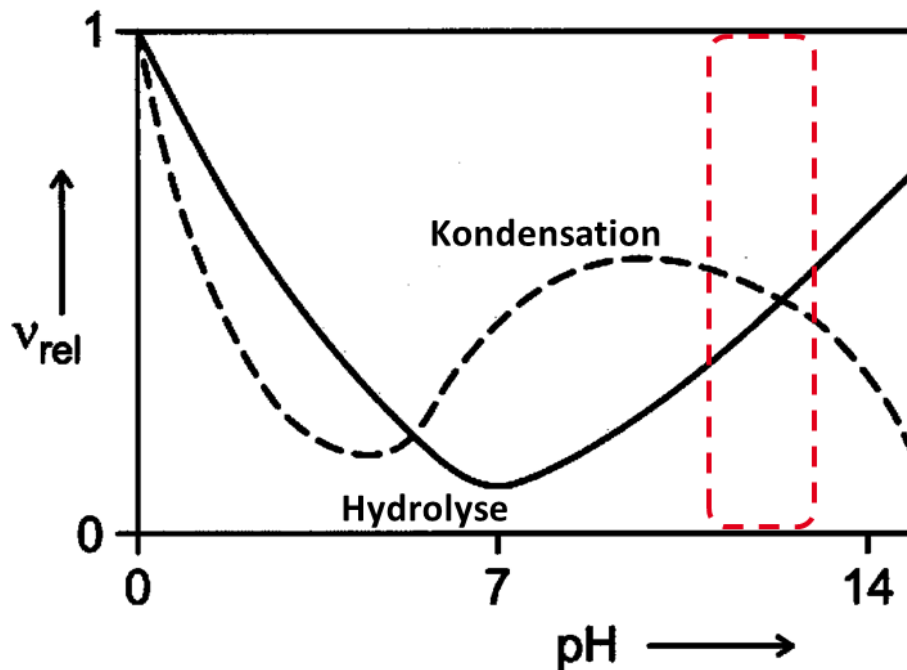


Abbildung 21 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktion von $\text{Si}(\text{OR})_4$ vom pH-Wert. Der rot gestrichelte Bereich markiert den nutzbaren pH-Wert-Bereich für die pseudomorphe Transformation. Darstellung entnommen von Schubert *et al.*^[7]

Mit der Fragestellung, inwieweit die Porenweite und die Porenanordnung über die pseudomorphe Transformation gesteuert werden können, befassten sich Fajula *et al.*^[180] Sie konnten zeigen, dass es möglich ist, poröse Silica mit zweidimensional-hexagonaler ($p6mm$), kubischer ($Ia\bar{3}d$) sowie lamellarer Porenanordnung über den pseudomorphen Transformationsansatz zu synthetisieren (Abbildung 22) und dass durch die Verwendung von Trimethylbenzol oder Decan im System größere Porenweiten ($> 4 \text{ nm}$) realisierbar sind. Sie wiesen darauf hin, dass für die Darstellung der unterschiedlichen Porenweiten und -anordnungen eine jeweilige Abstimmung der einzelnen Syntheseparameter (Alkalität, Verdünnung, Menge und Natur des Tensids, Temperatur, Gegenwart von Hilfsquellmitteln) vorgenommen werden muss, um das gewünschte Material zu erhalten.

Dieser kurze Abriss zur pseudomorphen Transformation zeigt, welche Möglichkeiten und welches Potential dieser Synthesansatz für PMO-Materialien mit gezielt eingestelltem äußerem Erscheinungsbild darstellen kann.

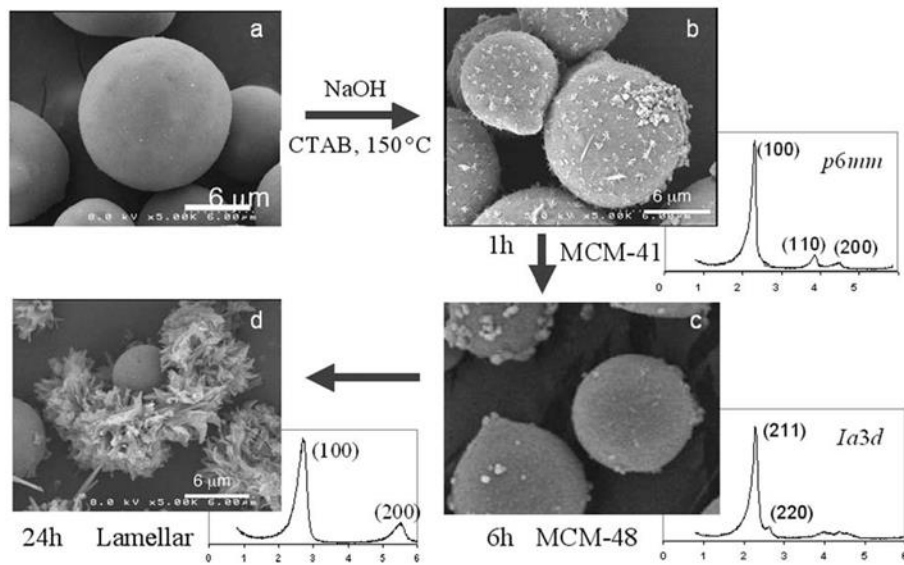


Abbildung 22 Sequenzielle pseudomorphe Transformation von LiChrospher 60 (a) in ein MCM-41-Material (b), in ein MCM-48-Material (c) und in ein Material mit lamellarer Mesophase (d). Die Einschübe zeigen das jeweils dazugehörige Röntgenpulverdiffraktogramm des entsprechenden Materials. Darstellung entnommen von Fajula *et al.*^[180]

2 AUFGABENSTELLUNG

In den letzten beiden Jahrzehnten seit der Einführung der periodisch mesoporösen Organosilica (PMO)^{[8][9][10]} wurden viele verschiedene poröse Hybride mit Silica-Rückgrat für unterschiedliche Anwendungsgebiete geschaffen.^{[11][12][25]} Wie in Abschnitt 1.3 bereits beschrieben, ist jedoch für viele Applikationen, wie z. B. chromatographische Trennverfahren oder *drug release*-Systeme, eine definierte makroskopische Morphologie des porösen PMOs von enormer Wichtigkeit.

Ausgehend von den Organosilanen 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB), 1,4-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB) und 2,5-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin (BTEVA) war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung von neuen Synthesestrategien für PMO-Materialien mit definierter Morphologie. Hierbei sollten poröse Materialien in Form von kugelförmigen Partikeln, Kern-Schale-Partikeln sowie Hohlkugelpartikeln, und inverser Opalstruktur geschaffen werden. Die oben genannten Organosilane wurden als Vorläuferverbindungen gewählt, da sie in Bezug auf die Länge des vorliegenden konjugierten π -Systems sowie das Vorhandensein von Heteroatomen im System eine homologe Reihe darstellen.

Da die Synthese eines PMOs mit einer gezielten Morphologie und periodisch angeordneten Materialparametern auf mesoskopischer bzw. molekularer Ebene in einem Syntheseschritt häufig mit Schwierigkeiten verbunden ist, erschien die Erarbeitung zweistufiger Syntheserouten vielversprechender. Hierbei sollte im ersten Syntheseschritt die gewünschte makroskopische Morphologie und im zweiten Syntheseschritt über eine pseudomorphe

Transformation^[177] die Materialeigenschaften auf mesoskopischer bzw. molekularem Level generiert werden.

Darüber hinaus sollten in dieser Arbeit die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden (*crystal-like*)^[45] in PMO-Materialien sowie die Möglichkeit der post-synthetischen Modifikation in Abhängigkeit von der vorliegenden makroskopischen Morphologie des eingesetzten Materials untersucht werden, um so das Verständnis der hierbei ablaufenden Mechanismen zu verbessern.

Für die Untersuchungen zur Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden in PMO-Materialien, sollte ein Modellmaterial basierend auf der Vorläuferverbindung BTEB dargestellt und ausgehend von dieser Grundsynthese der Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter studiert werden. Es wurden folgende Syntheseparameter variiert: Temperatur des solvothermalen Reaktionsschritts, Dauer des solvothermalen Reaktionsschritts, Menge an organischem Lösungsmittel (Ethanol 96 V%) im Reaktionssystem.

Für die Studien zur post-synthetischen Modifikation von PMOs sollten Materialien unterschiedlicher Morphologie basierend auf BTEVA genutzt und über deren primäre Aminfunktionen, mittels Amidbindung, Diazen-Motive in die Materialien integriert und die auftretenden neuen Materialeigenschaften untersucht werden.

In der Abbildung 23 sind die oben aufgezeigten Schwerpunkte, die in dieser Promotion bearbeitet werden sollten, noch einmal schematisch skizziert.

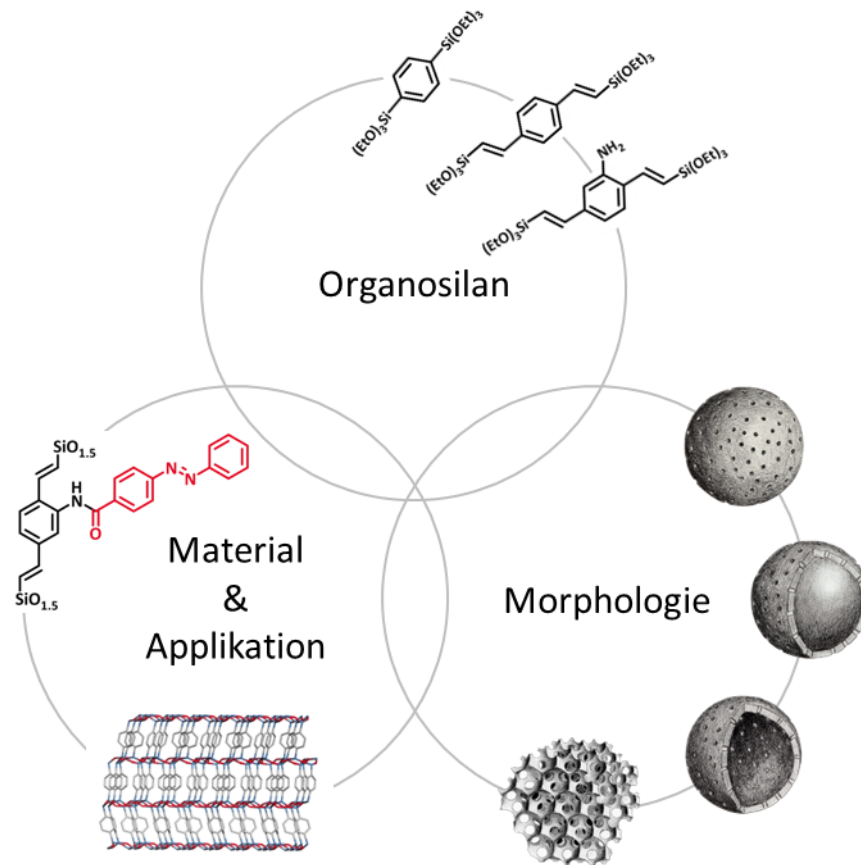


Abbildung 23 Schematische Zusammenfassung des in dieser Promotion bearbeiteten Aufgabengebietes. Vorläuferverbindungen von links nach rechts: BTEB, BTEVB und BTEVA. Morphologien von oben nach unten: sphärischer Partikel, Kern-Schale-Partikel, Hohlkugelpartikel und inverse Opalstruktur. Materialien und Applikation: genutztes Diazen-Motiv sowie schematische Darstellung einer molekularen Anordnung von organischen Brücken beim Vorliegen kristallähnlicher Porenwände im PMO-Material.

3 ANALYTISCHE METHODEN

Im folgenden Kapitel werden die analytischen Methoden erläutert, die für die Charakterisierung der dargestellten Materialien genutzt wurden.

3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (*X-ray-diffraction*, XRD) ist eine Charakterisierungsmethode, die auf der Beugung von elektromagnetischer Strahlung an einem Gitter beruht. Die genutzte Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge mit 0.01 bis 10 nm in der Dimension von interatomaren Abständen liegt, erlaubt die Identifizierung und Charakterisierung von geordneten und teilgeordneten Materialien auf dieser Ebene.^[186] So können kristalline Materialien aufgrund ihres periodischen und symmetrischen Aufbaus, aber auch amorphe Materialien, die über ein geordnetes Porensystem verfügen, mittels XRD untersucht werden.

Die Beugung der Röntgenstrahlung kann als Reflektion an Netzebenen-scharen des periodischen Systems aufgefasst werden. Bei den Netzebenen handelt es sich um fiktive Ebenen, auf denen sich die Gitterpunkte des geordneten Systems befinden. Deren Lage im Raum kann über die Millerschen Indizes (hkl) beschrieben werden. Findet die Reflektion der Röntgenstrahlung an unterschiedlichen Netzebenen einer Netzebenenschar statt, kommt es zu Gangunterschieden, die konstruktive und destruktive Interferenz hervorrufen können. Für ein messbares Signal, das als Reflex bezeichnet wird, ist eine konstruktive Überlagerung der Röntgenstrahlung nötig. Hierfür muss der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der

Wellenlänge der Röntgenstrahlung entsprechen. Mathematisch kann der Zusammenhang zwischen dem Abstand der Netzebenen und dem Beugungswinkel über die Bragg'sche Gleichung (1)^[187] beschrieben werden.

$$2 \cdot d_{\text{hkl}} \cdot \sin \theta_{\text{hkl}} = n \cdot \lambda \quad (1)$$

d_{hkl} : Netzebenenabstand,; θ_{hkl} : Beugungswinkel, n : Beugungsordnung, λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Werden die Bedingungen der Gleichung (1) erfüllt, kommt es zur konstruktiven Interferenz und Reflexe sind detektierbar.^[186]

Für PMO-Materialien zählt die Röntgendiffraktometrie zu einer der primären Analysemethoden. Sie erlaubt eine Aussage über die Art der Porenperiodizität sowie über die Ordnung auf molekularer Ebene (*crystal-like*, Abschnitt 1.3.2). In Kombination mit Methoden zur Porenweitenbestimmung, wie z. B. Elektronenmikroskopie oder Gas-Physisorption, kann aus röntgenographischen Daten die Porenwandstärke im System ermittelt werden. Die Gleichung 2 stellt die Grundgleichung zur Ermittlung der Porenwandstärke da, wobei diese Gleichung von der vorliegenden Porenanordnung im Material abhängt. Beispielhaft ist dies in den Gleichungen 3 bis 6 für Materialien gezeigt, welche eine Porenordnung der Symmetrie $p6mm$ (2D-hexagonale Phase)^[188], $Ia\bar{3}d$ (*double-gyroid* kubische Phase)^[188], $Fm\bar{3}m$ (flächenzentriert kubische Phase)^[188] oder $Im\bar{3}m$ (innenzentriert kubische Phase)^[188] aufweisen.

Allgemein

$$h_{\text{Wand}} = a - d_{\text{Pore}} \quad (2)$$

h_{Wand} : Porenwandstärke, a : Gitterkonstante, d_{Pore} : Porendurchmesser.

2D-hexagonale Phase^[189]

$$h_{\text{Wand}} = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} - d_{\text{Pore}} \quad (3)$$

h_{Wand} : Porenwandstärke, d_{100} : Abstand der Netzebenen die den 100-Reflexe hervorrufen, d_{Pore} : Porendurchmesser.

Double-gyroid kubische Phase^[190]

$$h_{\text{Wand}} = \frac{a}{3.0919} - \frac{d_{\text{Pore}}}{2} \quad (4)$$

h_{Wand} : Porenwandstärke, a : Gitterkonstante, d_{Pore} : Porendurchmesser.

Flächenzentriert kubische Phase^[191]

$$h_{\text{Wand}} = \frac{a \cdot \sqrt{2}}{2} - d_{\text{Pore}} \quad (5)$$

h_{Wand} : Porenwandstärke, a : Gitterkonstante, d_{Pore} : Porendurchmesser.

Innenzentriert kubische Phase^[191]

$$h_{\text{Wand}} = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{2} - d_{\text{Pore}} \quad (6)$$

h_{Wand} : Porenwandstärke, a : Gitterkonstante, d_{Pore} : Porendurchmesser.

3.2 Physisorption

Für PMO-Materialien ist die Physisorptionsanalytik neben der Röntgendiffraktometrie eine der primären Methoden zur Evaluierung der Porositätscharakteristika. Sie wird genutzt, um Kenngrößen wie den Porendurchmesser, die spezifische Oberfläche oder das spezifische Porenvolumen zu bestimmen.

Bei dieser Methode wird die Adsorption bzw. Desorption von Gas an Festkörpern ausgenutzt. Die Adsorption an Oberflächen wird dabei meist durch den Bedeckungsgrad θ beschrieben. Dieser gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze und der Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze an. Oft wird der Bedeckungsgrad auch über das Volumen des zu adsorbierenden Stoffes ausgedrückt. Hierbei ist θ der Quotient aus dem Volumen an adsorbierter Substanz und dem Volumen einer Monolage von Atomen der adsorbierenden Substanz auf dem Substrat.

Im Weiteren sollen folgende Begriffsdefinitionen verwendet werden: Die zu adsorbierende Substanz in der Gasphase wird Adsorptiv, die angelagerte Substanz als Adsorbat und das Material, auf dem adsorbiert wird, als Adsorbens bezeichnet. Bei der Adsorption des Adsorbats auf dem Adsorbens wird zwischen zwei verschiedenen Adsorptionsarten unterschieden. Dabei handelt es sich um die physikalische Adsorption (Physisorption) und die

chemische Adsorption (Chemisorption). Für die Physisorption liegen zwischen Adsorbat und Oberfläche des Adsorbens nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen vor, die energetisch sehr schwach sind. Typische Energiewerte für die Physisorption liegen bei etwa 20 kJmol^{-1} . Als Modellvorstellung dient, dass sich ein Molekül des Adsorbats sprunghaft über die Oberfläche des Adsorbens bewegt, dabei schrittweise seine Energie abgibt, und letztendlich physikalisch gebunden wird. Dieser Vorgang wird auch Akkommodation genannt.^[193] Das anbindende Molekül wird chemisch bei der Physisorption nicht verändert, da die vorliegende Energie nicht ausreicht, um chemische Bindungen aufzubrechen. Es kann lediglich zu Verzerrungserscheinungen des Moleküls durch die Nähe des Adsorbens kommen. Bei der Chemisorption dagegen kommt es zur Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens, welche meist kovalenten Charakter hat. Das Adsorbat wird dabei an der Adsorptionstelle auf dem Substrat sorbiert, bei dem das Adsorbat von der maximalen Anzahl an Atomen des Adsorbens koordiniert ist. Der typische Energiewert für die Chemisorption beträgt ca. 200 kJmol^{-1} . Daher können anbindende Moleküle bei der Reaktion mit den Oberflächenatomen des Adsorbens zerstört werden. Aus diesem Grund können auch chemische Reaktionen über Oberflächen katalysiert werden, da reaktive Fragmente der adsorbierten Moleküle auf der Katalysatoroberfläche vorliegen.^{[192][193]}

Der Vorgang der Adsorption wurde im Laufe der Zeit über verschiedene theoretische Modelle beschrieben. Grundsätzlich stehen Adsorptiv und Adsorbat in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander, wobei der Bedeckungsgrad θ vom Partialdruck des Adsorptivs abhängt. Wird θ als Funktion des Drucks bei konstanter Temperatur aufgetragen, wird die Adsorptionsisotherme erhalten. Die bekanntesten Modelle sind die Langmuir-Isotherme, die Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme (BET-Isotherme), die Freundlich-Isotherme und die Temkin-Isotherme. Die beiden erstgenannten Modelle sind die am häufigsten genutzten.^[193] Da es bei den meisten Adsorptionsvorgängen nicht nur zur Ausbildung einer Monoschicht am Adsorbat kommt, sondern zu einer Multischichtadsorption, wird zur Beschreibung oft die BET-Isotherme herangezogen, die diese Multischicht-

adsorption berücksichtigt. Gleichung 7 stellt das mathematische Modell der BET-Isotherme dar.

$$V_{\text{Adsorption}} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot [1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}]} \quad (7)$$

$V_{\text{Adsorption}}$: Volumen an Adsorbat, V_{mono} : Volumen einer Monoschicht an Adsorbat, C : Größe, die die Abhängigkeit der Adsorption von der Adsorptionsethalpie beschreibt, p_0 : Sättigungsdampfdruck, p : Gleichgewichtsdruck.

In Bezug auf die jeweils vorhandene Porosität der eingesetzten Substanzen wird durch die IUPAC zwischen acht idealisierten Isothermenverläufen unterschieden.^[4] Die Hysterese der Standardisothermen des Typs IV(a) und V ist auf das Phänomen der Kapillarkondensation^[192] zurückzuführen. Die IUPAC hat wie bei den Isothermen auch für Hystereseformen Standards definiert und diese in sechs unterschiedliche Hysteresetypen unterteilt.^[4]

Diesen standardisierten Adsorptionsisothermen und Hystereseverläufe lassen sich verschiedenen Materialeigenschaften des Adsorbens sowie physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens zuordnen.^[4] Abhängig von dem mittels Sorptionsanalyse zu untersuchenden System können verschiedene Adsorptive (Gase) zur Analytik herangezogen werden. Hauptsächlich werden die Adsorptive Stickstoff und Argon genutzt. Bei diesen beiden Adsorptiven erfolgt die Sorption am jeweiligen Siedepunkte der Gase, welcher für Stickstoff 77 K und für Argon 87 K beträgt. Argon zeigt gegenüber Stickstoff aufgrund eines Quadrupolmomentes von null^[194] andere Sorptionseigenschaften und ist daher besonders für die Analytik im Mikroporenbereich geeignet. Somit kommt es bei der Verwendung von Argon im Gegensatz zu Stickstoff zu keiner Beeinflussung des Adsorptivs durch eventuell vorhandene Polaritätsunterschiede des Adsorbens. Dies führt zu einer homogenen Bedeckung der Adsorbensoberfläche. Weitere Adsorptive, die für bestimmte Applikationen der Sorptionsanalytik genutzt werden, sind Krypton und Kohlenstoffdioxid.^[4]

Für die Bestimmung der oben erwähnten Porositätscharakteristika (spezifische Oberfläche sowie Porengrößenverteilung) finden unterschied-

liche mathematische Modelle Anwendung. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wird häufig das BET-Modell^[195] und für die Bestimmung der Porengrößenverteilung die Methode der Dichtefunktionaltheorie^[196] (DFT) oder die Methode nach Barrett, Joyner und Halenda,^[197] welche kurz BJH-Methode genannt wird, genutzt.

Für die Ermittlung der spezifischen Oberfläche über das BET-Modell wird die Gleichung 7 durch mathematisches Umformen in eine lineare Form gebracht, welche in Gleichung 8 gezeigt ist. Über die Steigung und den y-Achsenabschnitt der Geraden kann nun das Volumen einer Monolage an Adsorbat bestimmt und über Gleichung 9 daraus die spezifische Oberfläche errechnet werden. Da es sich bei der BET-Methode um ein Modell handelt, ist dieses nicht universell einsetzbar. Das Modell ist nur für die Standardisothermentypen II und IV anwendbar. Weiterhin ist der nutzbare relative Druckbereich auf 0.05 bis 0.3 begrenzt und für den Fall, dass die Variable C kleiner als Null wird kann das Modell ebenfalls nicht angewendet werden. C beschreibt dabei die Abhängigkeit der Adsorption von der Adsorptionseenthalpie. Der Wertebereich für C sollte bei $100 < C < 200$ liegen. Ein Wert für C größer 200 ist ein Indikator für das Vorhandensein von Mikroporen im Adsorbens. Für diesen Porengrößenbereich ist die Nutzung einer modifizierten BET-Methode nötig, um die spezifische Oberfläche zu berechnen.^[198]

$$\frac{p}{V_{\text{adsorbiert}} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (8)$$

$V_{\text{adsorbiert}}$: Volumen an Adsorbat, V_{mono} : Volumen einer Monoschicht an Adsorbat, C : Größe, die die Abhängigkeit der Adsorption von der Adsorptionseenthalpie beschreibt, p_0 : Sättigungsdampfdruck, p : Gleichgewichtsdruck.

$$S = \frac{V_{\text{mono}} \cdot \rho \cdot N_A}{m \cdot V_0} \quad (9)$$

S : Spezifische Oberfläche, V_{mono} : Volumen einer Monoschicht an Adsorbat, ρ : Adsorptionsquerschnitt des eingesetzten Adsorptivs, N_A : Avogadrozahl, m : Masse an Adsorbens, V_0 : Molvolumen des Adsorptivs.

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilungen der in dieser Arbeit dargestellten Materialien wurde ausschließlich die Dichtefunktionaltheorie verwendet. Diese Methode baut im Gegensatz zur BJH-Methode nicht auf makroskopischen Überlegungen auf, sondern basiert auf den fundamentalen Wechselwirkungen auf molekularer bzw. atomarer Ebene, welche die betrachteten Phasensysteme beschreiben. Die Grundidee hinter der Auswertung der Porengrößenverteilung mittels der Dichtefunktionaltheorie ist, dass eine experimentelle Isotherme über eine Anzahl von theoretisch berechneten Isothermen einzelner Porengrößen beschrieben werden kann. Die theoretischen Isothermen werden dabei mit der vorliegenden relativen Porengrößenverteilungsfunktion multipliziert und so an die experimentellen Daten angefügt.^{[4][196][199]} Gleichung 10 zeigt die *generalized adsorption isotherm*-Gleichung, die zur Anpassung der theoretischen Isothermen an die experimentell ermittelte Isotherme genutzt wird. Diese Vorgehensweise führt zu System-spezifischen Auswertungsroutinen die Kernel genannt werden. Diese sind unter anderem vom genutzten Adsorptiv, dem untersuchten Adsorbens und der vorliegenden Porengeometrie abhängig.

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\min.}}^{W_{\max.}} N\left(\frac{p}{p_0}, W\right) \cdot f(W) dW \quad (10)$$

$N\left(\frac{p}{p_0}\right)$: Effektive Sorptionsisotherme, $N\left(\frac{p}{p_0}, W\right)$: Verschiedene theoretisch berechnete Sorptionsisothermen, W : Porengröße, $f(W)$: relative Verteilung der Porengrößen.

3.3 Elektronenmikroskopie

Eine häufig genutzte Analytik für PMO-Materialien, insbesondere für solche mit gezielt eingestellter Morphologie, ist die Elektronenmikroskopie. Die Elektronenmikroskopie erlaubt den optischen Beweis einer vorliegenden Morphologie oder Porenanordnung.

Hierbei werden Elektronen, welche über eine Spannung beschleunigt werden, zur Bildgebung verwendet. Der Elektronenstrahl wird über magnetische Linsen fokussiert und so auf das zu untersuchende Material geleitet. Abhängig davon, ob rückgestreute Elektronen zur Bildgebung genutzt werden oder die Probe mit den Elektronen durchstrahlt wird, wird

zwischen Reflektions- und Transmissionselektronenmikroskopie unterschieden. Gegenüber der Lichtmikroskopie hat die Elektronenmikroskopie den Vorteil einer weitaus höheren Schärfentiefe. Dies ermöglicht eine bessere Darstellung von Objekten bzw. Teilchen, die sich in unterschiedlichen Ebenen befinden. Der Vorteil der Elektronenmikroskopie gegenüber der Lichtmikroskopie, Aufnahmen mit höheren Vergrößerungen machen zu können, ist auf die wesentlich kleinere Wellenlänge der Elektronen gegenüber der elektromagnetischen Strahlung des sichtbaren Bereichs zurückzuführen.^[200]

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist es möglich über elektronenoptische Phänomene Abbildungen von Objekten und Oberflächen in hoher Auflösung und Vergrößerung darzustellen.

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Probenmaterial kommt es zur Bildung des sogenannten Wechselwirkungsvolumens. Dabei werden unterschiedliche Antwortsignale emittiert. Hierbei handelt es sich z. B. um Primärelektronen, Sekundärelektronen, Augerelektronen und Materialspezifische Röntgenstrahlung. So können die Topographie und die chemische Zusammensetzung der Probe untersucht werden. Die chemische Zusammensetzung lässt sich hierbei mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDXS)) untersuchen. Dabei wird die von der Probe bei Elektronenbeschuss emittierte Röntgenstrahlung, welche elementspezifisch ist, verwendet, um Informationen über die elementare Zusammensetzung des Materials zu gewinnen.^[200]

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erlaubt, aufgrund des weitaus höheren Auflösungsvermögens sowie der Detektion transmittierter Elektronen, noch detailliertere Aufnahmen der untersuchten Materialien im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie und sogar Einblicke in das Innere der vermessenen Proben. Für die Bildgebung werden drei unterschiedliche Kontrasttypen (Streuabsorptionskontrast, Beugungskontrast und Phasenkontrast) genutzt, die durch Beugungs- und Streueffekte der

Elektronen beim Durchtritt durch das Material entstehen, um unterschiedliche Details der Probe darzustellen.

Der Streuabsorptionskontrast ist zum einen von der Stärke der untersuchten Probe und zum anderen von der chemischen Zusammensetzung des Materials abhängig. So erscheinen Bereiche der Probe mit Elementen höherer Kernladungszahl im Transmissionselektronenmikroskop dunkler als die mit niedrigerer Kernladungszahl.

Werden die Bragg'schen Bedingungen (Gleichung 1) vom zu untersuchenden Material erfüllt, kann der Beugungskontrast genutzt werden, da dadurch die entsprechenden Bereiche in Hellfeldabbildungen dunkler erscheinen.

Für den Phasenkontrast werden sowohl die gebeugten als auch die ungebeugten Elektronen verwendet. Liegt eine periodisch aufgebaute Probe vor, kann ein sogenanntes Beugungsbild erzeugt werden. Dieses gibt Auskunft über die Natur der vorliegenden Periodizität, wie in Abbildung 13 in Abschnitt 1.3.2 zu sehen ist.

3.4 Spektroskopische Methoden

Spektroskopische Methoden werden häufig zur Analyse der strukturellen Integrität des PMO-Materials sowie zu anwendungsbezogenen Eigenschaftsuntersuchungen der organischen Brückeneinheit genutzt.

3.4.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Für die Strukturaufklärung mittels Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) wird das magnetische Moment von Atomkernen genutzt. Hierfür können nur Atomkerne, die einen Kerspin ungleich Null aufweisen, verwendet werden, wie z. B. ^1H , ^{13}C oder ^{29}Si . Die Messungen werden in einem starken äußeren Magnetfeld durchgeführt. Über die Anregung mit kurzen Radiowellenpulsen werden Übergänge von Kernspins hervorgerufen. Durch anschließende Relaxation und auftretende Eigenschwingung der einzelnen Kerne in einer kernspezifischen Eigenfrequenz wird ein detektierbares Signal erhalten. Die Eigenfrequenz ist dabei von der chemischen Umwelt des jeweiligen Kerns abhängig (Nachbaratome, Molekülkonformationen, Bindungsstärken, aromatische

Systeme usw.) und liefert so individuelle Signale für die einzelnen Kerne und eine Möglichkeit, Aussagen über den strukturellen Aufbau des untersuchten Materials zu treffen.^[201]

Für PMO-Materialien ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie von großem Interesse. Hierbei kommt oft die sogenannte CP-MAS-Technik^[201] (*cross polarization* (Kreuzpolarization), *magic angle spinning*^[202] (magische Winkelrotation)) zum Einsatz, welche es erlaubt Spektren mit hoher Auflösung und guter Signalstärke zu erhalten, obwohl die Kerne in Festkörpern in ihrer Bewegungsfreiheit limitiert sind. Häufig untersuchte Kerne sind dabei ^{13}C und ^{29}Si , um die Unversehrtheit der organischen Brückeneinheiten und der Si-C-Bindung in PMO-Materialien zu evaluieren. Abbildung 24 zeigt die unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten eines Si-Atoms in rein anorganischen- oder organisch-anorganisch Netzwerken sowie die daraus resultierenden für PMOs relevanten chemischen Verschiebungen. Hierbei wird zwischen Mono (M)-, Di (D)-, Tri (T)- und Quarto (Q)-Signalen unterschieden.^[2]

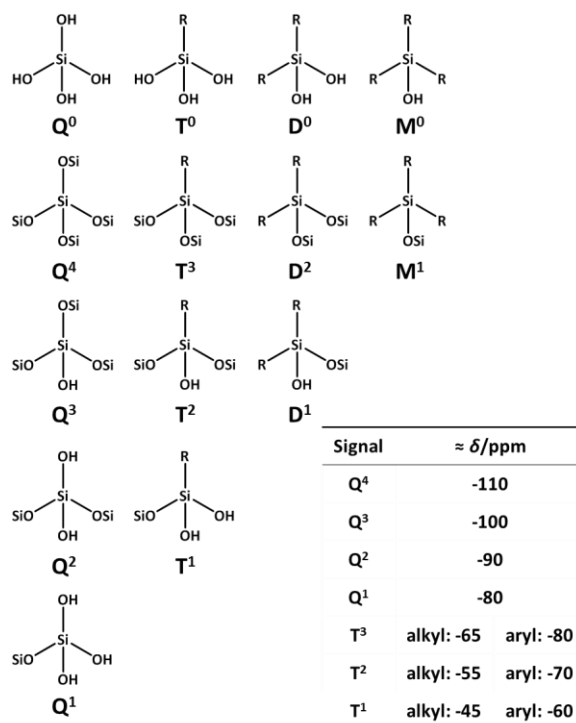


Abbildung 24 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten von Si-Atomen innerhalb eines Netzwerks und die für die PMO-Materialcharakterisierung genutzten chemischen Verschiebungen für ^{29}Si -Festkörper-NMR-Messungen. R: beliebiger Rest.

Für ein Organosilica (PMO-Material) mit intakten Si–C-Bindungen werden im ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum T^n -Signale beobachtet. Diese Signale werden je nach Verknüpfungsgrad in T^0 - bis T^3 -Signale unterteilt, die jeweils eine spezifische chemische Verschiebung zeigen (Abbildung 24).^[18] Kommt es während der Synthese zur Spaltung der Si–C-Bindungen treten im ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum Q^n -Signale auf, die in Q^0 bis Q^4 kategorisiert werden (Abbildung 24).^[203] Abbildung 25 zeigt beispielhaft ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren von Organosilicamaterialien mit Hohlkugelmorphologie, die aus der Vorläuferverbindung 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan aufgebaut sind und über unterschiedliche Syntheserouten dargestellt wurden.

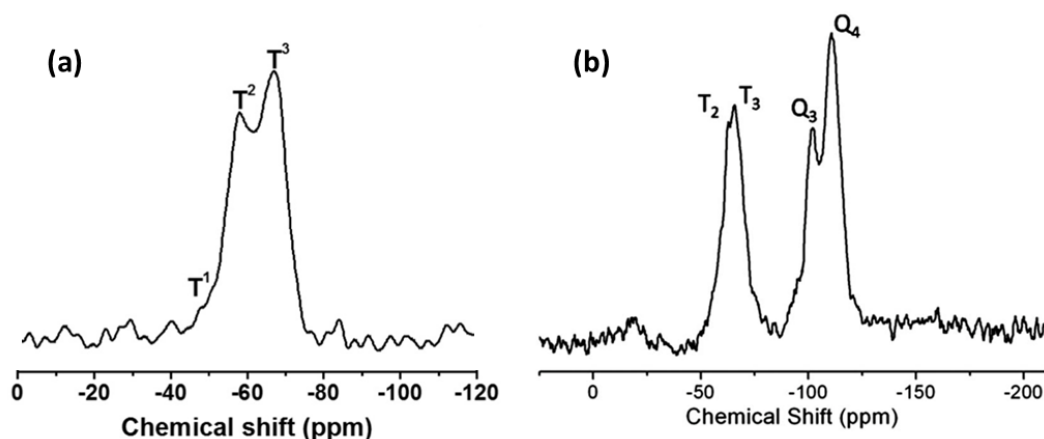


Abbildung 25 Darstellung von ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren zweier Organosilicamaterialien mit Hohlkugelmorphologie, die aus der Vorläuferverbindung 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan synthetisiert wurden. Links das Spektrum (a) eines Materials, das mittels eines Emulsionsverfahrens (Decan/Wasser) hergestellt wurde und rechts das Spektrum (b) eines Materials, das über ein *hard/soft*-Templatverfahren (unporöser Silicakern) hergestellt wurde. Die Spektren wurden entnommen von Ma *et al.*^[161] sowie Zou *et al.*^[155]

Für ein Material, das über ein Emulsionsverfahren dargestellt wurde, wurden ausschließlich T^n -Signale detektiert (Abbildung 25 (a)). Demgegenüber wurden für ein Material, das über eine Kombination aus *soft*- und *hard-templating* synthetisiert wurde, neben den T^n -Signalen auch Q^n -Signale im Spektrum identifiziert (Abbildung 25 (b)). Die Q^n -Signale können zum einen durch gebrochene Si–C-Bindungen generiert werden, aber zum anderen auch auf den aus reinem Silica aufgebauten Kern hindeuten. Da die Silicakerne selektiv während des Aufbaus der Organosilicaschale entfernt wurden, können die hierbei entstehenden Silanole, dabei mit in das Schalenetzwerk

eingebaut worden sein (siehe hierzu auch Abschnitt 1.3.5, Unterabschnitt pseudomorphe Transformation).

3.4.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR) ist neben der NMR-Spektroskopie eine weitere Charakterisierungsmethode, mit der Substanzen unterschiedlicher Aggregatzustände untersucht und so Informationen über deren strukturellen Aufbau gewonnen werden können. Der Energieinhalt der elektromagnetischen Strahlung im infraroten Bereich des Spektrums (Wellenlänge: 0.8-330 μm bzw. Wellenzahl: 12500-30 cm^{-1})^[204] reicht aus, um in Molekülen Schwingungs- und Rotationsbewegungen hervorzurufen. Damit ein Molekül Infrarotstrahlung absorbieren kann, ist eine Änderung dessen elektrischen Dipolmoments während der Molekülschwingung bzw. Molekülrotation nötig. Hierbei kommt es zu unterschiedlichsten Bewegungsmustern, je nachdem wie sich die Atome bzw. Molekülfragmente relativ zueinander bewegen. Es wird hauptsächlich zwischen zwei Schwingungsarten unterschieden, der Valenzschwingung und der Deformationsschwingung. Diese können sowohl in symmetrischer als auch in asymmetrischer Form auftreten. Die Valenzschwingungen werden auch Streckschwingungen genannt, da sie entlang der Bindungsachse verlaufen. Bei Deformationsschwingungen hingegen kommt es zur Deformation der Bindungswinkel. Neben diesen Grundschwingungsarten gibt es auch noch sogenannte Ober- und Kombinationsschwingungen im IR-Spektralbereich.^[204] Durch die Absorption von IR-Strahlung treten charakteristische Banden im Spektrum auf, deren Intensität und Lage vielfältige Hinweise über Aufbau und Art von funktionellen Gruppen für das untersuchte Material liefert.^{[201][204]}

Für PMO-Materialien bietet die IR-Spektroskopie die Möglichkeit der qualitativen Identifizierung von funktionellen Gruppen und Heteroatomen innerhalb der organischen Brückeneinheit. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass diese zerstörungsfrei im Silicanetzwerk vorliegen. Eine quantitative Aussage über die strukturelle Beschaffenheit des porösen Organosilicaneitzwerkes mittels Schwingungsspektroskopie ist nach Ausführung von Hoffmann *et al.*^[205] jedoch nicht möglich. Hierfür führen die Autoren verschiedene Punkte auf, die im Folgenden kurz dargestellt sind.

- Eine eindeutige Zuordnung von IR/Raman-Banden zu diskreten Si-C-Streckschwingungen ($\nu(\text{Si-C})$) ist nahezu unmöglich. Ein typischer Si-C-Streckmodus ($\nu(\text{Si-C})$) existiert nicht und ist keine charakteristische Gruppenfrequenz. Das Auftreten und die Lage solcher Moden/Banden hängen stark von der Art der organischen Brücke R und der lokalen Symmetrie des Si-R-Si Motivs ab.^[205]
- Beim Übergang von den Vorläuferverbindungen zu den jeweiligen PMO-Materialien, kommt es zu Wellenzahlverschiebungen und Intensitätsänderungen von Banden, die fast unvorhersehbar sind.^[205]
- Es gibt keine einfache Analogie zwischen verschiedenen PMO-Materialien mit verschiedenen organischen Brücken. Jedes Material ist ein "Einzelfall".^[205]

Die Schwingungsspektroskopie ist aus den genannten Gründen keine zuverlässige Methode für Untersuchung der Integrität der Si-C-Bindungen in PMOs oder verwandten Organosilicamaterialien. Daher ist für gültige Aussagen über das Maß der Si-C-Bindungsspaltung die Festkörper-NMR-Spektroskopie von absoluter Notwendigkeit.^[205]

3.4.3 UV/Vis-Spektroskopie

Bei porösen organisch-anorganischen Hybriden, die über ein π -Elektronensystem verfügen, sind das Vorhandensein und die Art optischer Eigenschaften von hohem Interesse. Um diese Kenngrößen zu charakterisieren, wird die *ultraviolet-visible*-Spektroskopie (UV/Vis-Spektroskopie) angewendet. Dies ist eine universell einsetzbare Methode, um Elektronenübergänge zu untersuchen. Dabei werden die Materialien mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (200-400 nm) und sichtbaren (400-800 nm) Bereich bestrahlt und dadurch Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband der Materialien angeregt. Dieser Übergang kann mittels geeigneter Detektorensysteme dargestellt werden.^[201] Die UV/Vis-Spektroskopie wird hauptsächlich in die Bereiche Extinktionsspektroskopie und Reflexionsspektroskopie unterteilt.

Die meisten Messanordnungen für die Extinktionsmessungen arbeiten mit einem Zweistrahlensystem. Der von der Lichtquelle ausgesandte Strahl wird über einen Monochromator geleitet und anschließend geteilt. Der eine Teilstrahl durchläuft eine Referenz und der andere die Probe. Die austretenden Teilstrahlen werden detektiert und der Referenzwert vom Probenwert subtrahiert und so das reine Signal der Probe erhalten. So kann sowohl die Extinktion als auch die Transmission als Größe gemessen werden. Die Extinktionsmethode beruht auf dem Lambert Beer'schen Gesetz, welches in Gleichung 11 gegeben ist.^[201]

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (11)$$

E : Extinktion, I : Intensität des austretenden Lichtes, I_0 : Intensität des einfallenden Lichtes, ε_λ : wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient, c : Konzentration der Probelösung, d : Schichtdicke der Probelösung

Einige Materialien (unlösliche Festkörperproben) lassen eine Nutzung der Extinktionsmethode nicht zu. Hier wird die Reflexionsmethode genutzt. Eine Möglichkeit zur Beschreibung und Auswertung dieser Methode bietet die Kubelka-Munk-Theorie.^[206] Diese ergibt die Funktion in Gleichung 12.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (12)$$

R_∞ : absolute Reflektivität der Probeschicht, K : Absorptionskoeffizient der Probeschicht, S : Streukoeffizient der Probeschicht

Bei der Reflexionsmethode wird überwiegend mit zwei verschiedenen Aufbauten (Ulbrichtkugel oder *praying-mantis*-Geometrie) gearbeitet. Die Ulbrichtkugel ist im Inneren mit einem Weißpigment (z. B. Bariumsulfat oder Polytetrafluorethylen) ausgekleidet, um zu verhindern, dass die Innenoberfläche der Kugel durch Absorption den Messwert verfälscht. Die aus dem Monochromator austretende elektromagnetische Strahlung trifft auf die Probe und die von der Probe diffus gestreute Strahlung wird durch Reflexion an der Innenoberfläche der Kugel auf den Detektor geworfen. Bei dem *praying-mantis*-Aufbau werden zwei rotationsellipsoide Spiegel genutzt,

um die einfallende elektromagnetische Strahlung auf die Probenoberfläche zu fokussieren. Darüber hinaus werden die Spiegel verwendet, um die von der Probenoberfläche reflektierte Strahlung zu bündeln und auf den Detektor zu leiten. Das Probenmaterial ist dabei im Zentrum der zwei Spiegel platziert. Beispielhaft ist die anwendungsbezogene Nutzung der Extinktions- sowie Reflexionsmethode der UV/Vis-Spektroskopie in der Publikation von Cornelius *et al.*^[101] für PMOs und poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien gezeigt. Hier wird die Synthese und Charakterisierung von aufeinander aufbauenden Materialien beschrieben, die eine systematische Erweiterung des konjugierten π -Systems aufweisen und so die Darstellung von farbigen Materialien ermöglichen. In der Abbildung 26 sind sowohl die UV/Vis-Spektren der reinen Vorläuferverbindungen und der jeweiligen porösen Hybridmaterialien sowie eine Photographie der einzelnen aufeinander aufbauenden Materialien dargestellt.

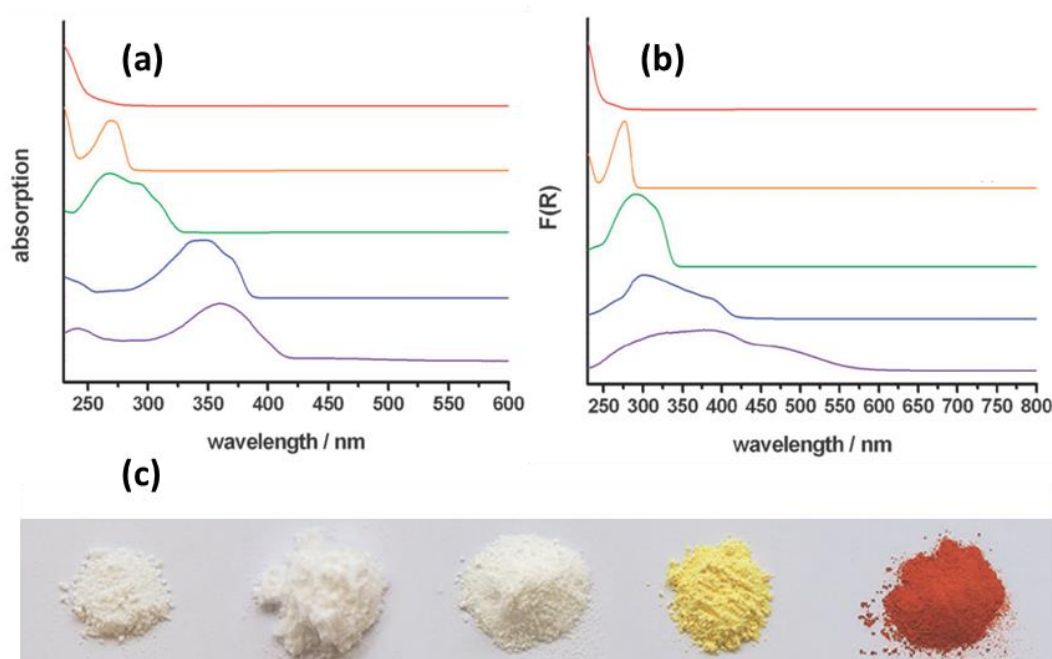


Abbildung 26 Darstellung der UV/Vis-Spektren von unterschiedlichen Vorläuferverbindungen (a, Länge des konjugierten π -Systems ansteigend von oben nach unten) und den korrespondierenden porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien (b, Länge des konjugierten π -Systems ansteigend von oben nach unten) sowie eine Photographie der jeweiligen organisch-anorganischen Hybridmaterialien (c, Länge des konjugierten π -Systems ansteigend von links nach rechts). Die Länge des konjugierten π -Systems steigt von 2 π -Elektronen hin zu 18 π -Elektronen (Ethen- (2 π -e⁻), Benzol- (6 π -e⁻), 1,4-Divinylbenzol- (10 π -e⁻), 4,4'-Divinylstilbene- (18 π -e⁻) und 4,4'-Divinylazobenzol-verbrückt (18 π -e⁻)). Darstellung entnommen von Cornelius *et al.*^[101]

3.5 Thermische Analyse

Die thermische Analyse ist der Oberbegriff für eine Reihe unterschiedlicher Analysetechniken, bei deren Applikation verschiedene physikochemische Eigenschaften des zu untersuchenden Probenmaterials als Funktion der Temperatur und/oder Zeit untersucht werden.^{[207][208][209]}

Die Thermogravimetrie (TG) ist eines dieser Verfahren. Hierbei wird die Massenänderung der Probe während eines kontrollierten Aufheizvorgangs aufgezeichnet. Massenänderungen können dabei auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. So können z. B. Phänomene wie chemische Reaktionen innerhalb der Probe oder mit der umgebenden Atmosphäre sowie physikalische Phänomene wie Sublimation und Verdampfung dafür verantwortlich sein. Der Graph „Massenänderung vs. Temperatur“ wird als Thermogramm bezeichnet, aus dem Rückschlüsse auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der untersuchten Substanz gezogen werden können. Weiterhin können Aussagen über die thermische Stabilität der Probe getroffen werden. Die oft in Kombination mit der TG verwendete Differentialthermoanalyse (DTA) gibt Auskunft über enthalpische Vorgänge innerhalb der Probensubstanz während des Aufheizens. Für diese Messung wird die Probe in Relation zu einer für den gewählten Temperaturbereich inerten Referenz betrachtet. Kommt es innerhalb der Probe zu enthalpischen Vorgängen, können diese über die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz detektiert werden. Ist die Temperaturänderung positiv im Vergleich zur Referenz, kann auf einen exothermen Vorgang geschlossen werden. Kommt es zu einer negativen Änderung, ist der Vorgang endotherm. Diese Vorgänge werden in einem sogenannten Differentialthermogramm als Funktion der spezifischen Temperaturänderung pro Probenmasse gegen die Aufheiztemperatur dargestellt.

Die Kombination der beiden thermischen Analysetechniken in einem Messvorgang wird simultane Thermoanalyse, kurz STA, genannt. Von STA wird immer gesprochen, wenn zwei oder mehrere thermische Analysemethoden kombiniert werden.

Bei PMO-Materialien wird die thermische Analyse häufig dafür genutzt, um zum einen die thermische Stabilität des Materials zu bestimmen und zum

anderen den organischen Anteil im organisch-anorganischen Hybridnetzwerk zu quantifizieren und mögliche Reste von eingesetzten Templaten zu identifizieren. Für die Quantifizierung der organischen Brückenkomponente wird davon ausgegangen, dass das organisch-anorganische Netzwerk in $[\text{O}_{3/2}\text{-Si-R-Si-O}_{3/2}]$ -Einheiten^[45] (R: organische Komponente) unterteilt werden kann und dass zusätzlich Sauerstoff aus der Atmosphäre für die Bildung des Verbrennungsproduktes Siliciumdioxid aufgenommen wird.^[75]

3.6 Dynamische Lichtstreuung

Um Größen von Partikeln zu bestimmen, kann die dynamische Lichtstreuung (*dynamic light scattering*, DLS) eingesetzt werden. Das übergreifende Prinzip, das dieser Messmethode zugrunde liegt, ist, dass auf Materie auftreffende elektromagnetische Strahlung von dieser gestreut wird. Als Quelle für die elektromagnetische Strahlung dient ein Laser. Der Laserstrahl wird an den in Suspension vorliegenden zu untersuchenden Partikeln gestreut und die Intensität der gestreuten elektromagnetischen Strahlung von einem Detektor, welcher in einem fest eingestellten Winkel zum Laserstrahl steht, detektiert. Dieser Winkel liegt bei ungefähr 180° , um die Detektion von Mehrfachstreuung zu vermeiden.^[210]

Aus der Veränderung des gestreuten Lichts mit der Zeit kann der Diffusionskoeffizient D der Partikel ermittelt werden. Aus diesem können über die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 13, modifiziert Gleichung 14) Informationen zum Partikeldurchmesser der untersuchten Partikel gewonnen werden.^[210] Hierbei ist zu beachten, dass es sich nicht um den tatsächlichen Partikeldurchmesser handelt, sondern um den hydrodynamischen Durchmesser, der sich aus dem tatsächlichen Partikeldurchmesser und einer Lösungsmittelschicht ergibt. Somit ist der über DLS ermittelte Partikeldurchmesser immer etwas größer als der tatsächliche Partikeldurchmesser.

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_H} \quad (13)$$

D : Diffusionskoeffizient, k : Boltzmannkonstante, T : Temperatur, η : Viskosität des Lösungsmittels, r_H : hydrodynamischer Radius der Teilchen

$$d_H = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (14)$$

d_H : hydrodynamischer Durchmesser der Teilchen, k : Boltzmannkonstante, T : Temperatur,
 η : Viskosität des Lösungsmittels, D : Diffusionskoeffizient

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Darstellung und Entwicklung von Synthesestrategien für PMO-Materialien mit definierter äußerer Morphologie. Es wurden PMO-Materialien in Form von kugelförmigen Partikeln, Kern-Schale-Partikeln sowie Hohlkugelpartikeln und inverser Opalstruktur dargestellt. Für die Synthese der einzelnen PMO-Materialien mit verschiedenen Morphologien wurden die Organosilane 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB), 1,4-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB) und 2,5-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin (BTEVA) als Vorläuferverbindungen eingesetzt. In den folgenden Abschnitten werden, gruppiert nach den einzelnen Morphologien, die jeweiligen Materialien vorgestellt und diskutiert.

Weiterhin werden in diesem Kapitel die Ergebnisse von Untersuchungen zur Bildung von kristallähnlichen Porenwänden in PMO-Materialien, aufgebaut aus der Vorläuferverbindung BTEB beschrieben. Außerdem wird auf die post-synthetische Modifikation der primären Amingruppe von porösen organisch-anorganischen Hybriden mit unterschiedlicher Morphologie eingegangen, zu deren Synthese die Vorläuferverbindung BTEVA eingesetzt wurde. Für die post-synthetische Modifikation wurde Phenylazobenzoylchlorid als *Grafting*-Reagenz gewählt und über Amidbindungen in das bestehende poröse Hybridmaterial integriert. Anschließend wurden die erhaltenen Produkte physikochemisch charakterisiert, insbesondere in Bezug auf die Schaltbarkeit der Azo-Funktionen (Wechsel zwischen *cis*- und *trans*-Konfiguration).

4.1 Als Vorläuferverbindungen verwendete Organosilane

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit genutzten bis-silylierten Organosilane (1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol, 1,4-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)-vinyl)benzol und 2,5-((*E*)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin), die als Vorläuferverbindungen zur Darstellung der verschiedenen porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien verwendet wurden, vorgestellt. Weiterhin sind die für ihre Charakterisierung genutzten ^{13}C -Kernspinresonanz- sowie Infrarotspektren aufgeführt.

4.1.1 Vorüberlegungen

BTEB ist eine der meistverwendeten aromatischen Vorläuferverbindungen für die Darstellung von nanoporösen Organosilicamaterialien.^{[11][12]} Das Molekül wird in der Regel über eine Grignard-Reaktion von Tetraethylorthosilicat mit 1,4-Dibrombenzol hergestellt^[18] und trägt zwischen den beiden Siliciumtriethanolateinheiten einen Benzolring als Brücke, der weitere nachträgliche chemische Modifikationen ermöglicht und eine gewisse Funktionalität der mit dieser organischen Brücke dargestellten porösen Hybridmaterialien hervorruft.^[11] Die Länge der bis-silyloxyaromatischen Einheit, die in den porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien die Porenwände bildet, beträgt 7.6 Å.^[45] Bei röntgenographischen Untersuchungen lässt sich bei bestimmten Materialeigenschaften (kristallähnliche Porenwände)^[45] ein Reflex identifizieren, dessen *d*-Wert dieser Länge entspricht. Somit kann darüber das Vorhandensein der organischen Brücke in den Porenwänden bestätigt werden.

Im Vergleich hierzu werden BTEVB bzw. BTEVA meistens über eine Palladium-katalysierte Heck-Kupplungsreaktion aus Vinyltriethoxysilan und dem jeweiligen bisbromierten Aromaten (1,4-Dibrombenzol bzw. 2,5-Dibromanilin) hergestellt.^{[65][66][67]} So werden Organosilane erhalten, die als organische Brückeneinheit zwei in Konjugation zum zentralen Benzolring stehende Vinylgruppen und im Falle von BTEVA darüber hinaus eine primäre Amingruppe am Benzolring aufweisen. Die primäre Amingruppe des BTEVA ist ebenfalls für weitere post-synthetische Modifikationen am späteren

organisch-anorganischen Hybridmaterial prädestiniert. So konnte die Gruppe um Prof. Fröba in Zusammenarbeit mit der Gruppe um Prof. Sozzani^[67] bzw. Prof. Bathen^[68] verschiedene post-synthetisch Modifikationen (Integration von L-Alanin über Peptidbindungen^[67] bzw. Chemisorption von *n*-Hexanal^[68] mittels Schiff'scher Base-Reaktion) an der primären Amingruppe durchführen und deren Nutzbarkeit für unterschiedliche Anwendungen aufzeigen. Auch für BTEVB bzw. BTEVA lässt sich die Länge der bis-silyloxyaromatischen Einheit unter bestimmten Voraussetzungen (kristall-ähnliche Porenwände)^[45] über röntgenographische Experimente an den aus diesen Monomeren hergestellten porösen Organosilicamaterialien ermitteln. Diese beträgt bei Verwendung von BTEVB 11.9 Å^{[65][66]} und bei Nutzung von BTEVA 11.8 Å.^[67] In Abbildung 27 ist die chemische Struktur der eingesetzten bis-silylierten Organosilane und die Länge der jeweils resultierenden bis-silyloxyaromatischen Einheiten noch einmal zusammenfassend dargestellt.

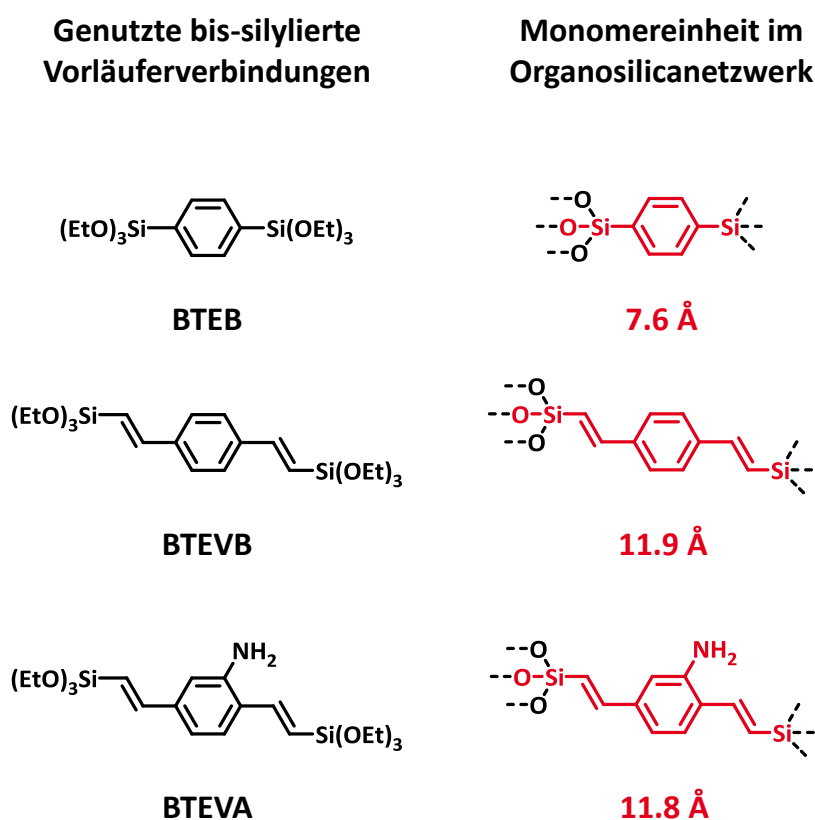


Abbildung 27 Darstellung der genutzten bis-silylierten Vorläuferverbindungen (links) und der jeweiligen daraus resultierenden bis-silyloxyaromatischen Monomereinheiten in einem Organosilicanetzwerk (rechts) mit Längenangabe (rot). Die Längenangaben wurden den Literaturstellen^{[45][65][66][67]} entnommen.

Die Überführung der bis-silylierten Organosilane in organisch-anorganische Hybridmaterialien erfolgt ähnlich wie bei reinen anorganischen Vorläuferverbindungen,^[7] wie z. B. TEOS oder TMOS, durch eine saure oder alkalisch katalysierte Polykondensation der eingesetzten bis-silylierten Organosilicavorläuferverbindung.^{[11][12][17][18][41][42]} Durch die organische Brückeneinheit der bis-silylierten Vorläuferverbindungen ist eine abweichende Reaktivität dieser gegenüber rein anorganischen Silicium-basierten Vorläuferverbindungen, in Bezug auf die Hydrolyse und Kondensation, zu erwarten. So berichteten Rebbin *et al.*^[85] davon, dass die organischen Funktionen der Organosilicavorläuferverbindungen einen positiven induktiven Effekt ausüben. Die Art und Stärke dieses Effekts ist hierbei von der Beschaffenheit der organischen Brücke der bis-silylierten Vorläuferverbindung abhängig und führt zu unterschiedlichen Elektronendichten an den Siliciumatomen (reaktive Zentren bei der Hydrolyse und Kondensation). So publizierten Guo *et al.*^[81] für die salzsauer katalysierte Darstellung von BTEB-basierten PMO-Materialien mit bikontinuierlicher kubischer ($Ia\bar{3}d$) Mesostruktur, dass BTEB gegenüber TEOS aufgrund des induktiven Effekts der Phenylen-Brücke schneller hydrolysiert und kondensiert. Dies führt nach Aussage von Guo *et al.* dazu, dass die Aktivierungsenergie für die katalytische Bindungsbildung zwischen den Silicationen herabgesetzt und der Einfluss des sperrigen und hydrophoben Charakters des BTEBs auf die Polykondensation kompensiert wird. Da die bis-silylierten Organosilane gegenüber rein anorganischen Silicium-basierten Vorläuferverbindungen einen hydrophoberen Charakter aufweisen, konnten Mietner *et al.*^[219] anhand von Untersuchungen der Eigenschaften von Wasser in Poren von periodisch mesoporösen Organosilica nachweisen. Hierbei nutzten sie sowohl reine Silicaphasen (MCM-41) als auch BTEB- (Benzol-Brücke), BTEBP- (Biphenyl-Brücke) sowie BTEVA-basierte (Divinylnilin-Brücke) PMO-Materialien. Sie konnten zeigen, dass der hydrophobe Charakter der Materialien von der reinen Silicaphase über das Benzol-verbrückte Material hin zum Biphenyl-verbrückten Material deutlich zunimmt. Das Divinylnilin-verbrückte Material dagegen zeigte sogar einen hydrophileren Charakter als die MCM-41-Silicaphase. Die Autoren vermuteten, dass das auf die Möglichkeit der Ausbildung von

Wasserstoffbrücken zwischen der primären Amingruppe der Divinylanilin-Brücke und den Wassermolekülen zurückzuführen sei.

Darüber hinaus weisen die drei in dieser Arbeit verwendeten Vorläuferverbindungen (BTEB, BTEVB und BTEVA) ein unterschiedlich langes konjugiertes π -Elektronensystem auf, was ebenfalls zu unterschiedlichem chemischen Verhalten führen kann. So zeigten Cornelius *et al.*^[101] anhand von fünf unterschiedlichen bis-silylierten Organosilanen, darunter auch BTEB und BTEVB, mit anwachsendem konjugiertem π -Elektronensystem (von 2 bis zu 18 π -Elektronen) und den korrespondierenden porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien, dass diese sich aufgrund des unterschiedlich langen konjugierten π -Elektronensystems in ihren optischen Eigenschaften unterscheiden. Aufgrund des in den Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA vorliegenden konjugierten π -Elektronensystems kann es auch zu mesomeren Effekten kommen, die ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktivität der Vorläuferverbindungen und deren Verhalten bei der Umsetzung zu einem organisch-anorganischen Hybridmaterial haben können. Diese kurze Betrachtung zeigt, dass die unterschiedlichen organischen Brücken der bis-silylierten Vorläuferverbindungen einen signifikanten Einfluss auf die Bildung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien sowie auf deren Eigenschaften haben. Dieses differenzierte Verhalten der einzelnen bis-silylierten Vorläuferverbindungen wurde auch in dieser Arbeit bei den Synthesen der verschiedenen porösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit unterschiedlichen Morphologien beobachtet und führte dazu, dass in einigen Fällen von der Grundidee der jeweiligen Synthesestrategie abgewichen werden musste, um das Syntheseziel zu erreichen. Diese Abweichungen werden in den jeweiligen Abschnitten des Ergebnis- und Diskussionsteils dieser Dissertation thematisiert und besprochen. Für diese Arbeit wurden die bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA nach modifizierten Literaturvorschriften^{[18][66][67]} synthetisiert.

4.1.2 Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR-Spektren (gemessen in Chloroform-d, Abbildung 28) aller drei Vorläuferverbindungen (BTEB, BTEVB und BTEVA) weisen Signale zwischen 150 und 100 ppm auf, die charakteristisch für die jeweiligen Kohlenstoffatome der organischen Brückenfunktionen sind. Die Signale bei $\delta < 75$ ppm sind auf die Kohlenstoffatome, der sechs pro Vorläuferverbindung vorhanden Ethoxygruppen, zurückzuführen. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen und die dazugehörigen Strukturelemente noch einmal zusammenfassend aufgelistet.

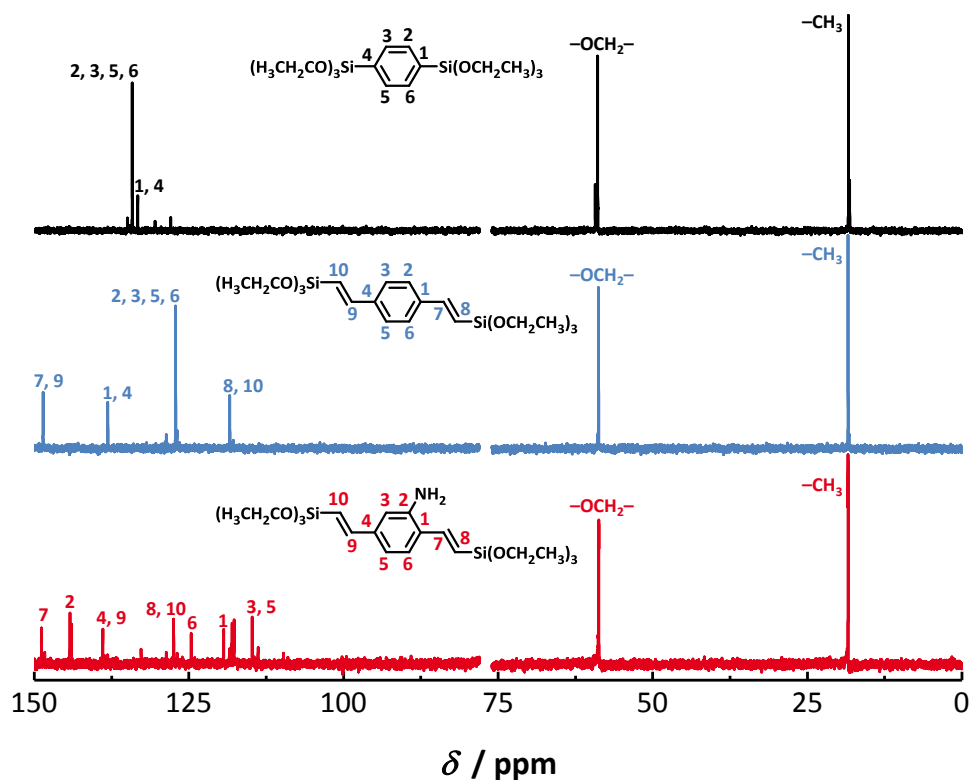


Abbildung 28 ^{13}C -NMR-Spektren der bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB (schwarz), BTEVB (blau), BTEVA (rot). Die NMR-Messungen wurden in Chloroform-d als Lösungsmittel durchgeführt. Das Signal von Chloroform-d bei $\delta \approx 77$ ppm wird nicht dargestellt.

Der Vergleich der gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren mit Literaturdaten weist für BTEB^{[18][84]} und BTEVB^{[66][84]} eine gute Übereinstimmung auf. Für BTEVA liegen in der Literatur keine ^{13}C -NMR-Daten (Messung in Lösung) vor.

Tabelle 2 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der zugehörigen Strukturelemente für die verschiedenen bis-silylierten Vorläuferverbindungen.

Vorläuferverbindung	δ/ppm	Strukturelement
BTEB	134.2	C2, C3, C5, C6
	133.3	C1, C4
	58.9	–OCH ₂ –
	18.3	–CH ₃
BTEVB	148.6	C7, C9
	138.1	C1, C4
	127.1	C2, C3, C5, C6
	118.4	C8, C10
	58.8	–OCH ₂ –
	18.4	–CH ₃
BTEVA	148.8	C7
	144.2	C2
	138.9	C4, C9
	127.5	C8, C10
	124.6	C6
	119.4	C1
	114.8	C3, C5
	58.7	–OCH ₂ –
	18.4	–CH ₃

4.1.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarotspektren (gemessen an Kaliumbromidpresslingen, Abbildung 29) der Vorläuferverbindungen weisen signifikante Banden auf, die die Identifikation der jeweiligen organischen Brückenfunktion erlauben und das Vorhandensein der Ethoxygruppen bestätigen.

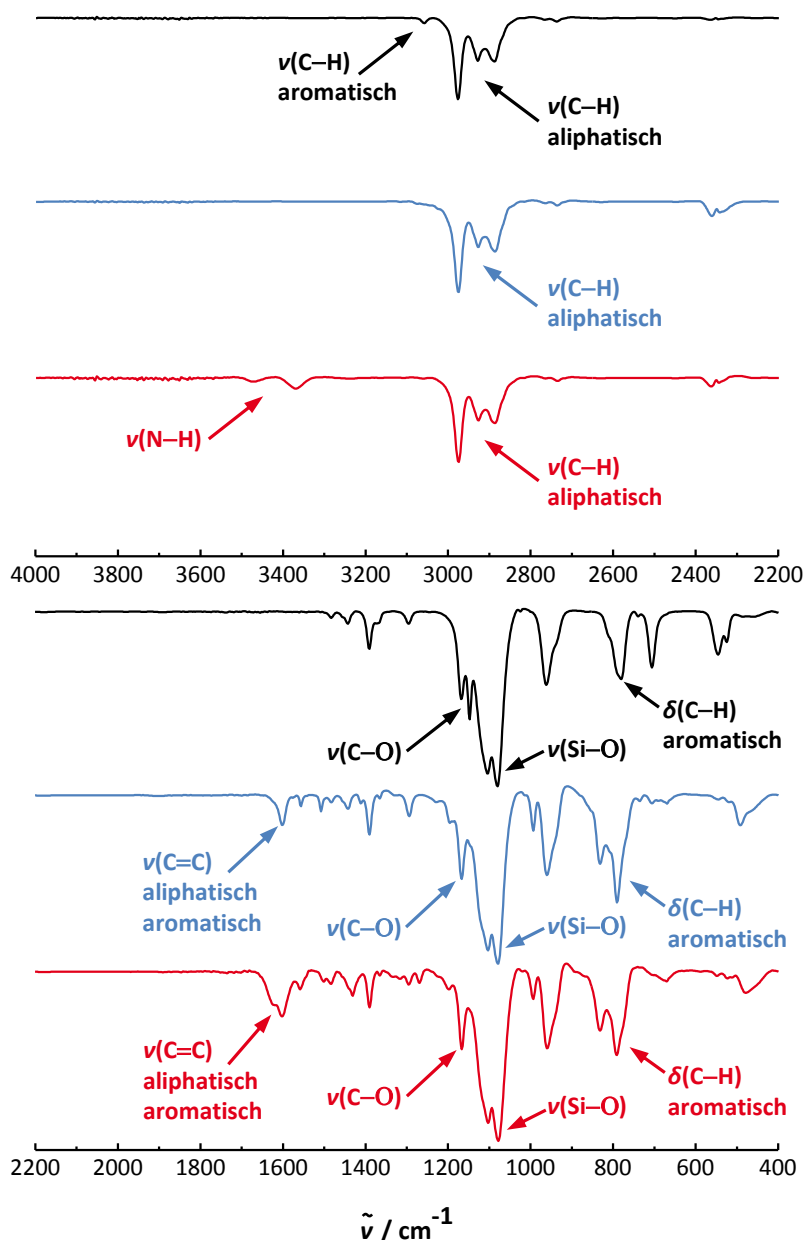


Abbildung 29 Infrarotspektren der bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB (schwarz), BTEVB (blau), BTEVA (rot). Messbereich: (oben) von 4000 bis 2200 cm⁻¹, (unten) von 2200 bis 400 cm⁻¹. Für die IR-Messungen wurde die jeweilige bis-silylierte Vorläuferverbindung als Kaliumbromidpressling vermessen.

So können in den IR-Spektren von BTEB, BTEVB und BTEVA im Bereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} drei Banden identifiziert werden, die den aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen der Ethoxygruppen zugeordnet werden können. Eine Bande oberhalb von 3000 cm^{-1} (aromatische $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen) ist nur für das BTEB zu beobachten. Diese Bande hat allerdings einen geringen diagnostischen Wert, da sie wenig intensiv und oft verdeckt ist.^[201] Darüber hinaus können die Banden um 1100 cm^{-1} den Valenzschwingungen $\nu(\text{C-O})$ und $\nu(\text{Si-O})$ zugeschrieben werden. Im Wellenzahlbereich von 900 bis 680 cm^{-1} lassen sich die aromatischen $\delta(\text{C-H})$ -Deformationsschwingungen finden. Die Zahl und Lage der Banden, die durch aromatische $\delta(\text{C-H})$ -Deformationsschwingungen hervorgerufen werden, ist dabei abhängig von der Anzahl benachbarter Wasserstoffatome am aromatischen Ring. Somit können Rückschlüsse auf dessen Substitutionsgrad gezogen werden.^[201] Da für alle drei Vorläuferverbindungen eine Disubstitution in para-Stellung vorliegt und somit jeweils zwei benachbarte Wasserstoffatome am aromatischen Ring vorhanden sind, sollte eine Bande bei etwa 800 cm^{-1} gefunden werden, was auch für alle drei Vorläuferverbindungen der Fall ist. Darüber hinaus weist BTEVA ein isoliertes Wasserstoffatom am aromatischen Ring auf (Abbildung 27), das eine Bande im Bereich von 900 bis 800 cm^{-1} hervorruft. Diese Schwingungsbande ist meistens nicht sehr intensiv und daher nicht besonders gut geeignet für die Identifizierung des Substitutionsgrads am aromatischen Ring.^[201] Für das BTEVB bzw. BTEVA lassen sich darüber hinaus Schwingungsbanden bei ca. 1600 cm^{-1} finden, die den $\nu(\text{C=C})$ -Valenzschwingungen von aliphatischen und aromatischen Systemen zugeordnet werden können. Diese Banden können als qualitativer Beleg für die Existenz des konjugierten Doppelbindungssystems in BTEVB bzw. BTEVA gewertet werden. Für das BTEVA lassen sich noch zwei weitere Banden bei 3470 und 3369 cm^{-1} finden, die das Vorhandensein der primären Aminfunktion am aromatischen Ring aufzeigen. In Tabelle 3 sind die zur Identifizierung von BTEB, BTEVB und BTEVA genutzten Banden mit Wellenzahlangaben und dem dazugehörigen Strukturelement noch einmal zusammenfassend aufgelistet.

Der Vergleich der experimentell ermittelten IR-Spektren der einzelnen Vorläuferverbindungen mit der Literatur (BTEB,^{[18][84]} BTEVB^[84]) weist eine

gute Übereinstimmung auf. Gleich den ^{13}C -NMR-Untersuchungen ist anzumerken, dass es zu BTEVA auch keine IR-spektroskopischen Daten in der Literatur gibt.

Tabelle 3 Auflistung der Wellenzahlen der relevanten IR-Signale und der zugehörigen Strukturelemente für die verschiedenen bis-silylierten Vorläuferverbindungen.

Vorläuferverbindung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Strukturelement	Bemerkung
BTEB	3057	$\nu(\text{C-H})$	aromatisch
	2976, 2928, 2887	$\nu(\text{C-H})$	aliphatisch
	1169, 1148	$\nu(\text{C-O})$	
	1103, 1080	$\nu(\text{Si-O})$	
	781	$\delta(\text{C-H})$	aromatisch
BTEVB	2974, 2928, 2885	$\nu(\text{C-H})$	aliphatisch
	1601	$\nu(\text{C=C})$	aliphatisch aromatisch
	1167	$\nu(\text{C-O})$	
	1103, 1080	$\nu(\text{Si-O})$	
	791	$\delta(\text{C-H})$	aromatisch
BTEVA	3470, 3369	$\nu(\text{N-H})$	
	2974, 2926, 2887	$\nu(\text{C-H})$	aliphatisch
	1622, 1603	$\nu(\text{C=C})$	aliphatisch aromatisch
	1167	$\nu(\text{C-O})$	
	1103, 1078	$\nu(\text{Si-O})$	
	791	$\delta(\text{C-H})$	aromatisch

4.2 Poröse Organosilicas mit Kugel-Morphologie

In diesem Abschnitt der Arbeit wird die Darstellung von porösen Organosilicas mit Kugel-Morphologie besprochen. Diese Materialien sollten im Idealfall aus einheitlich großen kugelförmigen Partikeln bestehen, die periodisch angeordnete Mesoporen aufweisen und kristallähnliche Porenwände zeigen. Für den Aufbau dieser Materialien wurden die bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA genutzt, um in den Materialien Benzol-, Divinylbenzol- oder Divinylanilin-Brücken zu integrieren. Abbildung 30 stellt die gewünschten Syntheseziele noch einmal graphisch zusammengefasst dar.

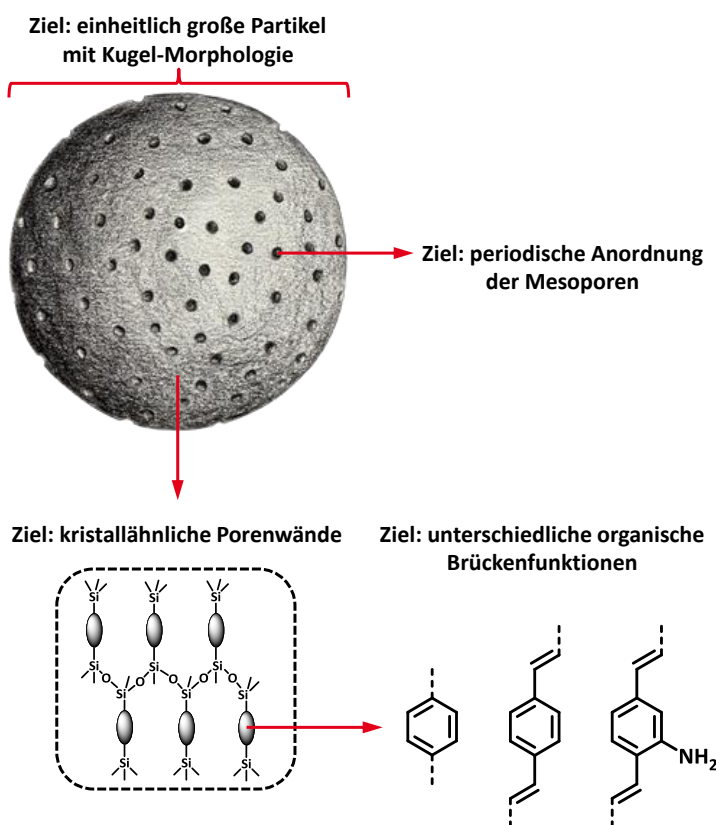


Abbildung 30 Graphische Zusammenfassung der Syntheseziele für die Darstellung von porösen Organosilicas mit Kugel-Morphologie. Bei den gewünschten organischen Brückenfunktionen handelt es sich um Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylanilin-Brücken, die über die Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB bzw. BTEVA in das jeweilige Material integriert werden sollten.

Für die Synthese des BTEB-basierten kugelförmigen PMO-Materials wurde eine Darstellungsmethode gewählt, die in der Literatur als modifizierte Stöber-Synthese bekannt ist.^[85] Bei dieser Synthesemethode wird zu der

typischen Stöber-Syntheselösung (Wasser, Alkohol, Base und Silicium-basierte Vorläuferverbindung) ein Amphiphil gegeben, was zur Bildung poröser sphärischer Silicapartikel führt.^[85] Im Speziellen wurde die Darstellung des BTEB-basierten Materials an die Syntheseroute von Zhu *et al.*^[211] angelehnt, die in einem NaOH-haltigem Wasser:Methanol-Gemisch (1:1 (*m:m*)), unter Einsatz des Tensids Cetyltrimethylammoniumchlorid (C₁₆TAC), TEOS zu porösen kugelförmigen Silicamaterialien umsetzten. So konnten durch die Substitution von TEOS durch BTEB PMO-Partikel hergestellt werden, die eine kugelförmige Morphologie aufwiesen. Aufgrund von röntgenographischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.2.3), die zeigten, dass das BTEB-basierte sphärische PMO-Material keine *crystal-like*-Orientierung der organischen Brückenfunktionen aufwies, wurde dieses einem weiteren Syntheseschritt unterzogen. So wurde versucht, über eine nachträgliche solvothermale Behandlung der BTEB-basierten kugelförmigen PMO-Partikel, in einer alkalischen amphiphilhaltigen Lösung (NaOH, CTAB, Wasser:Ethanol-Gemisch), kristallähnliche Porenwände unter Erhalt der kugelförmigen Morphologie und der Porosität der Partikel zu erzeugen. Diese synthetische Methode ist unter dem Begriff pseudomorphe Transformation bekannt und wurde erstmals 2002 von Martin *et al.*^[177] für Silica-basierte Materialien angewendet. In Abbildung 31 ist das synthetische Vorgehen zur Herstellung der BTEB-basierten, sphärischen PMO-Partikel noch einmal schematisch dargestellt.

Die Versuche, mit BTEVB bzw. BTEVA über eine modifizierte Stöber-Synthese kugelförmige PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden aufzubauen, waren im Wesentlichen erfolglos. So konnten ausschließlich mikroporöse, röntgenamorphe Materialien generiert werden, die aus stark verwachsenen Partikeln unterschiedlicher Morphologie und Größe bestanden (Ergebnisse nicht gezeigt). Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in dem unterschiedlich gearteten chemischen Einfluss der verschiedenen organischen Brücken der eingesetzten Vorläuferverbindungen (siehe auch Abschnitt 4.1) auf den amphiphilunterstützten Hydrolyse- und Kondensationsprozess begründet.

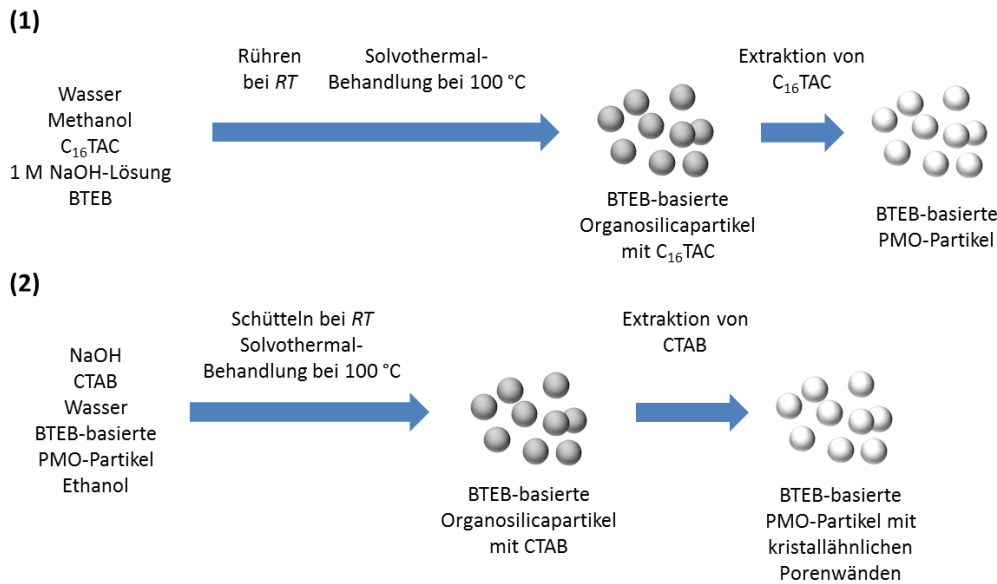


Abbildung 31 Schematische Darstellung der Syntheseroute für das BTEB-basierte poröse Organosilica mit Kugel-Morphologie. (1) Darstellung der BTEB-basierten, sphärischen PMO-Partikel, (2) Erzeugung von kristallähnlichen Porenwänden über pseudomorphe Transformation.

So zeigt sich auch in der Literatur, dass bisher nur mit sehr wenigen unterschiedlichen bis-silylierten Organosilanen (bisher: Ethan-, Ethen- oder Benzol-Brücke)^[85] über die modifizierte Stöber-Synthese sphärische PMO-Materialien erzeugt werden konnten.

Aus diesem Grund wurde eine andere synthetische Vorgehensweise gewählt, um die gewünschten Materialien aus BTEVB und BTEVA zu erhalten. Hierfür wurde eine Synthesestrategie genutzt, die auf einer Arbeit von Yoo *et al.*^[181] basiert. Diese erzeugten in einem ersten Syntheseschritt aus TEOS in einem klassischen Sol-Gel-Prozess nicht-poröse, sphärische Silicapartikel und überführten diese dann in einem zweiten Syntheseschritt durch pseudomorphe Transformation in periodisch mesoporöse sphärische Silicapartikel. So konnten, unter Anpassung des genutzten Lösungsmittelgemisches (BTEVB: Methanol:Wasser 3:1 (*m:m*), BTEVA: Ethanol:Wasser 1:1 (*m:m*)), im ersten Syntheseschritt durch einen basisch (Ammoniumhydroxid-Lösung) geführten Sol-Gel-Prozess sowohl BTEVB als auch BTEVA in kugelförmige Partikel überführt werden. Diese sphärischen Partikel wurden anschließend durch pseudomorphe Transformation in einer alkalischen amphiphilhaltigen Lösung (BTEVB-Material: NaOH, CTAB, Wasser:Ethanol:2-Propanol-Gemisch, BTEVA-Material: NaOH, CTAB, Wasser:Ethanol-Gemisch) in die sphärischen

PMO-Materialien überführt. Die Syntheserouten zur Darstellung der BTEVB- bzw. BTEVA-basierten, sphärischen PMO-Partikel sind in Abbildung 32 noch einmal schematisch dargestellt.

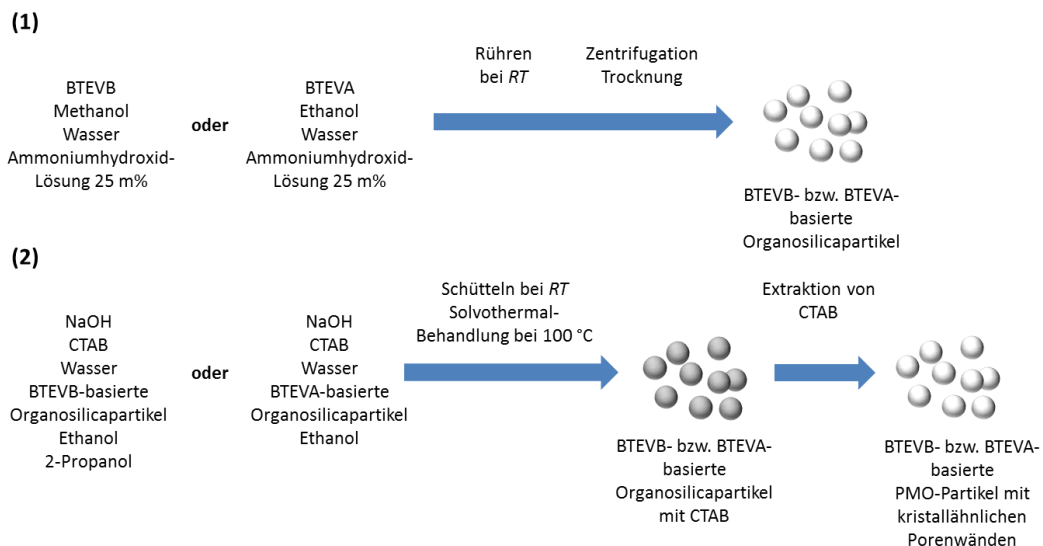


Abbildung 32 Schematische Darstellung der Syntheseroute für die BTEVB- bzw. BTEVA-basierten porösen Organosilica mit Kugel-Morphologie. (1) Darstellung der Kugel-Morphologie, (2) Erzeugung von periodisch angeordneter Mesoporesität und kristallähnlichen Porenwänden über pseudomorphe Transformation.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Charakterisierungen der aus BTEB, BTEVB und BTEVA hergestellten Produkte mit Kugel-Morphologie, unterteilt nach verschiedenen physikochemischen Untersuchungsmethoden, aufgezeigt und in Bezug auf die formulierten Syntheseeziele (Abbildung 30) diskutiert.

4.2.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Über elektronenmikroskopische Experimente sollte untersucht werden, inwieweit über die gewählten Syntheserouten die gewünschte kugelförmige, partikuläre Morphologie für die einzelnen Materialien erhalten wurde. Darüber hinaus wurde aus REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Materialien die jeweilige Partikelgröße bestimmt und über Vergleiche von REM-Aufnahmen vor und nach der jeweiligen pseudomorphen Transformation ein möglicher Einfluss dieser auf die Morphologie untersucht. Außerdem wurde über TEM-Aufnahmen der innere Aufbau der verschiedenen Materialien evaluiert.

Abbildung 33 zeigt die REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Produkte vor und nach der pseudomorphen Transformation.

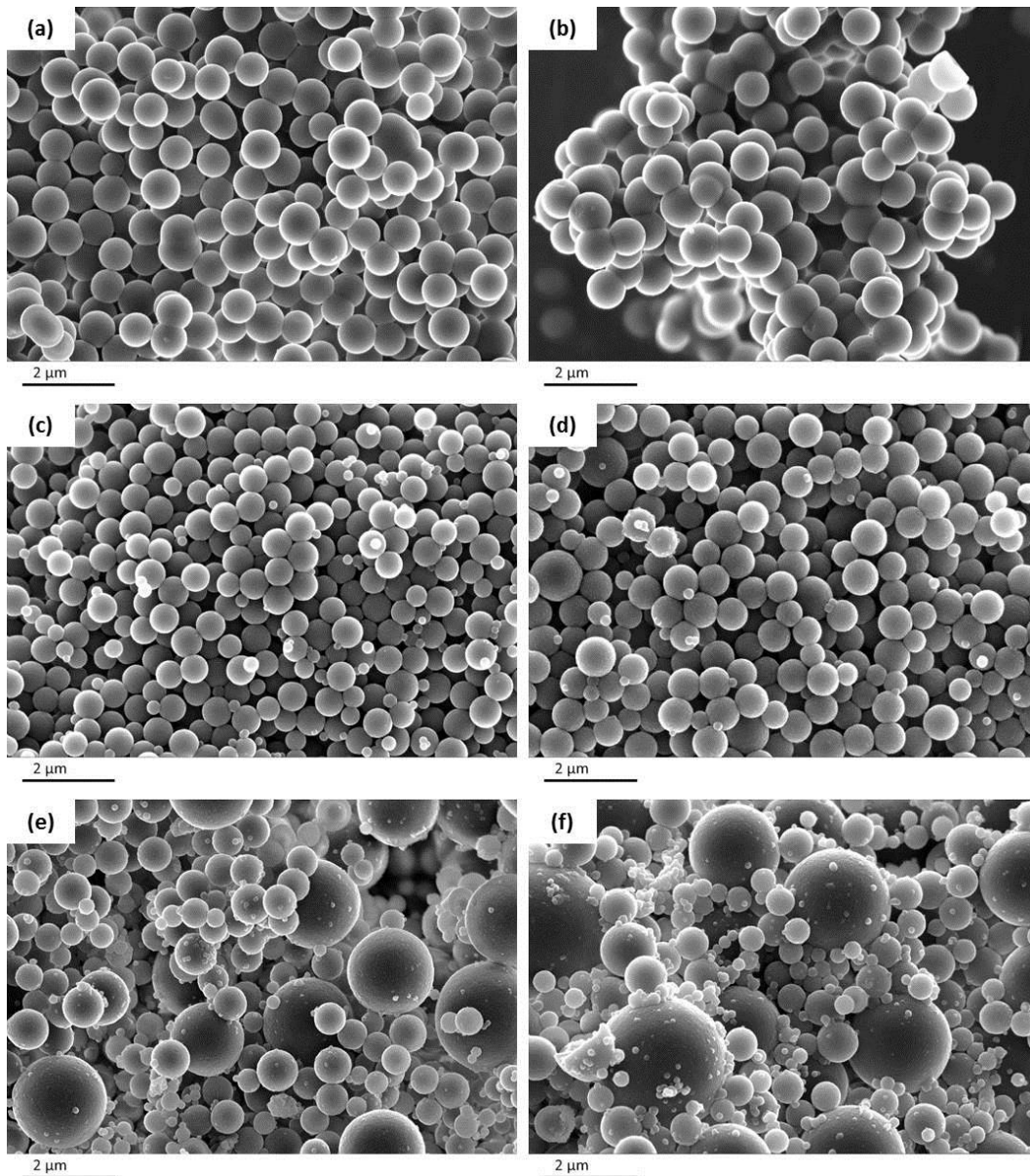


Abbildung 33 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilicamaterialien vor und nach der jeweiligen pseudomorphen Transformation. ((a) vorher, (b) nachher) BTEB-basiertes Material, ((c) vorher, (d) nachher) BTEVB-basiertes Material, ((e) vorher, (f) nachher) BTEVA-basiertes Material.

Das BTEB-basierte Material weist einheitlich große kugelförmige Partikel auf, deren Größe und Aussehen sich auch durch den zweiten Syntheseschritt zur möglichen Erzeugung von kristallähnlichen Porenwänden nicht verändert. Für die BTEVB- bzw. BTEVA-basierten Produkte zeigt sich eine gewisse Polydispersität der Partikelgröße, die für das BTEVA-basierte Material sehr

stark ausgeprägt ist. Hierbei könnte der chemische Einfluss der jeweiligen organischen Brücke auf den Sol-Gel-Prozess ein entscheidender Faktor sein. Insbesondere durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der primären Aminfunktion des BTEVA ist dieses chemisch aktiver als die anderen beiden bis-silylierten Vorläuferverbindungen. So könnte es über das freie Elektronenpaar zu gerichteten Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrücken) kommen, wodurch sich eventuell verschieden große Organosilicacluster im Lösungsmittel ausbilden, die anschließend zu den stark unterschiedlich großen sphärischen Partikel heranwachsen. Die aus den REM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößen für die einzelnen Produkte mit Kugelmorphologie vor und nach der pseudomorphen Transformation sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Partikeldurchmesser der verschiedenen Organosilicamaterialien, die aus REM-Aufnahmen bestimmt wurden. Für das BTEVB- und BTEVA-basierte Material wurde aufgrund der Polydispersität der Partikelgröße ein Größenbereich für den Partikeldurchmesser angegeben.

Material	$d_{\text{vorher}}/\mu\text{m}$	$d_{\text{nachher}}/\mu\text{m}$	Bemerkung
BTEB-basiert	0.83	0.83	
BTEVB-basiert	0.23-0.73	0.23-0.77	Polydispersität der Partikelgröße
BTEVA-basiert	0.17-2.1	0.17-2.8	starke Polydispersität der Partikelgröße

Hierbei zeigt sich, dass die Morphologie unabhängig von der eingesetzten bis-silylierten Vorläuferverbindung und Syntheseroute erhalten werden konnte. Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 34) der Produkte nach der jeweiligen kompletten Syntheseroute bestätigen, dass es sich unabhängig von der bis-silylierten Vorläuferverbindung und dem synthetischen Vorgehen um Materialien mit kugelförmiger Morphologie handelt.

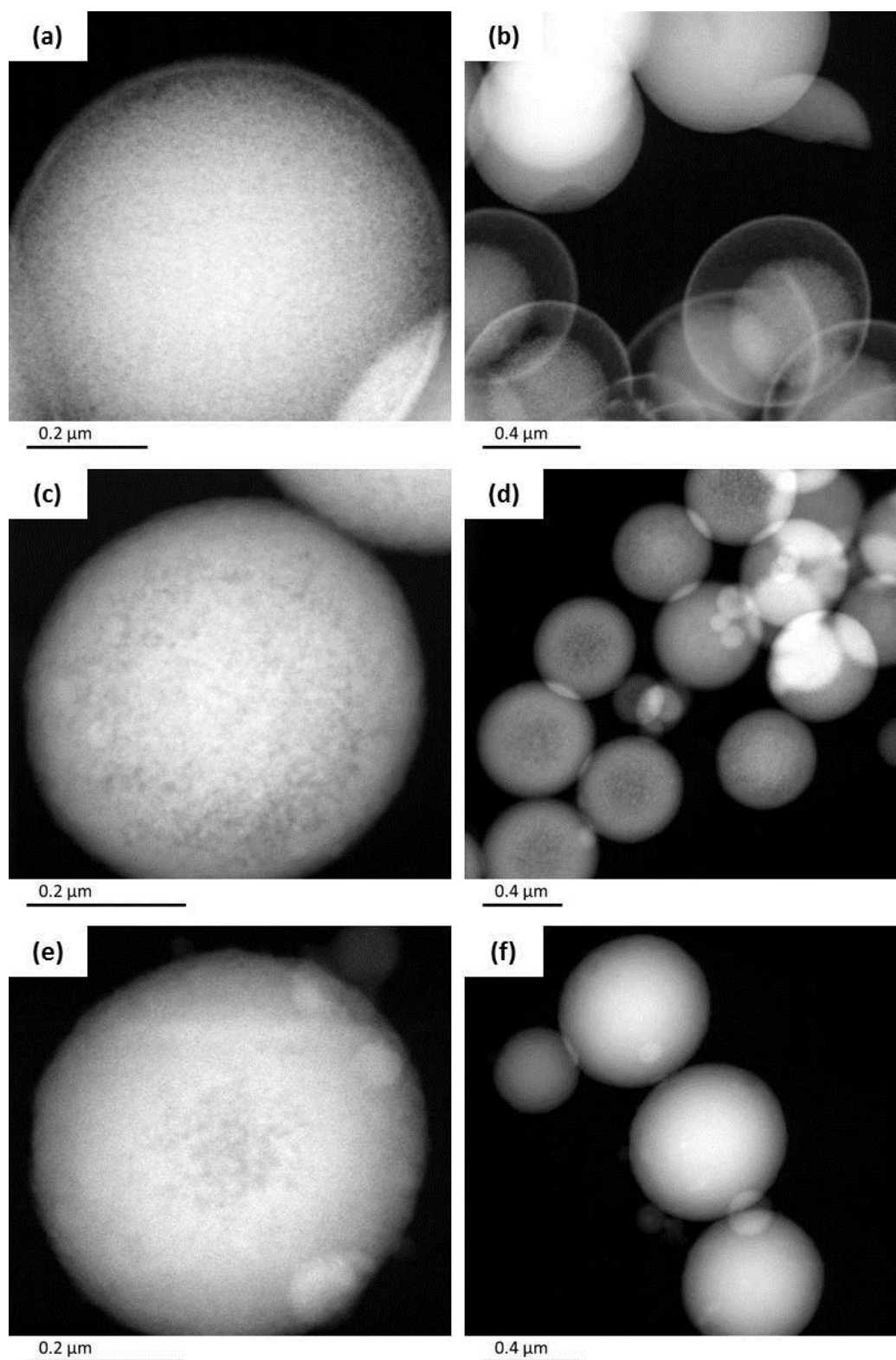


Abbildung 34 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilica-materialien nach der pseudomorphen Transformation. ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material.

Auf den TEM-Aufnahmen lassen sich Materialdichteunterschiede ausmachen, die durch die verschiedenen hellen und dunklen Bereiche innerhalb der einzelnen Partikel gekennzeichnet sind. Dies deutet daraufhin, dass die

sphärischen Produkte scheinbar eine gewisse Materialinhomogenität innerhalb der einzelnen kugelförmigen Partikel aufweisen. Die Ursache hierfür könnte jeweils auf den alkalisch katalysierten zweiten Syntheseschritt zurückzuführen sein (pH-Wert während dieses Syntheseschritts: BTEB- bzw. BTEVA-basiertes Material ca. 12.4, BTEVB-basiertes Material ca. 12.7). So ist das Hydroxidion sowohl in der Lage einen Bindungsbruch bei bestehenden Si–O–Si-Verknüpfungen als auch die Kondensation von (Organo)silanolen zu (Organo)silica-Netzwerken hervorzurufen. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen Bindungsbruch und -bildung ist dabei vom pH-Wert abhängig.^[21] Park *et al.*^[185] zeigten anhand von unporösen Silicananopartikeln, dass deren Lagerung in wässrigem Medium mit unterschiedlichem pH-Wert dazu führt, dass sich bei einem pH-Wert > 7 mit der Zeit aus den unporösen Silicapartikeln Hohlkugelpartikel bildeten. Die Gruppe postulierte einen Mechanismus, nach dem innerhalb der Partikel erst kleine Poren entstehen, die mit der Zeit zu größeren Hohlräumen kollabieren (Oberflächenenergieminimierung). Die größeren Hohlräume vereinigen sich schließlich und bilden den leeren Innenraum der Silica-Hohlkugeln. Der Beginn dieses Hohlraum-Bildungsprozesses könnte auch für die hier gezeigten kugelförmigen Organosilicamaterialien zu beobachten sein.

4.2.2 Stickstoff-Physisorptionsanalyse

Mit der Stickstoff-Physisorption sollte untersucht werden, inwieweit über die genutzten Syntheserouten Mesoporosität innerhalb der Partikel erzeugt werden konnte. Hierfür wurde aus den gemessenen Isothermen die spezifische Oberfläche (BET-Methode) und die Porengröße der Materialien bestimmt. Die Porengrößenverteilung wurde über nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (*non-local density functional theory* (NLDFT)) unter Verwendung des Kernels N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast ermittelt. Abbildung 35 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen der verschiedenen kugelförmigen Organosilicamaterialien nach dem jeweiligen ersten bzw. zweiten Syntheseschritt.

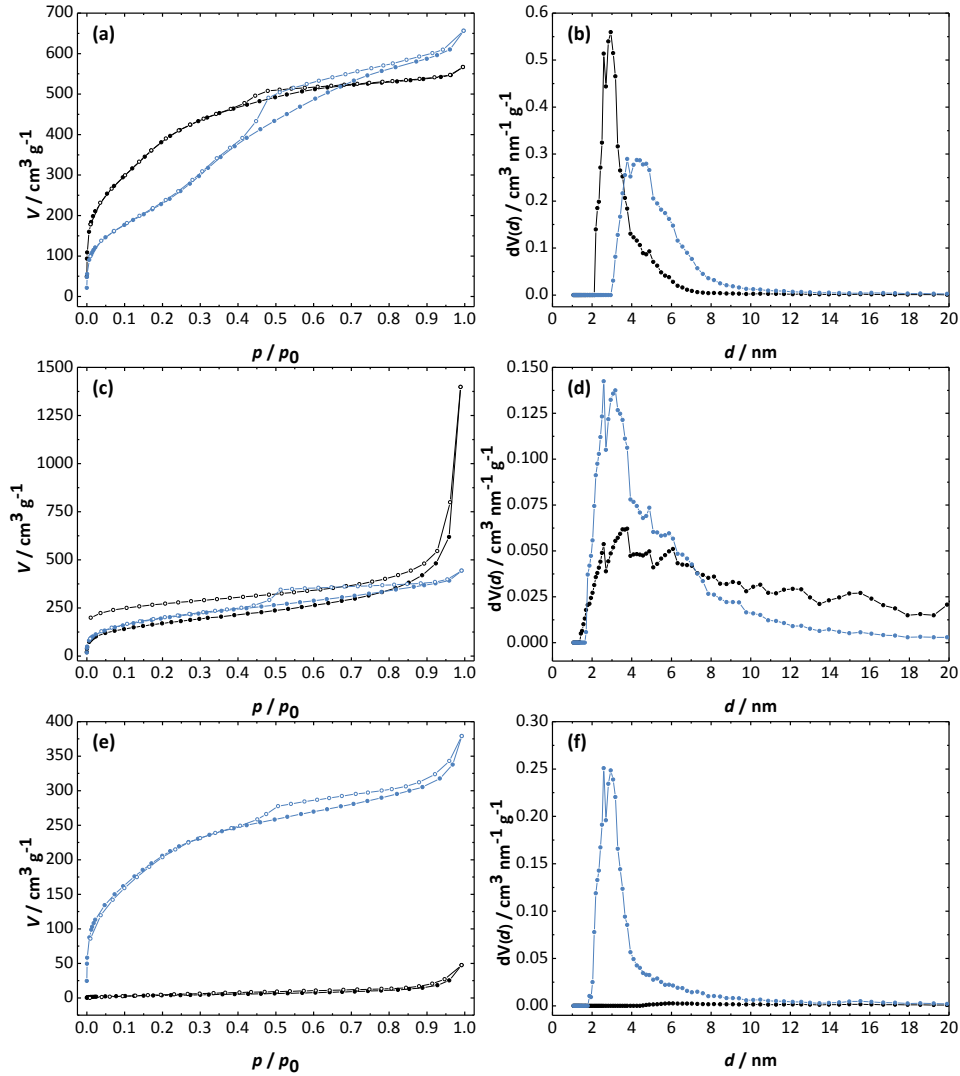


Abbildung 35 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie (NLDFT-Kernel: N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Stickstoff-Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen nach dem jeweiligen ersten Syntheseschritt (schwarz) und nach dem jeweiligen zweiten Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation (blau).

Die ermittelten Daten aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten der Materialien mit Kugel-Morphologie sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Bei der Angabe der Porengröße ist zu beachten, dass es sich dabei um Porengrößenverteilungen handelt und daher der aus dieser Verteilung resultierende Maximalwert angegeben wird.

Tabelle 5 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie für die Produkte nach dem ersten bzw. zweiten Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation.

Material	Syntheseschritt	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore,max.}}/\text{nm}$
BTEB-basiert	(1)	1423	2.9
	(2)	988	4.3
BTEVB-basiert	(1)	609	k. A.
	(2)	705	3.2
BTEVA-basiert	(1)	n. p.	n. p.
	(2)	753	2.7
k. A.: keine Angabe			
n. p.: nicht porös			

Die Stickstoff-Physisorptionsmessung des BTEB-basierten, sphärischen Produktes aus dem ersten Syntheseschritt weist einen Verlauf auf, der einem Mix aus einer Typ Ib- und IVa-Isotherme ähnelt. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich um ein Material mit kleinen Mesoporen handelt, die an der Grenze zum Mikroporenbereich (2 nm) liegen. Der maximale Porendurchmesser beträgt C₁₆TAC-typische 2.9 nm und das Material hat mit 1423 m²g⁻¹ eine für mesoporöse Organosilicamaterialien sehr hohe spezifische Oberfläche. Das Auftreten einer leichten Hysterese, die bei einem Relativdruck von ungefähr 0.4 schließt, ist vermutlich auf Kavitation^[222] zurückzuführen. Nach dem zweiten Syntheseschritt, der pseudomorphen Transformation, weist das BTEB-basierte Produkt eine klassische Typ IVa-Isotherme auf, die eine starke Hysterese zeigt. Diese Hysterese ist wahrscheinlich ebenfalls auf Kavitationseffekte zurückzuführen. Die spezifische Oberfläche des Materials ist mit 988 m²g⁻¹ um ca. 400 m²g⁻¹ geringer als die des Materials nach dem ersten Syntheseschritt. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass sich die Porengößenverteilung zu größeren Werten verschiebt (Abbildung 35 (b)). So liegt der maximale Porendurchmesser für das BTEB-basierte, kugelförmige Endprodukt bei 4.3 nm.

Für das BTEVB-basierte Material mit Kugel-Morphologie wurde nach dem ersten Syntheseschritt ein unporöses Material erwartet, da keine Poren generierenden Agenzien während der Synthese eingesetzt wurden. Daher ist es interessant, dass ein Material erhalten wurde, das eine spezifische Oberfläche von $609 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aufweist und dabei eine undefinierte Porengrößenverteilung zeigt (Abbildung 35 (c) Isotherme und (d) Porengrößenverteilung (schwarz)). Dies könnte auf den genutzten Sol-Gel-Prozess zur Darstellung der Kugel-Morphologie zurückzuführen sein. So wird in der Literatur von Loy *et al.*^[41] für organisch-verbrückte Polysilsesquioxane (auch Organosilica genannt) von auftretender Mikro- und Mesoporosität in Abhängigkeit von den für die Herstellung genutzten Sol-Gel-Bedingungen sowie der verwendeten Vorläuferverbindung berichtet. Die Autoren weisen insbesondere daraufhin, dass ein hervorstechendes Merkmal von aromatisch-verbrückten Polysilsesquioxanen eine extrem hohe spezifische Oberfläche ist. Beispielhaft nannten sie für 1,4-Phenylen-verbrückte Polysilsesquioxan-xerogele einen Bereich von 600 bis $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Das BTEVB-basierte sphärische Material nach der pseudomorphen Transformation hat eine spezifische Oberfläche von $705 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, einen maximalen Porendurchmesser von 3.2 nm und seine Isotherme kann als ein Mix aus Typ Ib und IVa-Standardisotherme beschrieben werden. Diese weist ebenfalls eine durch Kavitation hervorgerufene Hysterese auf, die bei einem Relativdruck von ca. 0.4 bis 0.45 schließt (Abbildung 35 (c) blaue Isotherme). Aus der relativ breiten Porengrößenverteilung von ca. 2 bis 12 nm (Abbildung 35 (d) blaue Porengrößenverteilung) lässt sich ableiten, dass wahrscheinlich kein strukturierender Effekt durch das eingesetzte Amphiphil CTAB während der pseudomorphen Transformation des BTEVB-basierten Materials stattgefunden hat. Sonst wären einheitliche Porengrößen im Bereich von rund 3 nm zu erwarten. Der Grund für den scheinbar nicht stattfindenden strukturdirigierenden Effekt des Amphiphils könnte im für die pseudomorphe Transformation genutzten pH-Wert von 12.7 liegen. So beschreiben Sayari *et al.*^[65] und Cornelius *et al.*,^{[66][84]} dass ein pH-Wert von 13.7 bzw. 14 nötig ist, um aus BTEVB ein PMO-Material herzustellen. Diese hohen pH-Werte können bei der pseudomorphen Transformation von Organosilicamaterialien

aber nicht zum Einsatz kommen, da eigene Erfahrungswerte aus der praktischen Arbeit zeigen, dass diese zur Zerstörung der Morphologie führen. Das im ersten Syntheseschritt über einen klassischen Sol-Gel-Prozess dargestellte BTEVA-basierte Material mit Kugel-Morphologie zeigt keine Mikro- bzw. Mesoporosität und kann daher als unporöses Material eingestuft werden. Dass dieses Material im Vergleich zum BTEVB-basierten Produkt aus dem ersten Syntheseschritt keine Porosität aufweist, könnte an der im BTEVA vorhandenen primären Aminfunktion liegen. So besteht die Möglichkeit, dass die BTEVA-Moleküle während des Sol-Gel-Prozesses über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit anderen BTEVA-Molekülen oder Edukten (Wasser, Ethanol, Ammoniumhydroxid) chemisch interagieren und so die Entstehung von Porosität verhindern. Darüber hinaus ragen die primären Amingruppen der im Organosilica-Netzwerk integrierten BTEVA-Moleküle in die potentiellen Porenräume und verengen sie dadurch, was ebenfalls zu einem unporösen Material führen könnte. Nach dem zweiten Syntheseschritt, der pseudomorphen Transformation, kann die Stickstoff-Physisorptionsisotherme des erhaltenen BTEVA-basierten Produktes ebenfalls als Mischisotherme des Typs Ib und IVa klassifiziert werden. Die spezifische Oberfläche des Materials liegt bei $753 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und der maximale Porendurchmesser beträgt 2.7 nm. Die auftretende Hysterese kann wiederum durch Kavitationseffekte erklärt werden.

Wird davon ausgegangen, dass die pseudomorphe Transformation an der Partikeloberfläche beginnt und sich von dort aus in das Innere des Partikels fortsetzt, wie Zucchetto *et al.*^[223] es für Silicapartikel mit SBA-15- bzw. SBA-16-Porenstruktur postulierten, stellt sich die Frage nach der Vollständigkeit der Transformation. Der Transformationsgrad kann hierbei durch den Vergleich der ermittelten spezifischen Oberflächen mit Werten aus der Literatur für Materialien, welche aus derselben Vorläuferverbindung aufgebaut sind, abgeschätzt werden. Hierbei werden für die Vergleichswerte PMO-Materialien herangezogen, die über eine klassische PMO-Synthese (Aufbau des periodisch mesoporösen Organosilicas aus der Vorläuferverbindung durch einen amphiphilunterstützten Hydrolyse- und Kondensationsprozess) hergestellt wurden. In der Literatur lassen sich für BTEB-basierte PMOs spezifische Oberflächen von ca. $800\text{-}1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$,^{[45][219]}

und für BTEVB- bzw. BTEVA-basierte PMOs von ca. $550\text{-}850\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ^{[65][66][84]} bzw. $900\text{-}1400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ^{[67][68][219]} finden. Da die spezifischen Oberflächen (Tabelle 5) der in dieser Arbeit dargestellten Materialien mit Kugel-Morphologie gut mit den genannten Wertebereichen aus der Literatur übereinstimmen, kann für all diese Materialien von einer nahezu vollständigen Transformation ausgegangen werden. Abschließend kann unter Einbeziehung der Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen ausgesagt werden, dass es sich unabhängig von der genutzten Vorläuferverbindung, um eine erfolgreiche pseudomorphe Transformation für alle Materialien handelt.

4.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Anhand von röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen sollte untersucht werden, ob es sich bei den mesoporösen sphärischen Produkten um PMOs oder poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien handelt und ob kristallähnliche Porenwände über die gewählten Syntheserouten erreicht werden konnten. Abbildung 36 zeigt die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme der unterschiedlichen Materialien mit Kugel-Morphologie für den Winkelbereich von $0\text{-}10^\circ$ sowie $5\text{-}50^\circ 2\theta$. Das kugelförmige Material basierend auf BTEB weist sowohl für das Produkt nach dem ersten Syntheseschritt als auch für das Produkt nach der pseudomorphen Transformation einen Reflex im Kleinwinkelbereich ($0\text{-}10^\circ 2\theta$) auf, welcher auf eine gewisse Ordnung der Mesoporen zurückzuführen ist. Der auftretende Reflex ist nach der pseudomorphen Transformation zu kleineren Winkeln verschoben (von 2.3° auf $1.8^\circ 2\theta$), was einem größeren Netzebenenabstand entspricht (Verschiebung von 3.8 nm nach 5.0 nm). Diese Verschiebung korreliert gut mit der Verschiebung der Porengrößenverteilung zu höheren Werten, die für das BTEB-basierte, pseudomorph transformierte Material über Stickstoff-Physisorption festgestellt wurde (Abbildung 35 (b)).

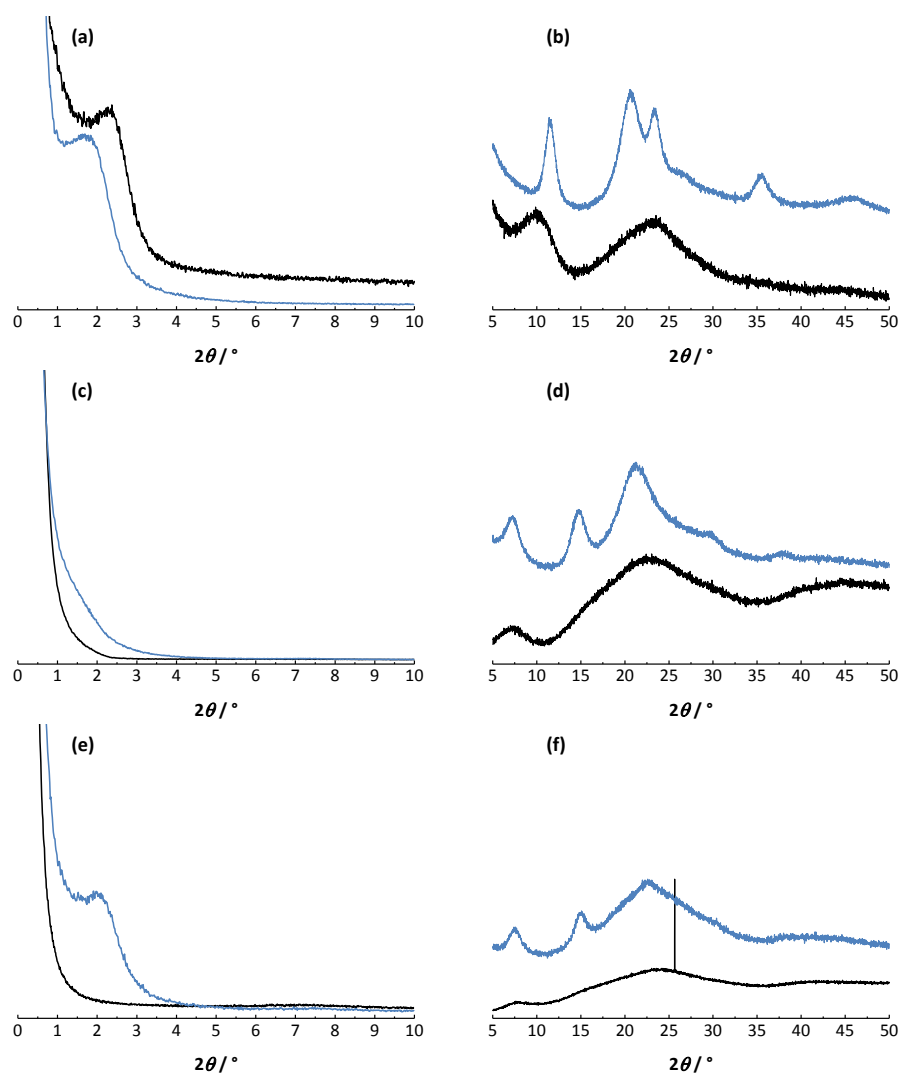


Abbildung 36 Röntgenpulverdiffraktogramme (links: Kleinwinkelbereich $0-10^\circ 2\theta$, rechts: Weitwinkelbereich $5-50^\circ 2\theta$) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie. ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Röntgenpulverdiffraktogramme (schwarz) nach dem jeweils ersten Syntheseschritt und (blau) nach dem jeweils zweiten Syntheseschritt.

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts 4.2 erwähnt, konnte für das BTEB-basierte Material keine *crystal-like*-Anordnung für das Produkt nach dem ersten Syntheseschritt erhalten werden, was am Fehlen der signifikanten Reflexe^[45] im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen ist (Abbildung 36 (b) schwarzes Diffraktogramm). Daher sollte über die pseudomorphe Transformation des BTEB-basierten Materials dieses Ziel erreicht werden. Nach der pseudomorphen Transformation konnten für das BTEB-basierte Produkt im Bereich von $5-50^\circ 2\theta$ fünf Reflexlagen (2θ : 11.6° , 20.6° , 23.4° , 35.6° , 46.1° ; d -Werte: $7.6 \text{ \AA}$, $4.3 \text{ \AA}$, $3.8 \text{ \AA}$, $2.5 \text{ \AA}$, $2.0 \text{ \AA}$) identifiziert werden, die

einer *crystal-like*-Anordnung zugeordnet werden können, wie der Vergleich mit der Literatur^[45] zeigt. Die Ursache für die erfolgreiche Erzeugung von kristallähnlichen Porenwänden für das BTEB-basierte mesoporöse Material mit Kugel-Morphologie über die pseudomorphe Transformation könnte dadurch gegeben sein, dass die im Ausgangsmaterial integrierten bis-silyloxyaromatischen Benzol-Einheiten räumlich bereits sehr nahe beieinander liegen. Diese räumliche Nähe begünstigt die Wirkung der für die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden mit verantwortlich gemachten π - π -Wechselwirkungen^[84] der aromatischen Brückeneinheiten (siehe auch Abschnitt 1.3.2). So können sich während der pseudomorphen Transformation, durch den partiellen Si-O-Si-Bindungsbruch bzw. die Bindungsbildung, die bis-silyloxyaromatischen Benzol-Einheiten mit der Zeit aufgrund von π - π -Wechselwirkungen zueinander ausrichten. Dies führt schließlich zur Entstehung von kristallähnlichen Porenwänden im BTEB-basierten Produkt. Dass auch die Syntheszeit bei alkalisch katalysierten PMO-Synthesen einen signifikanten Einfluss auf die Entstehung von kristallähnlichen Porenwänden hat, wird in Abschnitt 4.6.2 an einer BTEB-basierten Modellsynthese noch einmal genauer untersucht und diskutiert.

Das BTEVB-basierte Material zeigt weder nach dem ersten noch zweiten Syntheseschritt Reflexlagen im Winkelbereich von 0-10°, die eine mögliche periodische Porenordnung anzeigen würden (Abbildung 36 (c)). Für das Produkt aus dem ersten Syntheseschritt ist dies auch nicht weiter verwunderlich, da während der Synthese keinerlei strukturdirigierende Agenzien, wie z. B. Tenside, eingesetzt wurden. Das Fehlen einer periodischen Porenordnung im BTEVB-basierten Produkt nach der pseudomorphen Transformation kann eventuell damit zusammenhängen, dass der genutzte pH-Wert (12.7) nicht den optimalen pH-Wert für die Herstellung eines auf BTEVB basierenden PMO darstellt. Dieser liegt laut Literatur zwischen ca. 13.7 und 14.^{[65][66][84]} Wie im vorangegangenen Abschnitt 4.2.2 bereits aufgeführt, kann so ein hoher pH-Wert für die pseudomorphe Transformation von Organosilicamaterialien nicht zur Anwendung kommen, da es hierbei zur Veränderung der jeweils vorhanden Morphologie des Materials kommen würde. Eine *crystal-like*-Anordnung der Divinylbenzol-verbrückten Organosilicaeinheiten konnte gleich dem BTEB-basierten

Material über die pseudomorphe Transformation erzielt werden. So lassen sich im Syntheseprodukt nach dem ersten Syntheseschritt noch keine Reflexlagen für das Vorhandensein von kristallähnlichen Porenwänden finden (Abbildung 36 (d), schwarzes Diffraktogramm). Dahingegen lassen sich im Diffraktogramm des pseudomorph transformierten BTEVB-basierten Produkts fünf Reflexe (2θ : 7.3° , 14.8° , 21.3° , 29.6° , 38.0° ; d -Werte: $12.1 \text{ \AA}$, $6.0 \text{ \AA}$, $4.2 \text{ \AA}$, $3.0 \text{ \AA}$, $2.4 \text{ \AA}$) identifizieren, die typischen Reflexlagen^{[65][66][84]} eines BTEVB-basierten Organosilica beim Vorhandensein einer *crystal-like*-Anordnung, entsprechen.

Für das BTEVA-basierte sphärische Produkt lassen sich ähnlich dem BTEVB-basierten Produkt nach der pseudomorphen Transformation Reflexlagen (2θ : 7.5° , 15.1° , 22.6° ; d -Werte: $11.7 \text{ \AA}$, $5.9 \text{ \AA}$, $3.9 \text{ \AA}$) finden, welche typisch sind für das Vorhandensein von kristallähnlichen Porenwänden.^{[67][68]} Hierbei zeigt sich, dass die Reflexe höherer Ordnung im Vergleich zum BTEVB-basierten Material nicht vorhanden sind, was auf eine etwas schlechtere Anordnung der organischen Brücken in den Porenwänden hindeutet. Anders als für das BTEVB-basierte Material lässt sich für das BTEVA-basierte Produkt mit Kugel-Morphologie nach der pseudomorphen Transformation ein Reflex (Abbildung 36 (e), blaues Diffraktogramm) im Winkelbereich von 0 - 10° 2θ finden, der durch eine gewisse periodische Mesoporenordnung hervorgerufen wird. Dieser Unterschied könnte darauf beruhen, dass für BTEVA-basierte Materialien auch eine niedrigere Basenkonzentration (genutzter pH-Wert: 12.4) zu periodisch mesoporösen Organosilicas führt als für Kondensationsprodukte aufgebaut aus BTEVB. So beschreiben Mietner *et al.*^[219] eine alkalisch katalysierte Synthese mit einer Basenkonzentration von 0.16 mmol Natriumhydroxid auf 10 mL Wasser (0.016 molL^{-1} , pH-Wert: 12.2) für die Darstellung eines BTEVA-basierten periodisch mesoporösen Organosilicas mit kristallähnlichen Porenwänden (A-PMO in der Publikation genannt). Für die Synthese kam das Amphiphil Tetradecyltrimethylammoniumbromid zum Einsatz und es wurde ein Material mit einer spezifischen Oberfläche von $1141 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und 3 nm Porendurchmesser synthetisiert. Dass sich erst nach der pseudomorphen Transformation kristallähnliche Porenwände in den BTEVB- bzw. BTEVA-basierten

Materialien bilden, kann auf die gleichen Ursachen wie für das BTEB-basierten Material zurückgeführt werden.

Abschließend sind in Tabelle 6 die einzelnen Materialeigenschaften, die über die Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt wurden, noch einmal zusammenfassend dargestellt und in Tabelle 7 eine Auflistung der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation in dieser Arbeit im Vergleich zu pH-Werte die für die Synthese von PMO-Pulvern aus BTEB, BTEVB bzw. BTEVA in der Literatur genutzt wurden.

Tabelle 6 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der verschiedenen Organosilica-materialien mit Kugel-Morphologie für die Produkte nach dem jeweils ersten bzw. zweiten Syntheseschritt (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Syntheseschritt	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
BTEB-basiert	(1)	(+)	(-)
	(2)	(+)	(+)
BTEVB-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(-)	(+)
BTEVA-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(+)
(+): positiv (-): negativ			

Tabelle 7 Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation der verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie in dieser Arbeit mit pH-Werten aus der Literatur für die Synthese von PMO-Pulvern aus BTEB, BTEVB bzw. BTEVA.

Material	pH-Wert aus dieser Arbeit	pH-Wert aus der Literatur	Literatur
BTEB-basiert	12.4	13.2	[219]
BTEVB-basiert	12.7	13.7-14	[65][66][84]
BTEVA-basiert	12.4	12.2-13.5	[67][68][219]

4.2.4 Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen

Mit der Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie sollte zum einen die Unversehrtheit der organischen Brückeneinheiten geprüft werden und zum anderen untersucht werden, ob diese integraler Bestandteil des jeweiligen porösen Organosilicas mit Kugel-Morphologie sind. Hierfür wurden ^{13}C - sowie ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Produkte aufgenommen und mit Daten aus der Literatur und den Spektren der jeweiligen Vorläuferverbindung (siehe Abschnitt 4.1.2) verglichen.

In Abbildung 37 sind die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der kugelförmigen porösen Organosilicamaterialien nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32) gezeigt.

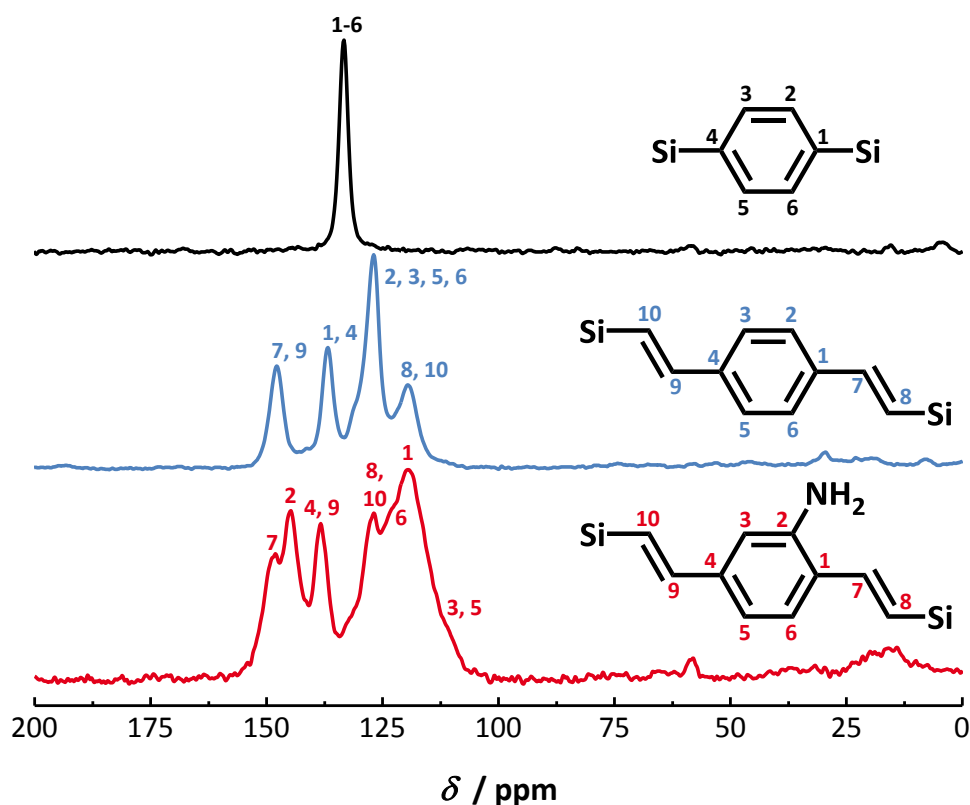


Abbildung 37 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot).

Hierbei sind in Abhängigkeit von der eingesetzten Vorläuferverbindung unterschiedliche Signale zu erkennen: Benzol-verbrücktes Material: $\delta = 133$ ppm; Divinylbenzol-verbrücktes Material: $\delta = 148, 137, 127$ und

120 ppm; Divinylanilin-verbrücktes Material: δ = 148, 145, 138, 127, 123, 119 und 111 ppm. Diese können den jeweiligen organischen Strukturelementen zugeordnet werden (siehe Tabelle 8) und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten (Benzol-verbrücktes Material,^[45] Divinylbenzol-verbrücktes Material^{[65][84]} und Divinylanilin-verbrücktes Material^{[68][219]}) sowie den ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Abschnitt 4.1.2) der verwendeten Vorläuferverbindungen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die organischen Brücken durch die gewählten Syntheseparameter nicht beschädigt wurden.

Tabelle 8 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der zugehörigen Strukturelemente für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur.

Material	δ/ppm	Strukturelement
Benzol-verbrückt	133	C1, C2, C3, C4, C5 C6
Divinylbenzol-verbrückt	148	C7, C9
	137	C1, C4
	127	C2, C3, C5, C6
	120	C8, C10
Divinylanilin-verbrückt	148	C7
	145	C2
	138	C4, C9
	127	C8, C10
	123	C6
	119	C1
	111	C3, C5

Inwieweit die organischen Brücken integraler Bestandteil des Hybridnetzwerks sind, wurde anhand von ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren evaluiert, die in Abbildung 38 gezeigt sind. Es wurden für alle Materialien fast ausschließlich T^2 - und T^3 -Signale detektiert. Dies bedeutet, dass hauptsächlich $\text{C-Si-(OSi)}_2(\text{OH})$ (T^2) und C-Si-(OSi)_3 (T^3) Strukturelemente vorliegen, was wiederum auf einen hohen Kondensationsgrad der porösen Organosilica mit Kugel-Morphologie schließen lässt. Die sehr schwachen Q^n -Signale deuten auf kaum vorhandene Bindungsbrüche des Si-C -Strukturelements hin. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die organischen Brückeneinheiten kovalent im Silicanezwerk integriert sind und einen integralen Bestandteil des porösen Hybridmaterials darstellen. Die Resultate der ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Messungen sind in Tabelle 9 noch einmal zusammenfassend aufgelistet.

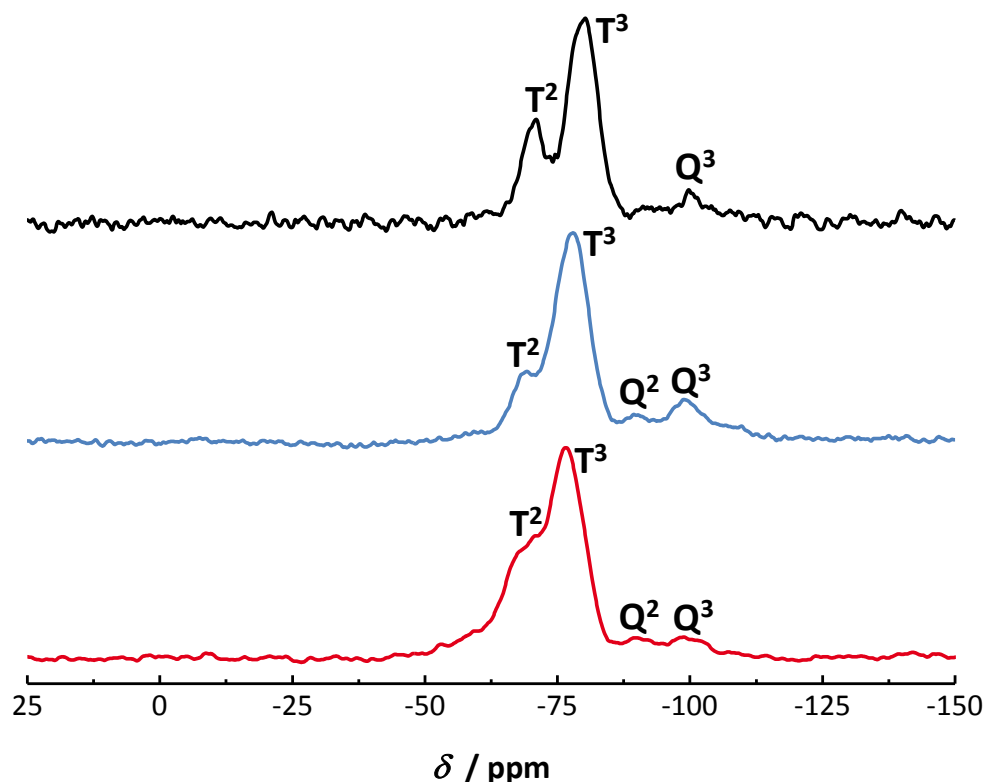


Abbildung 38 ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot).

Tabelle 9 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur.

Material	BTEB-basiert	BTEVB-basiert	BTEVA-basiert
Signal			
T ² /ppm	-71	-69	-71
T ³ /ppm	-80	-78	-77
Q ² /ppm	---	-90	-90
Q ³ /ppm	-100	-99	-99

4.2.5 Simultane Thermoanalyse

Für die Ermittlung der thermischen Stabilität der kugelförmigen, porösen Organosilicapartikel wurden simultane Thermoanalysen durchgeführt. Hierfür wurden die extrahierten Produkte in einer Sauerstoff/Argon-Atmosphäre (20/80 (V/V)) kontinuierlich bis 900 °C aufgeheizt und dabei der auftretende Massenverlust der Proben detektiert. Aus dem erhaltenen Massenverlust wurde der prozentuale Anteil der organischen Brückeneinheiten bestimmt und theoretischen Werten gegenüber gestellt. Für die Berechnung der theoretischen Werte wurde angenommen, dass sich das organisch-anorganische Netzwerk in $[\text{O}_{3/2}\text{-Si-R-Si-O}_{3/2}]$ -Einheiten (R steht hierbei für die jeweilige organische Brückenkomponente) unterteilen lässt. Als Ausgangsmasse für die Ermittlung der prozentualen Anteile aus den simultanen Thermoanalysen wurde nicht die Probeneinwaage genutzt, sondern die vorliegende Masse bei der Temperatur, welche als Zersetzungstemperatur der organischen Brücke identifiziert wurde. Somit sollten Berechnungsfehler, die durch z. B. anhaftende Feuchte auftreten, unterbunden werden.

Darüber hinaus wurden über ein gekoppeltes Massenspektrometer die Verbrennungsprodukte identifiziert und somit der Aufbau der organischen Brücken qualitativ kontrolliert. In Abbildung 39 sind die simultanen Thermoanalysen für die einzelnen Produkte mit Kugel-Morphologie gezeigt.

Hierbei handelt es sich um die Materialien nach der jeweils kompletten Syntheseprozedur.

Die Verbrennungsanalyse unter O₂/Ar-Atmosphäre zeigt, dass das BTEB-basierte Material eine weitaus höhere thermische Stabilität (ca. 400 °C gegenüber ca. 300 °C) aufweist, als das BTEVB- bzw. BTEVA-basierte Material. Die höhere thermische Stabilität des BTEB-basierten Materials lässt sich auf den niedrigeren organischen Anteil im Hybrid zurückführen. Weist dieses Material ausschließlich Phenylenringe als organische Komponente auf, besitzen die anderen beiden Hybride neben einer Benzolringkomponente auch noch ungesättigte aliphatische Kohlenstoffketten und das BTEVA-basierte Material zusätzlich primäre Aminfunktionen. Dies begünstigt die oxidative Verbrennungsreaktion und führt zu einem früheren thermischen Abbau.

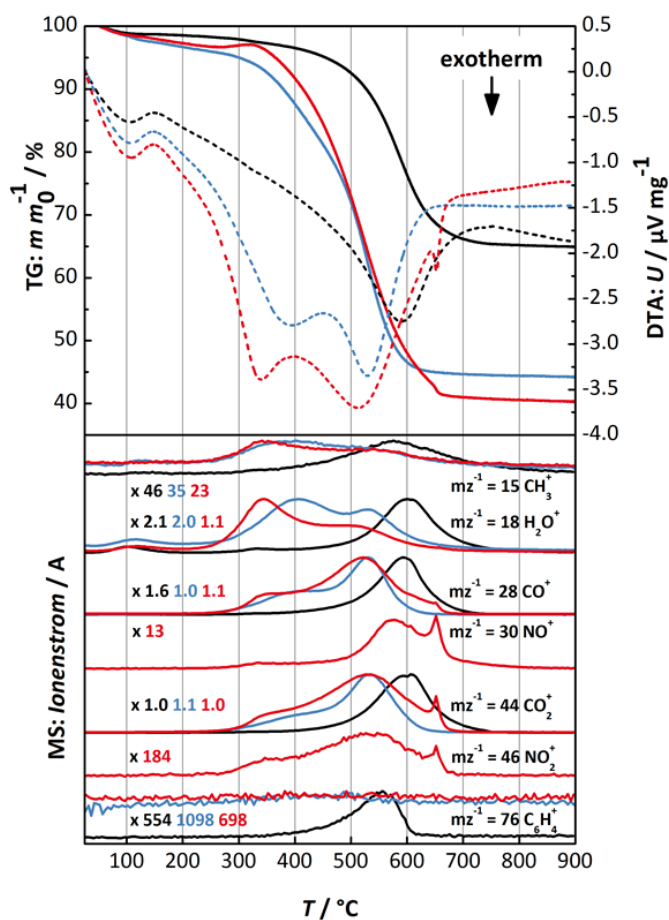


Abbildung 39 Simultane Thermoanalysen (Massenverlust: kompakte Kurve, Differenz-Thermoanalyse: gestrichelte Kurve) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kugel-Morphologie. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot). Die Messungen wurden in einer O₂/Ar-Atmosphäre (20/80 (V/V)) mit einer Heizrate von 5 Kmin⁻¹ durchgeführt.

Für die Bestimmung des experimentellen Massenverlustes, der den organischen Brücken zugeschrieben werden kann, wurden verschiedene Temperaturintervalle ermittelt. So wurde für das BTEB-basierte Material das Temperaturintervall von 400-900 °C und für das BTEVB- bzw. BTEVA-basierte Material von 300-900 °C genutzt. Der vor den jeweiligen Starttemperaturen dieser Intervalle vorkommende Massenverlust von wenigen Prozent gehört nicht zum Abbau des jeweiligen Materials, sondern kann adsorbiertem Wasser (mz^{-1} : 18) zugeschrieben werden. Dieses wurde, wie oben bereits aufgeführt, für die Ermittlung des Massenverlustes durch Zersetzung nicht berücksichtigt. In Tabelle 10 sind zusammenfassend die Temperatur, bis zu der die einzelnen Materialien thermisch stabil sind, das genutzte Temperatursegment für die Bestimmung der Massenanteile der organischen Brücken und die Werte, die für den experimentellen sowie theoretischen Massenanteil der organischen Brückeneinheiten erhalten wurden, angegeben.

Tabelle 10 Auflistung der Temperaturen (T_s), bis zu den die einzelnen Materialien thermisch stabil sind sowie die genutzten Temperatursegmente (ΔT) für die Bestimmung der Massenanteile der organischen Brücken und die experimentellen und theoretischen Massenanteile der organischen Brückeneinheiten.

Material	$T_s/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	<i>experimenteller Massenanteil/%</i>	<i>theoretischer Massenanteil/%</i>
BTEB-basiert	400	400-900	33	42
BTEVB-basiert	300	300-900	53	55
BTEVA-basiert	300	300-900	58	58

Es zeigt sich, dass die aus den experimentellen Daten ermittelten Massenanteile für die organischen Brückeneinheiten für das BTEVB- und BTEVA-basierte Material gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Allein die Werte für das BTEB-basierte Material weichen um fast zehn Prozent voneinander ab. Es wird hierbei experimentell weniger ermittelt gegenüber dem theoretischen Wert. Welche Ursache dieser Abweichung zugrunde liegt, kann nur gemutmaßt werden. So wird in der Literatur^[224] ebenfalls über diese starke Differenz berichtet und diese auf einen nicht

vollständigen Kondensationsgrad des Hybridmaterials bzw. auf noch vorhandene Kohlenstofffragmente nach der thermischen Behandlung zurückgeführt. Der Kondensationsgrad kann hierbei allerdings nur eingeschränkt als Ursache gesehen werden. Zwar liegt, im Vergleich zum angenommen vollständigen Kondensationsgrad für die berechneten theoretischen Werte, für das Benzol-verbrückte Material kein vollständiger Kondensationsgrad vor, dies ist aber auch für das Divinylbenzol- bzw. Divinylanilin-verbrückte Produkt der Fall (siehe Abbildung 38). Der in der Literatur angegebene Grund, dass die Abweichung auf das Vorliegen von Kohlenstofffragmenten nach der thermischen Behandlung zurückgeführt werden kann, ist gleichfalls mit Vorsicht zu genießen. So berichtete die Gruppe um F. J. Romero-Salguero^[224] selbst, dass ab einer Temperatur von 800 °C (Atmosphäre: Luft) die auftretenden Kohlenstofffragmente zersetzt werden. Hierfür führen sie das Fehlen von signifikanten Banden im Infrarotspektrum des calcinierten Materials an, die durch organische Fragmente mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (Zersetzung der Benzol-Brücke) hervorgerufen werden. Da die Proben, die zur Ermittlung des organischen Anteils genutzt wurden, bei den thermischen Analysen über 800 °C hinaus thermisch behandelt wurden, dürften keine Kohlenstofffragmente mehr vorhanden sein, welche einen Einfluss auf den resultierenden Massenanteil der organischen Komponente haben. Darüber hinaus müssten solche Kohlenstofffragmente auch bei der thermischen Analyse des BTEVB- bzw. BTEVA-basierten Materials auftreten. Eine Erhöhung des ermittelten Massenanteils für die organische Komponente durch das Vorhandensein von materialfremden Substanzen (z. B. eingesetztes Amphiphil), die ebenfalls im für die Auswertung gewählten Temperatursegment verbrennen, kann auch ausgeschlossen werden, da in den ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren nur Signale gefunden wurden, die den jeweiligen organischen Brücken zugeordnet werden können (siehe Abbildung 37). Somit ist abschließend festzuhalten, dass keine wirkliche Antwort auf die Frage nach der Ursache für die Abweichung zwischen dem ermittelten experimentellen und theoretischen Massenteil der organischen Brücke des BTEB-basierten Materials gegeben werden kann.

Über das gekoppelte Massenspektrometer konnten, in den für die jeweilige Zersetzung der organischen Brücken zugeordneten Temperaturbereichen, Masse-zu-Ladungsverhältnisse von mz^{-1} : 15, 18, 28, 30, 44, 46 und 76 bestimmt werden. Diese können unterschiedlichen Zersetzungsprodukten (siehe Abbildung 39) des thermischen Abbaus der einzelnen organischen Brücken zugeordnet werden, welche für das Benzol-, Divinylbenzol- oder Divinylanilin-verbrückte Material mit Kugel-Morphologie erwartet wurden.

4.2.6 Fazit zu porösen Organosilicas mit Kugel-Morphologie

Auf Basis der Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA wurden Synthesen durchgeführt, die die Darstellung neuer periodisch mesoporöser Organosilicas mit Kugel-Morphologie und kristallähnlichen Porenwänden zum Ziel hatten. Diese Synthesen zeigten einen Trend für den Syntheseerfolg in Bezug auf die genutzten Vorläuferverbindungen. So wurden unabhängig von der verwendeten Vorläuferverbindung Produkte mit kugelförmiger Morphologie erhalten. Hierbei zeigt sich aber, dass einheitlich große Partikel nur für das BTEB-basierte Material erhalten werden konnten, wohingegen für das BTEVB- bzw. BTEVA-basierte Material eine polydisperse Verteilung der Partikelgrößen vorlag. Diese war weitaus stärker ausgeprägt für das BTEVA-basierte- als für das BTEVB-basierte Produkt. Als Ursache für die auftretende Polydispersität der Partikelgröße wurde ein möglicher unterschiedlicher chemischer Einfluss der jeweiligen organischen Brückeneinheiten auf den genutzten Sol-Gel-Prozess angesehen.

Das Ziel, periodisch angeordnete Mesoporen in den Materialien und damit ein PMO-Material zu erzeugen, konnte für das BTEB- bzw. BTEVA-basierte Produkt erreicht werden. Für das Produkt basierend auf BTEVB konnte nur ein mesoporöses organisch-anorganisches Hybridmaterial erhalten werden, was darauf zurückzuführen ist, dass der für die Synthese notwendige pH-Wert von ca. 13.7 bis 14^{[65][66][84]} nicht zur Anwendung kommen konnte, da dies eine Zerstörung der Morphologie zur Folge hätte. Somit wurden Organosilicamaterialien mit spezifischen Oberflächen und maximalen Porendurchmessern von 988 m²g⁻¹/4.3 nm für das BTEB-basierte Material, 705 m²g⁻¹/3.2 nm für das BTEVB-basierte Material und 753 m²g⁻¹/2.7 nm für das BTEVA-basierte Material erreicht.

Kristallähnliche Porenwände^[45] konnten für alle drei mesoporösen Produkte mit Kugel-Morphologie über den jeweils zweiten Syntheseschritt, einer pseudomorphen Transformation,^[177] erreicht werden. Hierbei zeigte sich, dass es von Vorteil war, dass die organischen Brückeneinheiten der eingesetzten Vorläuferverbindungen durch die Hydrolyse und Kondensation im ersten Syntheseschritt bereits eine gewisse räumliche Nähe zueinander aufwiesen. Somit konnten die, für eine *crystal-like*-Anordnung mit verantwortlich gemachten π - π -Wechselwirkungen,^[84] besser zur Geltung kommen. Abschließend konnte über ¹³C- und ²⁹Si-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie simultane Thermoanalyse die Intaktheit der jeweiligen organischen Brücken bestätigt werden und auch dass diese einen integralen Bestandteil des Hybrid-Netzwerks der mesoporösen Organosilicas mit Kugel-Morphologie darstellen.

4.3 Poröse Organosilicas mit Kern-Schale-Morphologie

Anders als die im vorangegangenen Abschnitt 4.2 beschriebenen durchgängig mesoporösen Organosilica mit Kugel-Morphologie sollten die hier beschriebenen Materialien aus einheitlich großen Partikeln mit einer Kern-Schale-Morphologie bestehen. Dabei sollten die Produkte aus einem unporösen Kern und einer mesoporösen Schale mit periodischer Porenanordnung aufgebaut sein. Als Kerne wurden über die Stöber-Methode^[20] hergestellte kugelförmige unporöse Silicapartikel genutzt und für den Aufbau der Schale die bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB oder BTEVA. So wurden Kern-Schale-Partikel generiert, die eine monofunktionelle Schale aufweisen (Abschnitt 4.3.1). In weiteren Versuchen wurde die Synthese von Kern-Schale-Partikeln mit bifunktionellen Schalen untersucht. Hierfür wurden unterschiedliche Mischungen, mit molaren Verhältnissen der Vorläuferverbindungen BTEB und BTEVB von 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 sowie 0:1, eingesetzt (Abschnitt 4.3.2). Unabhängig von der eingesetzten Vorläuferverbindung zum Aufbau der Schale sollte eine kristallähnliche Anordnung der bis-silyloxyaromatischen Brückeneinheiten in den Porenwänden erreicht werden. Die gewünschten Syntheseeziele sind in Abbildung 40 noch einmal graphisch zusammengefasst.

Die Grundlage für die Synthese der Kern-Schale-Partikel mit nicht-porösem Kern und mesoporöser Schale war eine Synthese von Haffer *et al.*,^[82] die auf einem zweistufigen Eintopfsyntheseansatz beruht. Hierfür stellten Haffer *et al.* unporöse, kugelförmige Silicapartikel nach der Stöber-Methode^[20] her, die eine Partikelgröße von ca. 400 nm aufwiesen. Im Folgeschritt wurde die alkalische Suspension von Silicapartikeln mit Wasser verdünnt und mit einer amphiphilhaltigen Lösung (CTAB, 30 mL, 0.11 molL⁻¹, gelöst in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol (2:1)) versetzt. Anschließend wurde eine Vorläuferverbindung (TEOS für eine reine Silicaschale oder BTEB für eine Organosilicaschale) für den Aufbau der Schale hinzugegeben. Dieses Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und optional solvothermal bei unterschiedlichen Temperaturen (60, 80 oder 100 °C) behandelt.

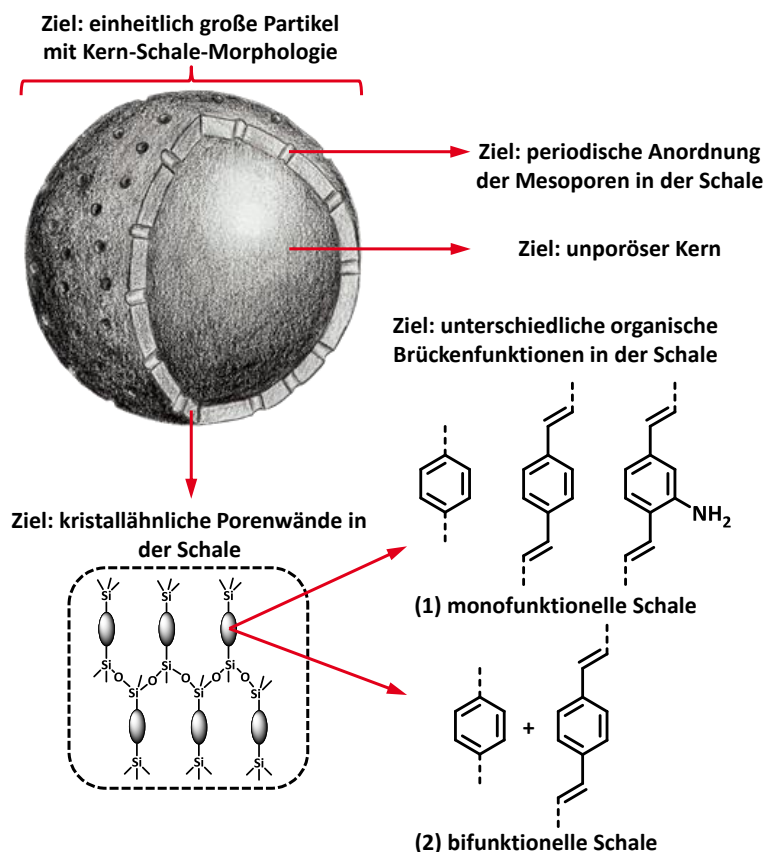


Abbildung 40 Graphische Zusammenfassung der Syntheseeziele für die Darstellung von porösen Organosilica mit Kern-Schale-Morphologie. Bei den organischen Brückenfunktionen handelt es sich um Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylanilin-Brücken, die über die Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB bzw. BTEVA in das jeweilige Material integriert werden sollten.

Die erhaltenen Produkte wurden filtriert und bei 70 °C getrocknet. Abschließend wurde das eingesetzte Amphiphil durch Calcination (reines Silica) oder extraktiv mit salzsaurem Ethanol aus dem Material entfernt (Silica/Organosilica). Über diesen Syntheseansatz konnte die Gruppe bei Raumtemperatur monodisperse, sphärische Partikel erhalten, die einen unporösen Kern und eine mesoporöse Schale aus reinem Silica bzw. eine Schale aus Organosilica mit großen Mikroporen (1.7 nm) aufwiesen. Sie stellten fest, dass die Schale der reinen Silicapartikel durch die Solvothermal-Behandlung angegriffen wurde, während sie in den Organosilicapartikeln intakt blieb. Für die Organosilicapartikel kam es durch die Erhöhung der Temperatur beim Solvothermalschritt zu einer Schrumpfung der Silicakerne. Durch die Schrumpfung der Kerne bildete sich eine Kavität zwischen Kern und Schale, die Haffer *et al.* als Ursache für das Auftreten von Kavitations-effekten^[222] bei der Physisorptionsanalyse der Materialien angaben.

Da über den von Haffer *et al.* gewählten Syntheseansatz für die BTEB-basierten Kern-Schale-Partikel nur Mikroporen in der Schale erzeugt werden konnten (siehe Abschnitt 4.3.1: Untersuchungen mit Stickstoff-Physisorptionsanalyse), wurde dieser für die Darstellung von porösen Organosilica mit Kern-Schale-Morphologie in dieser Arbeit um einen weiteren Syntheseschritt ergänzt. Hierbei wurden die über die Synthesevorschrift von Haffer *et al.* erhalten Materialien als Ausgangsprodukt für eine pseudomorphe Transformation^[177] genutzt. Für diese wurden die Ausgangsmaterialien in einer alkalischen, amphiphilhaltigen Lösung (NaOH, CTAB, Wasser:Ethanol) solvothermal behandelt. Dabei wurde ein pH-Wert von ca. 12.4 für die jeweilige pseudomorphe Transformation genutzt. Die verwendete Syntheseroute zur Herstellung der porösen Organosilica mit Kern-Schale-Morphologie ist schematisch in Abbildung 41 dargestellt.

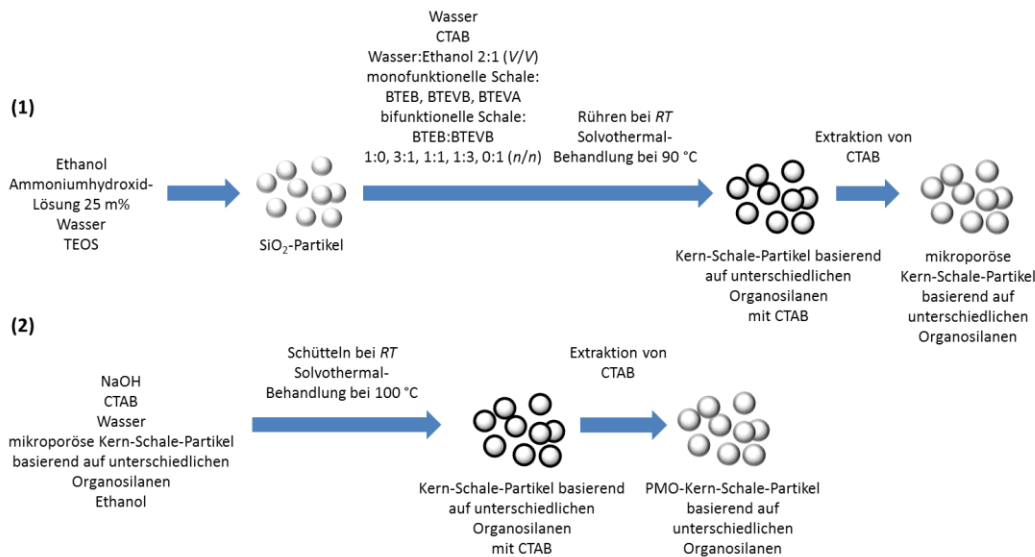


Abbildung 41 Schematische Darstellung der Syntheseroute für poröse Organosilica mit Kern-Schale-Morphologie. (1) Generierung der Kern-Schale-Morphologie, (2) Erzeugung von periodisch angeordneter Mesoporosität über pseudomorphe Transformation.

Im folgenden Unterkapitel 4.3.1 werden zuerst die Eigenschaften der Kern-Schale-Materialien mit monofunktioneller Schale, gegliedert nach verschiedenen physikochemischen analytischen Methoden, beschrieben und diskutiert. Anschließend wird in Unterkapitel 4.3.2 auf die Kern-Schale-Partikel mit bifunktioneller Schale eingegangen.

4.3.1 Kern-Schale-Materialien mit monofunktioneller Schale

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Über elektronenmikroskopische Experimente sollte zum einen untersucht werden, inwieweit die gewünschte Morphologie erhalten wurde, und zum anderen, ob ein Einfluss der durchgeführten pseudomorphen Transformation auf die Morphologie vorliegt. Darüber hinaus wurden aus REM- bzw. TEM-Aufnahmen die Partikelgrößen und Schalenstärken für die einzelnen Produkte ermittelt.

In Abbildung 42 sind REM-Aufnahmen der verwendeten Silica-Kerne sowie der daraus resultierenden Organosilica-materialien gezeigt. Bei den Organosilicamaterialien handelt es sich um die Produkte vor und nach der pseudomorphen Transformation. Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass

für alle Vorläuferverbindungen sphärische Partikel erhalten wurden, was aufgrund der eingesetzten kugelförmigen Silica-Kerne zu erwarten war. Nach der pseudomorphen Transformation zeigen die REM-Aufnahmen (Abbildung 42 (c) BTEB-basiert, (f) BTEVB-basiert und (i) BTEVA-basiert) der Materialien weiterhin einheitlich große sphärische monodisperse Partikel, die gegenüber den Partikeln vor der pseudomorphen Transformation nicht signifikant größer sind. Somit kann davon ausgegangen werden, dass dieser Syntheseschritt keinen Einfluss auf die Morphologie der erhaltenen Produkte hat. Für eine Abschätzung der Schalenstärke wurde aus den gezeigten REM-Aufnahmen der Silica-Kerne und der resultierenden Organosilicamaterialien die jeweilige durchschnittliche Partikelgröße bestimmt und über die Differenz der Werte ($L_{\text{Schale}} = 0.5 \cdot (d_{\text{nachher}} - d_{\text{Silica-Kern}})$) die Schalenstärke für die einzelnen pseudomorph transformierten Materialien berechnet. Durch das Aufbringen der jeweiligen Vorläuferverbindung auf die Silica-Kerne durch Hydrolyse und Kondensation sowie den pseudomorphen Transformationssyntheseschritt erhöht sich der Durchmesser der Partikel um ca. 26 % in Bezug auf die Partikelgröße der eingesetzten Silica-Kerne. Der durchschnittliche prozentuale Anteil der Schale an den pseudomorph transformierten Produkten liegt bei rund 21 %. Die Partikelgröße der jeweiligen Silica-Kerne sowie der Produkte vor und nach der pseudomorphen Transformation und die dazugehörigen Schalenstärken (L_{Schale}) für die pseudomorph transformierten Materialien sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

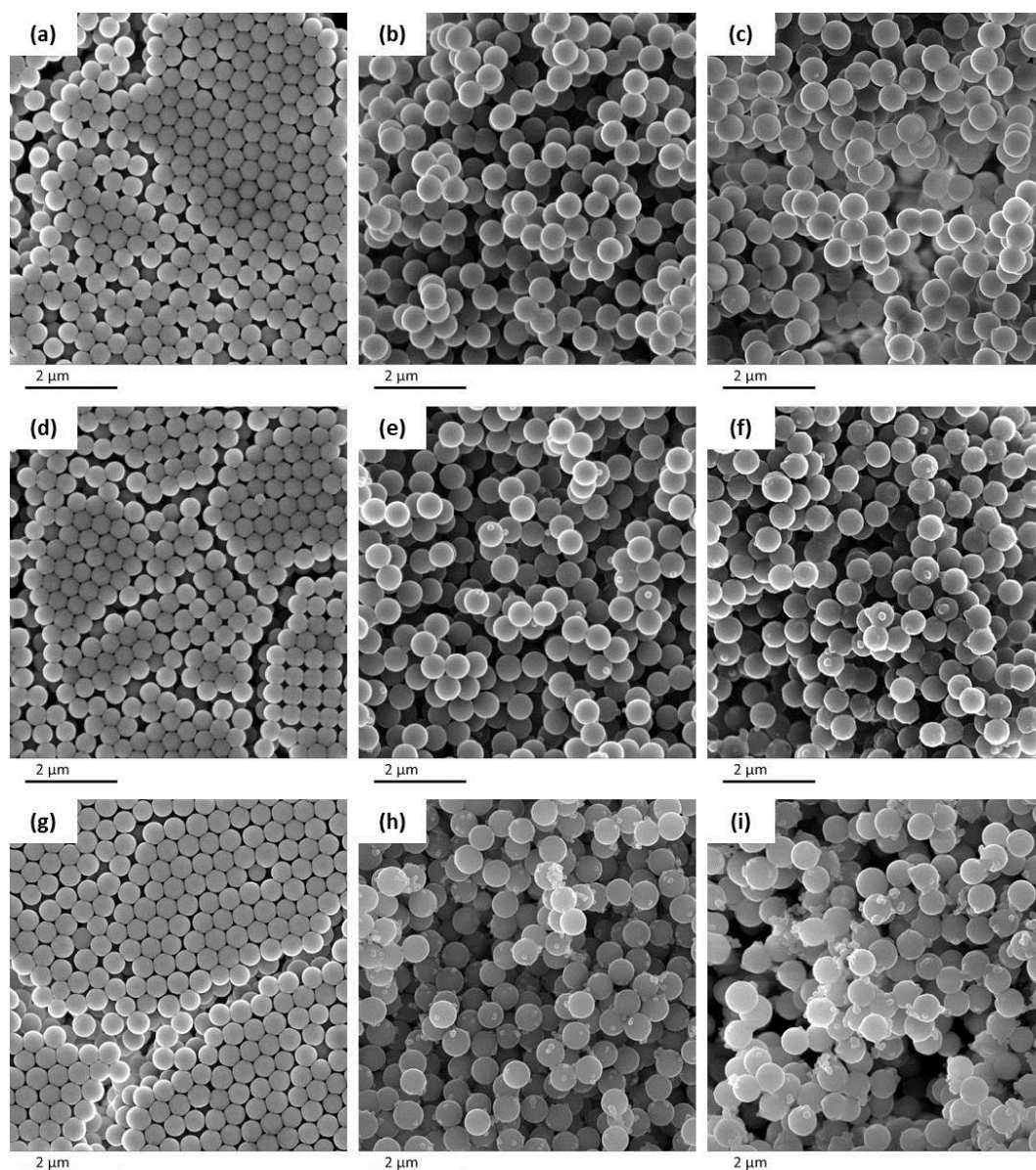


Abbildung 42 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Silica-Kerne und der Organosilicamaterialien vor und nach der pseudomorphen Transformation. ((a) Silica-Kerne, (b) vorher, (c) nachher) BTEB-basiertes Material, ((d) Silica-Kerne, (e) vorher, (f) nachher) BTEVB-basiertes Material, ((g) Silica-Kerne, (h) vorher, (i) nachher) BTEVA-basiertes Material.

Tabelle 11 Partikeldurchmesser der Silica-Kerne und der resultierenden Organosilicamaterialien vor und nach der pseudomorphen Transformation sowie die ermittelte Schalenstärke (L_{Schale}) der pseudomorph transformierten Materialien.

Material	$d_{\text{Silica-Kern}}/\text{nm}$	$d_{\text{vorher}}/\text{nm}$	$d_{\text{nachher}}/\text{nm}$	$L_{\text{Schale}}/\text{nm}$
BTEB-basiert	467	567	583	58
BTEVB-basiert	450	550	567	59
BTEVA-basiert	483	600	617	67

vorher: vor der pseudomorphen Transformation

nachher: nach der pseudomorphen Transformation

Für die Auswertung der Schalenstärke sind zwei Dinge zu beachten: Zum einen handelt es sich bei den ermittelten Partikelgrößen nur um einen ungefähren Richtwert, da die für die REM-Experimente mit Kohlenstoff bedampft wurden, um deren Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die exakte Stärke dieser Kohlenstoffschicht ist dabei nicht bekannt. Wenn allerdings davon ausgegangen wird, dass diese für alle durchgeführten REM-Experimente eine immer identische Schichtdicke aufweist, wird der auftretende Fehler bei der Berechnung der Schalenstärke dadurch eliminiert. Zum anderen kann über die REM-Aufnahmen nur eingeschränkt die Aussage getroffen werden, dass allein das Aufwachsen einer separaten Organosilicaschale zur Zunahme der Partikelgröße führt. Sowohl der Syntheseschritt (pH-Wert ca. 11.4) für das Aufbringen der jeweiligen Vorläuferverbindungen auf die Silica-Kerne als auch die durchgeführten pseudomorphen Transformationen (pH-Wert ca. 12.4) sind alkalisch katalysiert. Da Silica und Organosilica mit Si–O–Si-Bindungsbruch bzw. –Bindungsbildung, nahezu chemisch identisch auf die katalytisch wirkenden Hydroxidionen reagieren, kann davon ausgegangen werden, dass es zur Co-Kondensation von Silica aus dem Kernmaterial und Organosilica kommt. Diese Aussage wird durch die Literatur unterstützt. So beschreiben Zou *et al.*^[155] die Darstellung von mesoporösen Organosilica mit Hohlkugel- bzw. *yolk-shell*-Morphologie über einen Prozess, der das gleichzeitig stattfindende Auflösen von Silicananopartikeln und Aufwachsen eines Organosilans als Schale beinhaltet. Über ²⁹Si-CP-MAS-Festkörper-NMR konnte die Gruppe neben den erwarteten Tⁿ-Signalen auch starke Qⁿ-Signale für ihre Produkte finden. Die Qⁿ-Signale führten sie auf gelöstes rein anorganisches Silica aus den Silicananopartikeln zurück, welches wahrscheinlich durch Co-Kondensation mit hydrolysierten Organosilanoligomeren in die Schalenstruktur eingebaut wurde. Inwieweit es für die in diesem Abschnitt beschriebenen Produkte zur Co-Kondensation von reinen Silica- und Organosilica-Spezies gekommen ist, kann nicht über ²⁹Si-CP-MAS-Festkörper-NMR geklärt werden, da in den Endprodukten weiterhin Silica-Kerne vorliegen, die Qⁿ-Signale hervorrufen. Da der Anstieg der Partikeldurchmesser unabhängig von der eingesetzten Vorläuferverbindung aber relativ konstant bei 26 % (BTEB-basiert: 24.8 %, BTEVB-basiert: 26.0 %, BTEVA-basiert: 27.7 %) liegt, kann davon ausgegangen

werden, dass immer ähnliche chemische Prozesse ablaufen und einheitliche Endprodukte erhalten werden.

Ob es sich bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Materialien wirklich um Partikel bestehend aus einem Kern und einer separaten Schale handelt, kann über TEM-Aufnahmen (Abbildung 43) der Produkte nach der pseudomorphen Transformation geklärt werden. Außerdem lässt sich über die TEM-Aufnahmen ebenfalls aufzeigen, dass es sich um kugelförmige, gleichgroße Partikel handelt. Diese Partikel sind für alle untersuchten Materialien aus unterschiedlich großen Kernen aber relativ gleich starken Schalen aufgebaut. So kann von einer erfolgreichen Darstellung einer Kern-Schale-Morphologie für alle Vorläuferverbindungen gesprochen werden. Da für die Synthese der Kern-Schale-Partikel einheitlich große Silica-Kerne (Tabelle 11) eingesetzt aber in den TEM-Aufnahmen stark unterschiedliche große Kerne identifiziert wurden, kann von einem synthesebedingten Abbau dieser ausgegangen werden. Der teilweise Abbau der Silica-Kerne ist auf die genutzten solvothermalen Syntheseschritte (Ummantelung der Silica-Kerne mit der jeweiligen Vorläuferverbindung: 90 °C/24 h/pH-Wert 11.4, pseudomorphe Transformation: 100 °C/24 h/pH-Wert 12.4) zurückzuführen. So berichteten Haffer *et al.*^[82] für ein BTEB-basiertes Kern-Schale-Material gleichfalls vom Abbau der Silica-Kerne bei erhöhter Synthesetemperatur, wobei sie feststellten, dass die Stärke des Abbaus mit steigender Temperatur zunimmt, wohingegen die Schalenstärke und die gesamte Partikelgröße nahezu konstant bleiben. Die Feststellung, dass die eingesetzten unporösen Silica-Kerne nicht vollständig stabil gegenüber der alkalisch katalysierten Syntheseroute sind, unterstützt die Annahme, dass es zur oben bereits erwähnten Co-Kondensation von Silica- und Organosilica-Spezies und damit zu Mischschalen kommt.

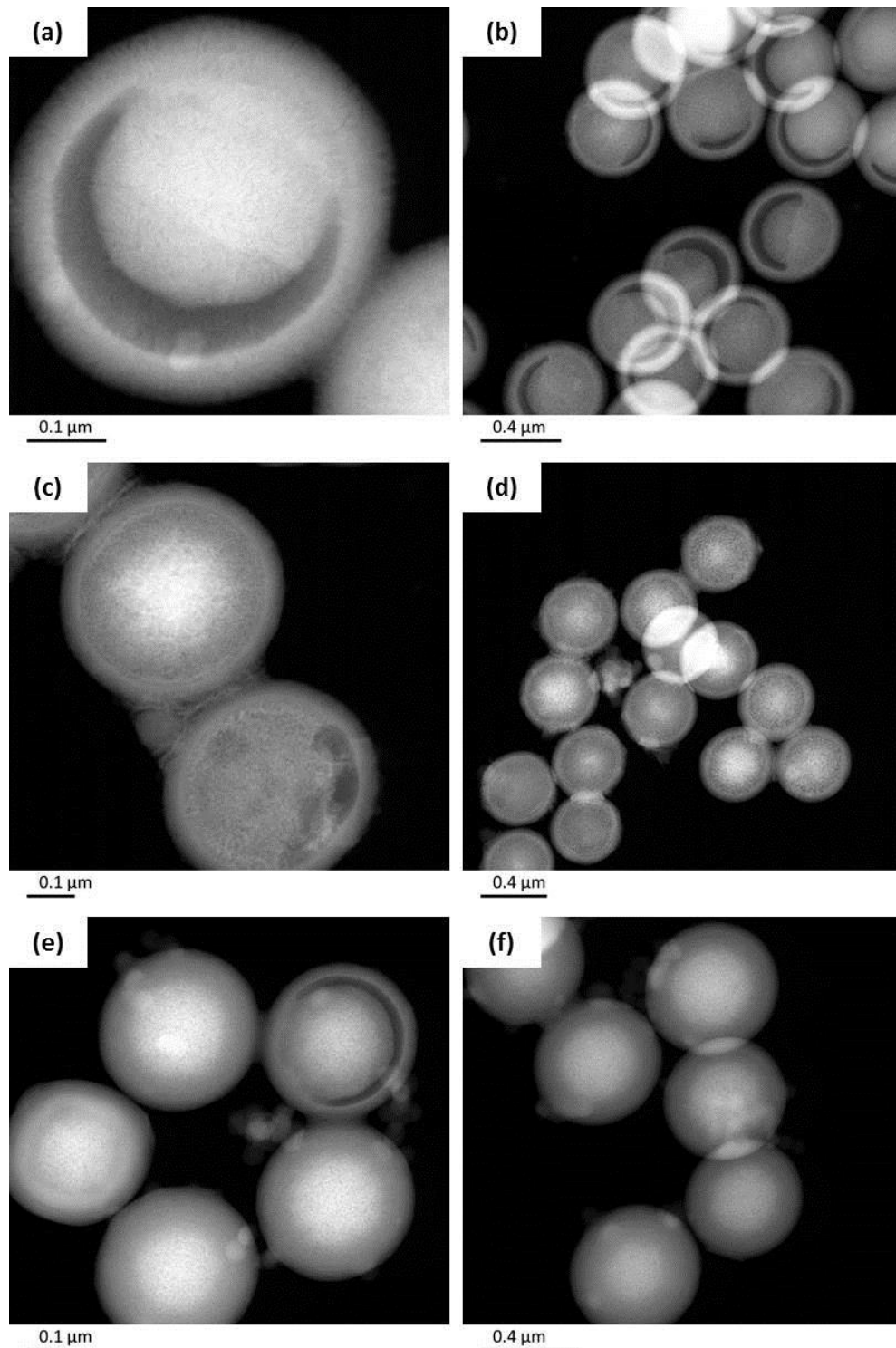


Abbildung 43 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilica-materialien nach der pseudomorphen Transformation. ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material.

Die aus den TEM-Aufnahmen ermittelte Schalenstärke aller drei unterschiedlicher Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie liegt in derselben Größenordnung und weist, unabhängig von der eingesetzten Vorläuferverbindung, durchschnittliche Werte zwischen 40 und 60 nm auf,

was in guter Übereinstimmung mit den aus REM-Experimenten ermittelten Daten steht (siehe Tabelle 11).

Stickstoff-Physisorptionsanalyse

Über Stickstoff-Physisorptionsanalysen sollte untersucht werden, ob die Materialien mit Kern-Schale-Morphologie Porosität aufweisen und von welcher Art (Mikro- und/oder Mesoporosität) diese ist. Darüber hinaus wurde geprüft, inwieweit sich die auftretende Porosität der Produkte vor und nach dem Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation unterscheidet, und ob damit tatsächlich von einer Transformation ohne Veränderung der Morphologie der Materialien gesprochen werden kann. Da Haffer *et al.*^[82] für die von ihnen beschriebenen BTEB-basierten Kern-Schale-Materialien, die bei erhöhten Temperaturen hergestellt wurden, von Gas-Physisorptionseigenschaften berichteten, die sie auf das Vorliegen einer Kavität zwischen Kern und Schale in Verbindung mit der Porosität der Schale zurückführten, wurden die Materialien mit Kern-Schale-Morphologie aus dieser Arbeit ebenfalls unter diesem Gesichtspunkt betrachtet.

Abbildung 44 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen sowie die dazugehörigen Porengrößenverteilungen der einzelnen Produkte mit Kern-Schale-Morphologie nach dem ersten Syntheseschritt (Ummantelung der Silica-Kerne mit dem jeweiligen Organosilan) bzw. dem zweiten Syntheseschritt (pseudomorphe Transformation der Materialien). Die jeweils aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen ermittelten spezifischen Oberflächen (BET-Methode) sowie die dazugehörigen Porengrößen der einzelnen Kern-Schale-Produkte aus dem ersten bzw. zweiten Syntheseschritt sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Bei den angegebenen Porendurchmessern handelt es sich um den jeweiligen Maximalwert der Porengrößenverteilung.

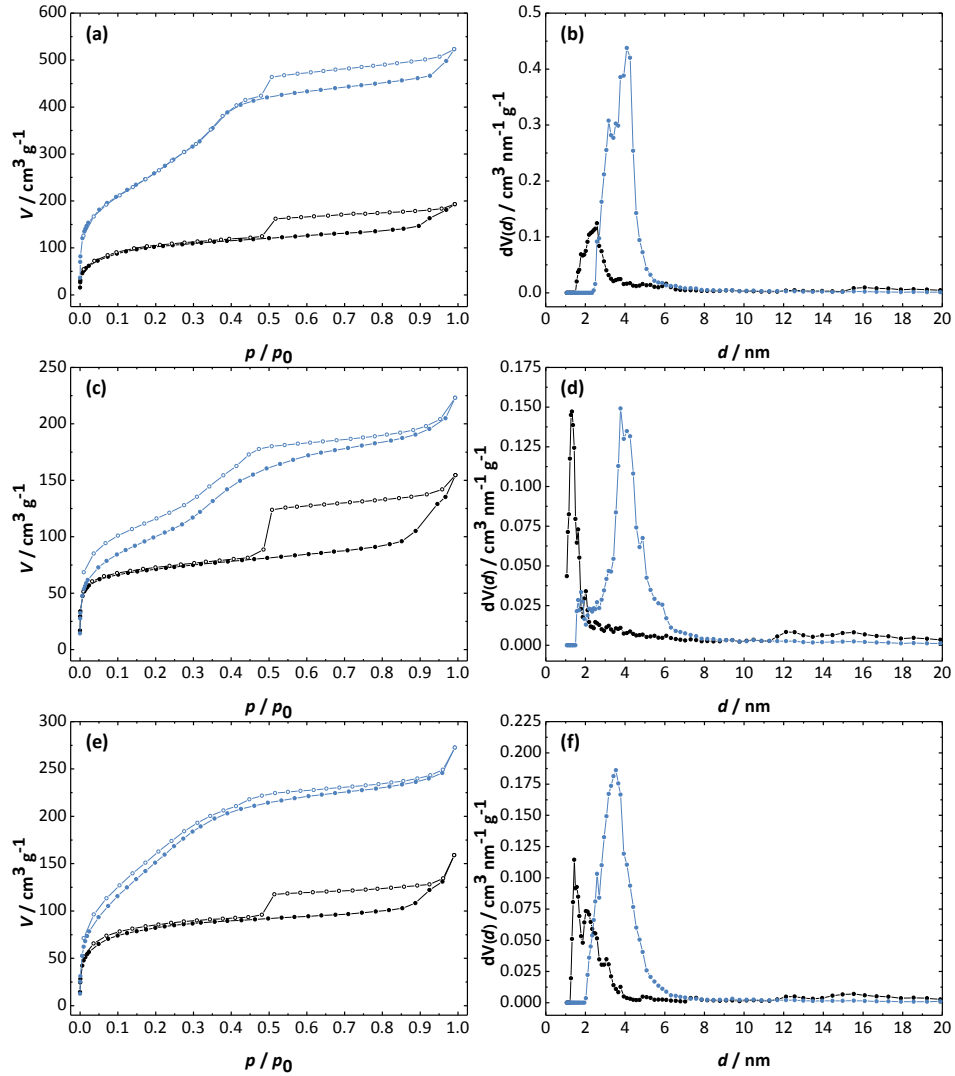


Abbildung 44 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie (NLDFT-Kernel: N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Stickstoff-Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen nach dem jeweiligen ersten Syntheseschritt (schwarz) und nach dem jeweiligen zweiten Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation (blau).

Die Isothermen der verschiedenen Produkte nach dem ersten Syntheseschritt, der Ummantelung der Silica-Kerne mit der jeweiligen Vorläuferverbindung in Anwesenheit des Amphiphils CTAB, zeigen alle einen Verlauf des Typs I, was für mikroporöse Materialien typisch ist. Darüber hinaus weisen die Isothermen alle eine starke Hysterese mit einem signifikanten Abfall bei einem Relativdruck von ca. 0.45 auf, welche den von Haffer *et al.*^[82] beschriebenen Hysteresen entsprechen. Die Gruppe wies darauf hin, dass

Tabelle 12 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie für die Produkte nach dem ersten bzw. zweiten Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation.

Material	Syntheseschritt	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
BTEB-basiert	(1)	381 (0.023-0.17) ^a	2.6
	(2)	1019	4.1
BTEVB-basiert	(1)	268 (0.007-0.08) ^a	< 2 ^b
	(2)	364	3.8
BTEVA-basiert	(1)	305 (0.014-0.12) ^a	< 2 ^b
	(2)	614	3.5

a: p/p_0 -Bereich für die nicht-klassische Bestimmung der BET-Oberfläche

b: exakte Porengrößenbestimmung von Mikroporen mit Stickstoff nicht möglich

Hysteresen mit einem solchen Aussehen auftreten, wenn im Material Porennetzwerke vorliegen, in denen der Zugang zu großen Poren durch kleinere Poren beschränkt ist.^[82] Die kleineren Poren werden auch Flaschenhalsporen genannt. Ein solches Porensystem ist für die hier beschriebenen Materialien durch die zwischen dem Kern und der Schale auftretenden Kavität (siehe Abbildung 43) und die in der Schale vorliegenden Mikro-/Mesoporen gegeben. Bei einem Material mit einem solchen Porensystem kann die Desorption des Adsorbats auf zwei unterschiedlichen Wegen stattfinden. Hierbei unterscheiden sich die beiden Mechanismen von einer klassischen druckabhängigen Verdampfung des Adsorbats aus einheitlich großen Poren und werden als Kavitation bzw. *pore blocking* bezeichnet. Über welchen der beiden Mechanismen die Entleerung des vorliegenden Porensystems stattfindet, hängt dabei vom Porendurchmesser der kleinen Poren (Flaschenhalsporen) ab. Liegt dieser Porendurchmesser oberhalb eines kritischen Porendurchmessers (ca. 5 nm für die Verwendung von Stickstoff bei 77.4 K),^{[82][222]} wird die eigentliche Pore bei dem Relativdruck entleert, bei dem das vorliegende Adsorbat in den kleineren Zugangsporen verdampft. Normalerweise würde die große Pore schon bei

höheren Relativdrücken geleert, was aber durch das vorliegende Adsorbat in den kleinen Zugangsporen verhindert wird, daher auch der Name *pore blocking*. Unterhalb des kritischen Porendurchmessers läuft die Entleerung eines wie oben beschriebenen Porensystems über einen Kavitationsmechanismus ab. Hierbei kommt es zur spontanen Ausbildung von Gasblasen im flüssig vorliegenden Adsorbat in der Pore, die in der Lage sind, das Porensystem durch Diffusion durch die kleineren Zugangsporen zu verlassen. Das geschieht, ohne dass die kleinere Zugangspore sich leert. Bei welchem Relativdruck dies stattfindet, hängt anders als beim *pore blocking* beim Auftreten von Kavitation nur von den Eigenschaften des eingesetzten Adsorptivs ab.^{[199][222]} Dies kann zur Unterscheidung genutzt werden, welcher der beiden Porenentleerungsmechanismen vorliegt. Beim *pore blocking* wird bei der Ermittlung der Porengrößen aus dem Adsorptionsast die tatsächliche Porengrößenverteilung erhalten, während sich aus dem Desorptionsast die Größe der Zugangsporen ergibt. Dagegen ist beim Auftreten von Kavitation die Auswertung der Porengröße nur über den Adsorptionsast möglich. Aus dem Desorptionsast kann bei vorliegender Kavitation keine Porengröße ermittelt werden, da hier ein Adsorptivspezifisches Artefakt in der Porengrößenverteilung auftritt, das immer die gleiche Lage hat (Stickstoff $p/p_0 \approx 0.47-0.49$, $d_{\text{Artefakt}} \approx 5.5 \text{ nm}$).^{[199][222]} Wird also dieses Artefakt durch den Vergleich der Porengrößenverteilungen aus dem Adsorptions- und Desorptionsast identifiziert, kann davon ausgegangen werden, dass die vorliegende Hysterese durch Kavitation hervorgerufen wird. Abbildung 45 zeigt den Vergleich für die drei verschiedenen Produkte aus dem ersten Syntheseschritt, der Ummantelung der Silica-Kerne. Es zeigt sich, dass für alle drei Materialien in der Porengrößenverteilung aus dem Desorptionsast das Artefakt auftritt während es in der Porengrößenverteilung aus dem Adsorptionsast nicht zu beobachten ist. Aus diesem Grund können die Hysteresen auf Kavitation zurückgeführt werden. Da nicht die CTAB-typischen Porengrößen von ca. 3-4 nm erreicht wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das im ersten Syntheseschritt eingesetzte CTAB scheinbar nicht als strukturdirigierendes Agens gewirkt hat. Die Ursache hierfür könnte der im ersten Syntheseschritt genutzte, für die Darstellung von PMO-Materialien aus BTEB, BTEVB oder BTEVA nicht

optimale, pH-Wert von 11.4 sein. In der Literatur werden für die Synthese von PMO-Materialien aus diesen Vorläuferverbindungen pH-Werte von über 13 genutzt.^{[45][65][66][67][68][84]}

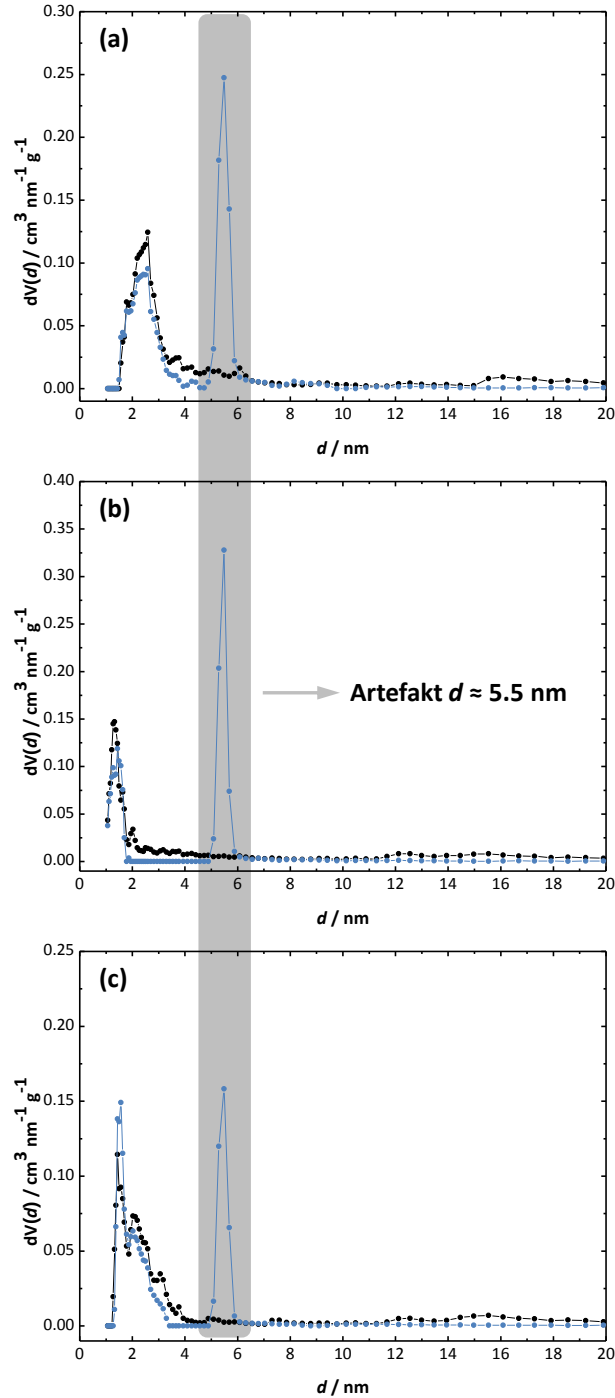


Abbildung 45 Vergleich der ermittelten Porengrößenverteilungen aus dem Adsorptions- (schwarz) bzw. Desorptionsast (blau) für die unterschiedlichen Organosilicamaterialien aus dem ersten Syntheseschritt (NLDFT-Kernel: N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast und N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Desorptionsast). (a) BTEB-basiertes Material, (b) BTEVB-basiertes Material, (c) BTEVA-basiertes Material. Der grau hinterlegte Bereich markiert die Lage des Artefaktes.

Durch die pseudomorphe Transformation der Produkte aus dem ersten Syntheseschritt konnten, unabhängig von der zum Aufbau der Schale eingesetzten Vorläuferverbindung, Isothermen des Typs IVa erhalten werden, die unterschiedlich geartete Hysteresen aufweisen. Somit können alle drei Produkte als mesoporöse Materialien klassifiziert werden. Hierbei zeigt sich, dass es trotzdem Unterschiede zwischen den drei Kern-Schale-Materialien gibt. So weichen die erhalten spezifischen Oberflächen der einzelnen Materialien sehr stark voneinander ab und sinken vom BTEB-basierten- ($1019 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) über das BTEVA-basierte- ($614 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) hin zum BTEVB-basierten Material ($364 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Im Gegensatz dazu liegen die ermittelten Porengrößen relativ konstant bei Werten zwischen ca. 2 und 6 nm mit einer maximalen Porengröße um die 3.5-4.1 nm (siehe Abbildung 44 und Tabelle 12). Die relativ schmalen Porengrößenverteilungen mit konstantem Maximum sprechen dafür, dass das CTAB als struktur-dirigierendes Agens gewirkt hat, da ca. 4 nm einen für CTAB-Mizellen typischen Wert darstellen. Dennoch stellt sich die Frage warum, die drei verschiedenen Materialien dann nicht auch eine ähnliche spezifische Oberfläche aufweisen. Als Ursache hierfür kommen zwei Punkte in Frage: Zum einen könnte die Interaktion zwischen dem jeweiligen Material und der ethanolhaltigen wässrigen alkalischen Amphiphil-Lösung (pH-Wert 12.4) aufgrund der verschiedenen organischen Brückenmotive unterschiedlich sein, da diese das Material in seiner Hydrophobie bzw. Hydrophilie beeinflussen.^{[219][225]} So wäre es denkbar, dass eine hydrophobere Brückenfunktion dazu führt, dass die CTAB-Mizellen nicht die gesamte Schale der Kern-Schale-Materialien durchdringen können, wodurch weniger Poren im Material entstehen. Zum anderen könnte es auch sein, dass über die salzsaure, ethanolische Extraktion der Materialien das CTAB nicht restlos entfernt werden konnte. Dies konnte qualitativ über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR sowie simultane Thermoanalyse nachgewiesen werden (siehe hierzu die Unterkapitel zu den Festkörper-NMR-Untersuchungen sowie den simultanen Thermoanalysen). Als Indiz dafür, dass noch Amphiphil im Material enthalten ist, kann auch der nicht-deckungsgleiche Verlauf des Adsorptions- und Desorptionsastes der Isothermen der BTEVB- und BTEVA-basierten Materialien angesehen werden. Dieser unterschiedliche Verlauf

führt zu interessanten Hysteresen für diese Materialien (Abbildung 44 (c) und (e) blaue Isothermen). Die Hysterese des BTEB-basierten Produktes nach der pseudomorphen Transformation hingegen kann wiederum auf Kavitation zurückgeführt werden, da sie in Aussehen und Lage der Hysterese des BTEB-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 gleicht. Abschließend steht noch die Frage im Raum, ob nur die Schale oder möglicherweise auch der Kern der Kern-Schale-Materialien durch die pseudomorphe Transformation porös wird. So weist das BTEB-basierte Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von $1019 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ fast $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mehr Oberfläche auf als die von Haffer *et al.*^[82] (ca. $400\text{-}850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) beschriebenen ebenfalls auf BTEB basierenden Materialien. Dies kann als Indiz dafür angesehen werden, dass der Silica-Kern auch eine gewisse Porosität aufweisen muss.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit röntgenographischen Experimenten sollte geklärt werden, ob es sich bei den Materialien mit Kern-Schale-Morphologie um PMOs handelt und inwieweit eine geordnete Struktur der bis-silyloxyorganischen Brückeneinheiten in der Schale vorliegt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme in den Winkelbereichen von $0\text{-}10^\circ$ und $10\text{-}50^\circ$ 2θ sind für die jeweiligen Kern-Schale-Materialien nach dem ersten sowie zweiten Syntheseschritt in Abbildung 46 gezeigt.

Die Produkte nach dem ersten Syntheseschritt, der CTAB-unterstützten Ummantelung der Silica-Kerne mit BTEB, BTEVB oder BTEVA in Anlehnung an die Literatursynthese nach Haffer *et al.*,^[82] sind alle röntgenamorph und zeigen weder im Kleinwinkelbereich ($0\text{-}10^\circ$) Reflexe, die auf eine Mesoporenordnung hindeuten, noch Reflexlagen im Weitwinkelbereich ($10\text{-}50^\circ$), die eine *crystal-like*-Orientierung der eingesetzten Organosilane in den Porenwänden anzeigen. Dass die Materialien aus dem ersten Syntheseschritt daher nicht als PMOs klassifiziert werden können, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der verwendete pH-Wert von 11.4 zu niedrig ist. Wie im Unterkapitel - Untersuchungen mit Stickstoff-Physisorptionsanalyse - bereits angeführt, werden weitaus höhere pH-Werte^{[45][65][66][67][68][84]} be-

nötigt, um aus den Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB oder BTEVA PMO-Materialien herzustellen.

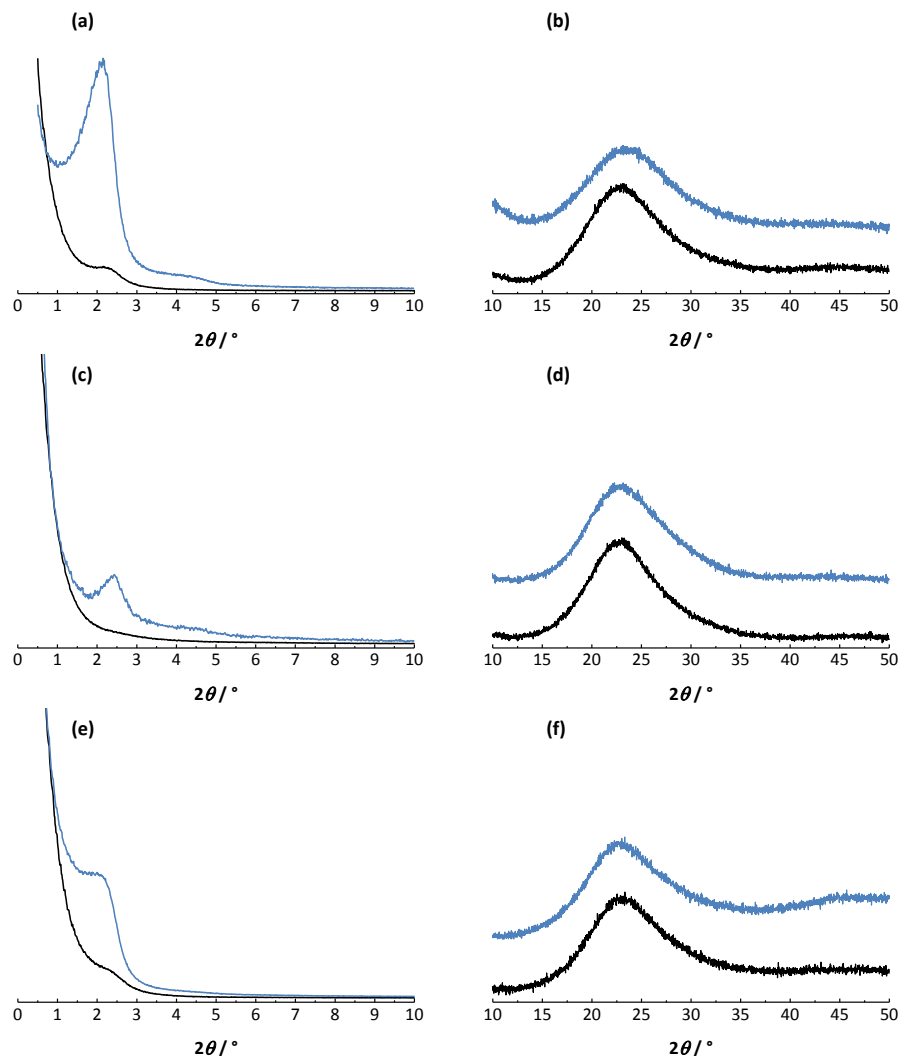


Abbildung 46 Röntgenpulverdiffraktogramme (links: Kleinwinkelbereich 0-10° 2θ , rechts: Weitwinkelbereich 10-50° 2θ) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie. ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Röntgenpulverdiffraktogramme (schwarz) nach dem jeweils ersten Syntheseschritt und (blau) nach dem jeweils zweiten Syntheseschritt.

Dass in den Diffraktogrammen der Produkte aus dem ersten Syntheseschritt keine typischen Reflexlagen für eine *crystal-like*-Orientierung der jeweiligen organischen Brückenfunktion^{[45][65][66][67]} gefunden wurden, hat wahrscheinlich zur Ursache, dass $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine aus den Silica-Kernen durch Co-Kondensation mit BTEB, BTEVB oder BTEVA in die Schalenstruktur integriert wurden. Die unterschiedlichen räumlichen Dimensionen der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - bzw.

[O₃Si–R–SiO₃]^{6–}-Bausteine (R: Benzol-, Divinylbenzol- oder Divinylanilin-Bücke) könnten dafür verantwortlich sein, dass es zu keiner periodischen Anordnung kommt. Ein über ²⁹Si-CP-MAS-Festkörper-NMR geführter Beweis, dass reine Silica-Spezies in der Schale vorliegen, ist für die Kern-Schale-Materialien nicht möglich, da die vorhandenen Silica-Kerne ebenso wie [SiO₄]^{4–}-Bausteine zu Qⁿ-Signalen führen. Siehe hierzu auch das Unterkapitel - Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen -. Vermutlich kann aber davon ausgegangen werden, dass diese Co-Kondensationsreaktion stattfindet. So berichteten, wie bereits im Unterkapitel – Elektronenmikroskopische Untersuchungen - der Kern-Schale-Materialien angeführt, Zou *et al.*^[155] von der Darstellung von Organosilicamaterialien mit Hohlkugel- bzw. *yolk-shell*-Morphologie über einen Prozess, der das gleichzeitig stattfindende Auflösen von Silicananopartikeln und Aufwachsen eines Organosilans als Schale beinhaltet. Die Gruppe beschrieb das Auftreten von Qⁿ-Signalen im ²⁹Si-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von Ethan-verbrückten, mesoporösen Organosilica mit Hohlkugel-Morphologie, die sie auf reine Silica-Spezies aus dem genutzten Kernmaterial zurückführten. Dies zeigt, dass eine Co-Kondensation der beiden (Organo)silica-Spezies wahrscheinlich ist. Darüber hinaus weisen sphärische Silicapartikel, die über eine modifizierte Stöber-Methode (Zugabe eines Amphiphils (CTAB) zur Stöber-Lösung) hergestellt wurden, eine syntheses temperaturabhängige Stabilität gegenüber Wasser auf.^[226] So beschreiben Teng *et al.*,^[226] dass die erfolgreiche Darstellung von mesoporösen Silica mit Hohlkugel-Morphologie von der Temperatur während des modifizierten Stöber-Prozesses abhängt: Bis zu einer Synthesetemperatur von 45 °C erhielten sie Hohlkugeln, bei höher gewählten Temperaturen konnten sie keine Materialien mit Hohlkugel-Morphologie mehr erhalten. Sie spekulierten, dass sich aufgrund der langsamen Hydrolyse von TEOS in der Stöber-Lösung bei niedrigen Temperaturen und hohen Ethanol/Wasser-Verhältnissen ein Gradient zunehmender chemischer Stabilität ausbildet, der von innen nach außen verläuft. So könnten die Silica-CTAB-Bausteine im Inneren der Partikel durch Wasser leichter gelöst und nach außen transportiert werden. Ein ähnliches Reaktionssystem liegt für die Kern-Schale-Produkte aus dieser Arbeit nach dem ersten Syntheseschritt vor. Hier wurden Silica-Kerne bei Raumtempe-

ratur synthetisiert und 100 mL dieser Suspension mit 200 mL Wasser verdünnt sowie mit 30 mL einer CTAB-haltigen Lösung (Wasser:Ethanol 2:1 (V/V)) versetzt. Nach Zugabe des jeweiligen Organosilans wurde dieses Gemisch dann einem Raumtemperatur- und einem Solvothermal-Syntheseschritt unterzogen (siehe Abbildung 41 (1)). Somit kann davon ausgegangen werden, dass es spätestens während der Solvothermal-Behandlung (90 °C) zu einem partiellen Abbau der Silica-Kerne kommt und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine mit in die Schale der Kern-Schale-Materialien integriert werden. Dies kann wiederum dazu führen, dass eine *crystal-like*-Anordnung unterbunden wird. Nach dem zweiten Syntheseschritt, der pseudomorphen Transformation der Kern-Schale-Materialien, können für alle drei Produkte Reflexlagen im Bereich von $0\text{--}10^\circ\ 2\theta$ identifiziert werden, die auf eine Ordnung der vorliegenden Mesoporen hindeuten. Das BTEB-basierte Material weist demnach eine Porenordnung auf die einem 2D-hexagonalen Porensystem ähnelt (Abbildung 46 (a) blaues Diffraktogramm). Die Porenordnung der BTEVB- bzw. BTEVA-basierten Materialien kann dagegen als *worm-like*-Porenordnung beschrieben werden (Abbildung 46 (c) und (e) blaue Diffraktogramme). Dass in den BTEVB- und BTEVA-basierten Produkten keine „perfekte“ Porenordnung vorliegt, könnte am für die pseudomorphe Transformation genutzten pH-Wert (12.4) liegen. So werden in der Literatur, wie schon in Abschnitt 4.2.3 aufgezeigt, pH-Werte von weit über 13 verwendet, um hochgeordnete PMO-Pulver aus BTEVB^{[65][66][84]} bzw. BTEVA^{[67][68]} herzustellen. Diese hohen pH-Werte können bei einer pseudomorphen Transformation aber nicht zur Anwendung kommen, da es hierbei zur Veränderung der vorher eingestellten Morphologie kommen würde (Eigene Erfahrungswerte aus der praktischen Arbeit). Dass dabei im Vergleich zu den Materialien mit Kugel-Morphologie (Abschnitt 4.2.3) aus allen drei Vorläuferverbindungen Kern-Schale-Produkte mit einer gewissen Porenordnung erhalten werden konnten, kann eventuell durch die Integration von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteinen in die Schalenstruktur erklärt werden. In der Literatur wird für den Aufbau hochgeordneter Silicaphasen, wie z. B. MCM-41, über die Verwendung von Ammoniumhydroxid als Base und daraus resultierend von pH-Werten unterhalb von 12 berichtet.^[227] So könnte die

vermutlich ablaufende Co-Kondensation dazu führen, dass schon niedrigere pH-Werte zu einer gewissen Porenordnung führen.

Reflexlagen, die kristallähnliche Porenwände anzeigen, konnten auch für die Produkte nach der pseudomorphen Transformation nicht gefunden werden. Das Fehlen dieser Reflexe und damit verbunden das Nicht-Vorhandensein einer *crystal-like*-Anordnung für die Produkte mit Kern-Schale-Morphologie kann auf die oben bereits aufgeführte Co-Kondensation von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteinen aus den Kernen mit dem jeweiligen $[\text{O}_3\text{Si}-\text{R}-\text{SiO}_3]^{6-}$ -Baustein (R: Benzol-, Divinylbenzol- oder Divinylnilin-Brücke) aus den Organosilicamaterialien zurückgeführt werden. Abschließend sind die einzelnen Materialeigenschaften der Produkte aus dem ersten (Ummantelung der Silica-Kerne mit BTEB, BTEVB oder BTEVA) und zweiten Syntheseschritt (pseudomorphe Transformation), welche über die Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt wurden, in Tabelle 13 dargestellt. Darüber hinaus ist in Tabelle 14 ein Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation der Kern-Schale-Partikel mit pH-Werten aus der Literatur für PMO-Pulver aus den entsprechenden Vorläuferverbindungen gezeigt.

Tabelle 13 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie für die Produkte nach dem jeweils ersten bzw. zweiten Syntheseschritt (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Syntheseschritt	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
BTEB-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)
BTEVB-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)
BTEVA-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)

(+): positiv
(-): negativ

Tabelle 14 Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation der verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie in dieser Arbeit mit pH-Werten aus der Literatur für die Synthese von PMO-Pulvern aus BTEB, BTEVB bzw. BTEVA.

Material	pH-Wert aus dieser Arbeit	pH-Wert aus der Literatur	Literatur
BTEB-basiert	12.4	13.2	[219]
BTEVB-basiert	12.4	13.7-14	[65][66][84]
BTEVA-basiert	12.4	12.2-13.5	[67][68][219]

Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen

Wie zuvor für die Materialien mit Kugel-Morphologie sollte zum einen über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Produkte mit Kern-Schale-Morphologie nach der pseudomorphen Transformation untersucht werden, inwieweit die bis-silyloxyorganischen Brückenfunktionen der einzelnen Materialien intakt sind. Zum anderen wurde über ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie abgeschätzt, ob die organischen Funktionen integraler Bestandteil der Hybridmaterialien sind. Hierbei ist anzumerken, dass dies nur eingeschränkt möglich ist, da die Q^n -Signale, welche einen möglichen Si-C-Bindungsbruch anzeigen, in den hier vorliegenden Materialien auch durch die in den Materialien integrierten Silica-Kerne hervorgerufen werden. Abbildung 47 zeigt die ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der einzelnen Produkte mit Kern-Schale-Morphologie nach der vollständigen Syntheseprozedur.

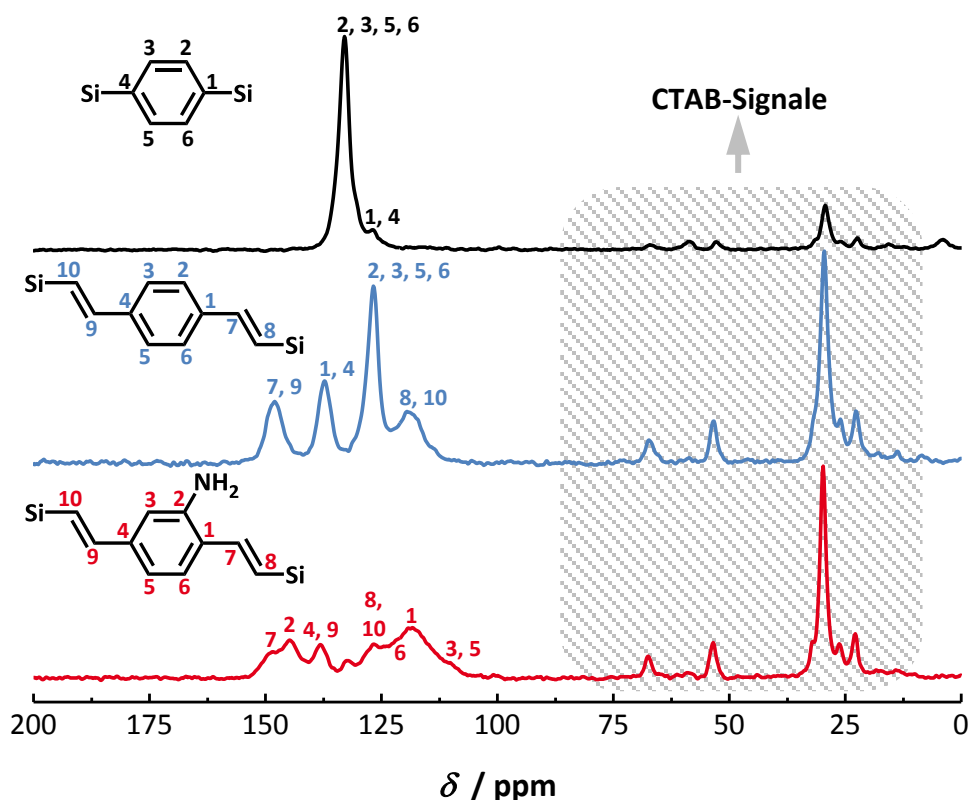


Abbildung 47 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot). Der grau hinterlegte Bereich markiert die Lage der durch CTAB verursachten Signale.

In den ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren lassen sich im Bereich von ca. 160 bis 100 ppm chemische Verschiebungen identifizieren, die sich den verschiedenen Kohlenstoffatomen der jeweiligen organischen Brücke zuordnen lassen (siehe Tabelle 15). Die einzelnen chemischen Verschiebungen stimmen hierbei sehr gut mit denen der Produkte mit Kugel-Morphologie (siehe Abschnitt 4.2.4), die aus den gleichen Vorläuferverbindungen aufgebaut sind, und auch mit denen der reinen Vorläuferverbindungen (siehe Abschnitt 4.1.2) überein. Darüber hinaus wird eine gute Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur gefunden (Benzol-verbrücktes Material,^[45] Divinylbenzol-verbrücktes Material^{[65][84]} und Divinylanilin-verbrücktes Material^{[68][219]}). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die organischen Brückenfunktionen der einzelnen Kern-Schale-Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur intakt sind.

Tabelle 15 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der zugehörigen Strukturelemente für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur.

Material	δ/ppm	Strukturelement
Benzol-verbrückt	133	C2, C3, C5 C6
	127	C1, C4
Divinylbenzol-verbrückt	148	C7, C9
	137	C1, C4
	127	C2, C3, C5, C6
	119	C8, C10
Divinylnilin-verbrückt	148	C7
	145	C2
	138	C4, C9
	127	C8, C10
	122	C6
	118	C1
	111	C3, C5

In den ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren lassen sich auch Signale bei < 75 ppm für das eingesetzte Amphiphil CTAB finden ($\delta = 67, 53, 30, 26$ und 23 ppm), was auf eine unvollständige Entfernung während der eingesetzten Lösungsmittlextraktion schließen lässt. Dass es sich dabei tatsächlich um Signale des Amphiphils CTAB handelt, zeigt der Vergleich mit der Literatur.^[228] Welche möglichen Ursachen diesem Tatbestand zugrunde liegen wird im folgenden Abschnitt - Simultane Thermoanalyse - diskutiert.

Über ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen (Abbildung 48) sollte überprüft werden, ob die organischen Brückenfunktionen integrale Bestandteile der Materialien mit Kern-Schale-Morphologie sind.

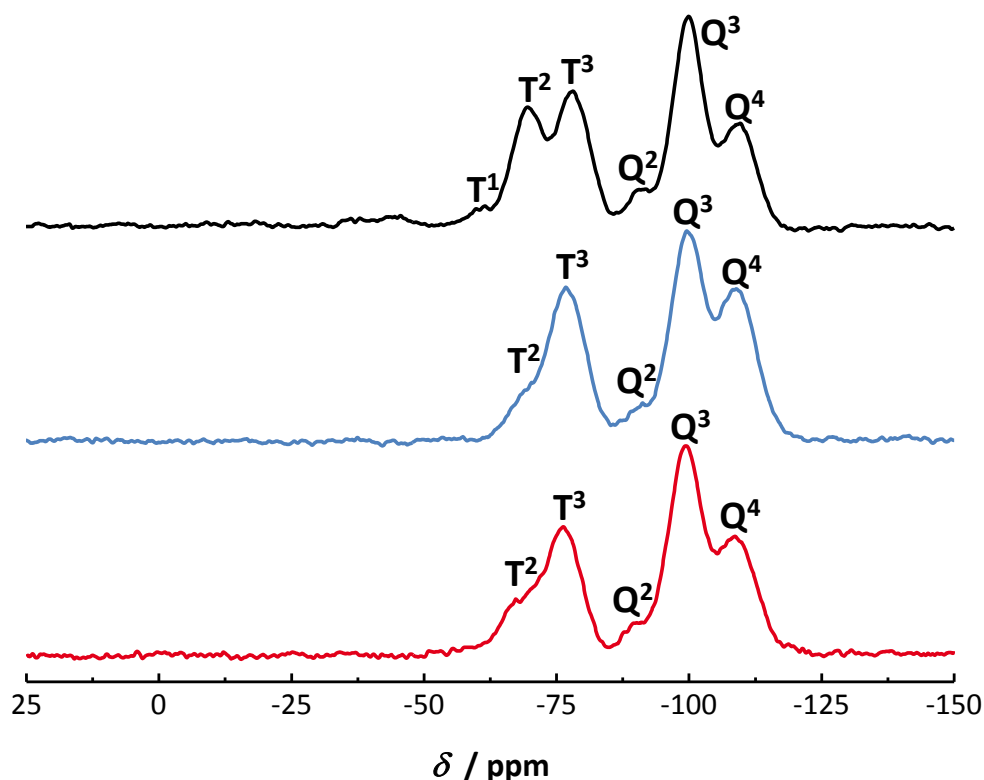


Abbildung 48 ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot).

Für die drei verschiedenen mesoporösen Kern-Schale-Produkte konnten T^2 - und T^3 -Signale bei etwa 75 ppm detektiert werden, die durch die Strukturelemente $\text{C-Si}-(\text{OSi})_2(\text{OH})$ (T^2) und $\text{C-Si}-(\text{OSi})_3$ (T^3) hervorgerufen werden und auf einen hohen Kondensationsgrad hinweisen. Die für alle Materialien vorhanden starken Q^n -Signale sind auf die in den Kern-Schale-Partikeln befindlichen Silica-Kerne zurückzuführen. Dadurch kann allerdings über die ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie keine Aussage über einen möglichen Si-C-Bindungsbruch getroffen werden. Damit verbunden kann auch nicht gesagt werden, inwieweit die intakten organischen Brücken integrale Bestandteile des möglichen Organosilicanezwerks sind. Die einzelnen chemischen Verschiebungen für die ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen der Kern-Schale-Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur sind in der Tabelle 16 zusammengefasst wiedergegeben.

Tabelle 16 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur.

Material	BTEB-basiert	BTEVB-basiert	BTEVA-basiert
Signal			
T ¹ /ppm	-62	---	---
T ² /ppm	-69	-70	-67
T ³ /ppm	-78	-77	-76
Q ² /ppm	-92	-91	-90
Q ³ /ppm	-100	-100	-99
Q ⁴ /ppm	-110	-109	-109

Simultane Thermoanalyse

Die simultane Thermoanalyse der mesoporösen Kern-Schale-Produkte mit monofunktioneller Schale sollte Rückschlüsse auf deren thermische Stabilität und die Zusammensetzung der Materialien ermöglichen. Darüber hinaus sollten Auskünfte über die Menge des Amphiphils CTAB, welches bereits anhand von ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen identifiziert wurde, gewonnen werden. Abbildung 49 zeigt die simultanen Thermoanalysen der Produkte mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur sowie vom Amphiphil CTAB (graue Kurven).

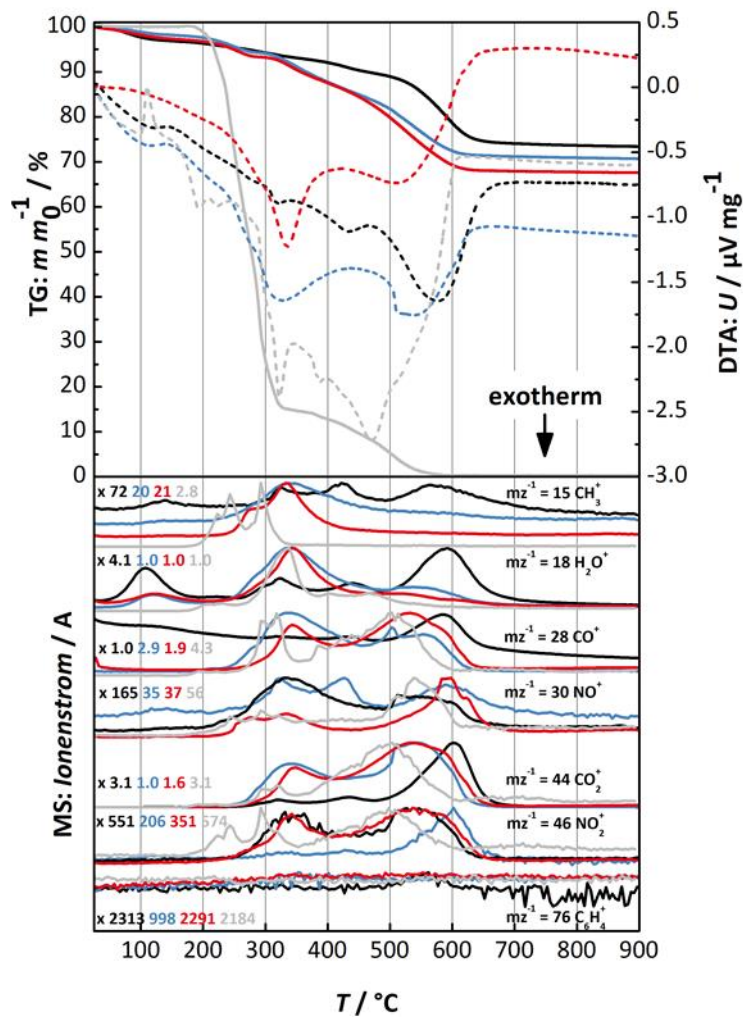


Abbildung 49 Simultane Thermoanalysen (Massenverlust: kompakte Kurve, Differenz-Thermoanalyse: gestrichelte Kurve) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot), CTAB (grau). Die Messungen wurden in einer O₂/Ar-Atmosphäre (20/80 (V/V)) mit einer Heizrate von 5 Kmin⁻¹ durchgeführt.

Die Kern-Schale-Materialien weisen eine vergleichbare thermische Stabilität auf wie die äquivalenten Produkte mit Kugel-Morphologie (BTEB-basiertes Material ca. 400 °C, BTEVB-basiertes- und BTEVA-basiertes Material ca. 300 °C), (siehe Abschnitt 4.2.5). Dies war zu erwarten, da es sich jeweils um die gleichen organischen Brückenfunktionen (Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylanilin-Brücke) handelt, die bei diesen Temperaturen beginnen, sich thermisch zu zersetzen.

Für die Ermittlung des Massenanteils der jeweiligen organischen Brücken wurden Temperaturintervalle von 400-900 °C für das BTEB-basierte Produkt und von 300-900 °C für die BTEVB- bzw. BTEVA-basierten Produkte gewählt. Hierbei wurde die Ermittlung der Massenanteile der organischen Brücken-

funktionen, wie bereits in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, durchgeführt. Nicht zum eigentlichen Hybridmaterial gehörende Substanzen wie anhaftende Feuchte oder Rest-Amphiphil (CTAB) wurden nicht in der Berechnung berücksichtigt, indem als Startmasse die Masse zu Beginn der jeweiligen Zersetzung (T_S) gewählt wurde. In Tabelle 17 sind die jeweiligen thermischen Stabilitäten (T_S), die zur Ermittlung der Massenanteile der organischen Brückenfunktionen genutzten Temperaturintervalle sowie die experimentellen und theoretischen Massenanteile der unterschiedlichen organischen Brücken wiedergegeben.

Tabelle 17 Auflistung der Temperaturen (T_S), bis zu denen die einzelnen Materialien thermisch stabil sind sowie die genutzten Temperatursegmente (ΔT) für die Bestimmung der Massenanteile der organischen Brücken und die experimentellen und theoretischen Massenanteile der organischen Brückeneinheiten.

Material	$T_S/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	<i>experimenteller Massenanteil/%</i>	<i>theoretischer Massenanteil/%</i>
BTEB-basiert	400	400-900	20	42
BTEVB-basiert	300	300-900	25	55
BTEVA-basiert	300	300-900	28	58

Hierbei ist zu beachten, dass für die Berechnung der theoretischen Massenanteile der organischen Brücken ein Material zugrunde gelegt wurde, was zu 100% aus der jeweiligen Vorläuferverbindung aufgebaut ist. Für die aus den experimentellen Daten ermittelten Werte gilt dies allerdings nicht, da die Kern-Schale-Materialien nur zu einem gewissen Anteil aus dem jeweiligen Organosilan (BTEB, BTEVB oder BTEVA) aufgebaut sind und ein Komposit aus Silica-Kern und Organosilica-Schale darstellen. Daher sind die aus den experimentellen Daten ermittelten Massenanteile für die organischen Brückenfunktionen weitaus geringer als die theoretischen Werte. Um trotzdem abschätzen zu können, inwieweit die experimentellen und theoretischen Werte korrelieren, wurde für alle drei Materialien der Quotient aus experimentellem und theoretischem Massenanteil gebildet. Da für die Synthese der Kern-Schale-Materialien nahezu gleich große Silica-Kerne genutzt wurden und die aus Organosilica bestehende Schale

unabhängig von der eingesetzten Vorläuferverbindung die gleiche Stärke aufweist müsste sich immer der gleiche Quotient ergeben, da der Anteil an Organosilica am Gesamtpartikel nahezu konstant ist und damit auch der Quotient zum jeweiligen zu 100% aus Organosilica aufgebauten Material. Dies ist auch der Fall, so wird 0.48 für das BTEB-basierte Material, 0.45 für das BTEVB-basierte Material und 0.48 für das BTEVA-basierte Material erhalten. Darüber hinaus zeigt der Vergleich des für das BTEB-basierte Produkt ermittelten Massenanteils mit dem Literaturwert eines ähnlichen Kern-Schale-Materials, dass dieser ebenfalls bei 20 m%^[82] liegt. Das bedeutet, dass dieser Wert für das hier hergestellte Material mit Benzol-Brücke zu erwarten ist.

Außerdem konnte über die simultane Thermoanalyse bestätigt werden, dass sich wie schon über ¹³C-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 47) qualitativ aufgezeigt, in den Produkten mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur noch Reste des Amphiphils CTAB befinden. So weisen die Thermogramme der drei Kern-Schale-Produkte im Temperaturbereich von 180 °C bis zur Starttemperatur der Temperaturintervalle, in denen der thermische Abbau der jeweiligen organischen Brückenfunktion erfolgt, einen Massenverlust von rund 4-5 % auf. Dieser kann dem eingesetzten und noch in den Kern-Schale-Produkten vorhandenen CTAB zugeschrieben werden, wie der Vergleich mit dem Thermogramm von reinem CTAB zeigt (graue Kurve in Abbildung 49). Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um CTAB handelt, wird durch die in diesen Temperaturintervallen detektierten Masse-zu-Ladungsverhältnisse von m/z^{-1} : 15, 18, 28, 30, 44 und 46 gegeben, die thermischen Zersetzungsprodukten (CH₃, H₂O, CO, NO, CO₂ und NO₂) von CTAB zugeordnet werden können. Dass im Vergleich zu den aus der gleichen Vorläuferverbindung aufgebauten Materialien mit Kugel-Morphologie nach der Lösungsmittelextraktion noch Tensid in den Kern-Schale-Materialien zurückbleibt, könnte dem geometrischen Aufbau geschuldet sein. So besteht die Möglichkeit, dass es aufgrund der Kavität zwischen Kern und Schale und der möglichen Co-Kondensation von Silanol-Spezies aus dem Kern und Organosilanol-Spezies aus der Schale zu Tensideinschlüssen kommt, die für das Extraktionsmedium schlecht zugänglich sind, und somit Tensid im Material verbleibt. Weiterhin

lässt sich Silica gegenüber Organosilica schlechter extrahieren, da vorhandene $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Ionen eine höhere Ladungsdichte aufweisen und stärker mit der Kopfgruppe des Amphiphils (CTAB) wechselwirken. Wenn durch die mögliche Co-Kondensation reines Silica in der Schale integriert wurde, würde das die Extraktion ebenfalls erschweren.

4.3.2 Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts 4.3 erwähnt, sollten neben den PMO-Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, unporösem Kern und monofunktioneller mesoporöser Schale auch Kern-Schale-Materialien mit zwei organischen Brückenfunktionen in der Schalenstruktur synthetisiert werden. Die Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale, welche im Rahmen dieser Dissertation hergestellt wurden, weisen unterschiedliche Anteile an Benzol- und Divinylbenzol-Brücken auf. Hierbei wurden die bis-silylierten Organosilane BTEB und BTEVB zur Integration der gewünschten organischen Brückenfunktionen in die Kern-Schale-Materialien genutzt. Die Synthese der Kern-Schale-Produkte mit bifunktioneller Schale erfolgte über Mischungen unterschiedlicher molarer Zusammensetzung von BTEB und BTEVB (3:1, 1:1 und 1:3) in Gegenwart des Amphiphils CTAB in einer zweistufigen alkalisch katalysierten Synthese. Die Synthesen der Kern-Schale-Materialien mit bifunktionellen Schalen wurden äquivalent zu den Synthesen der Materialien mit monofunktionellen Schalen durchgeführt. Sie beinhalteten einen ersten Syntheseschritt, in dem die Kern-Schale-Materialien erhalten wurden und der auf einer modifizierten Literaturursynthese^[82] basiert, und einen zweiten Schritt, in dem eine pseudomorphe Transformation der Produkte des ersten Syntheseschritts durchgeführt wurde (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3 Abbildung 41). Die so erhaltenen Materialien werden im Folgenden mit den ausschließlich auf BTEB und BTEVB basierenden Produkten verglichen. In Abbildung 50 ist für einen besseren Überblick noch einmal schematisch dargestellt, welche Materialien im folgenden Abschnitt beschrieben und diskutiert werden.

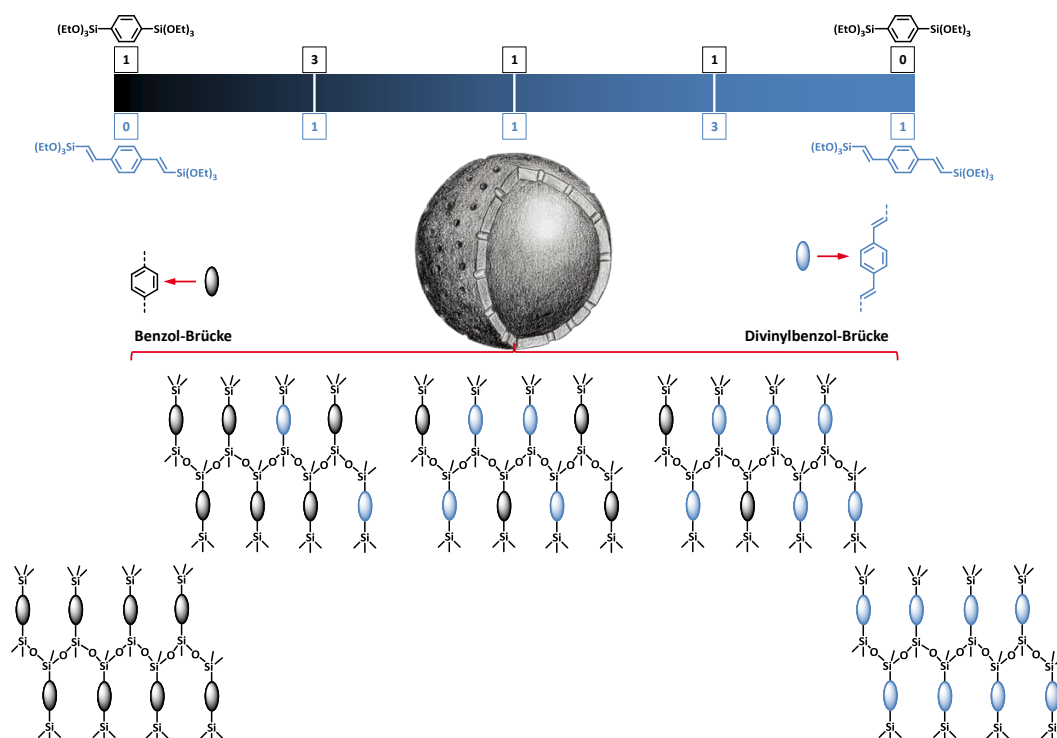


Abbildung 50 Schematische Darstellung der im folgenden Abschnitt beschrieben und diskutierten Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller bzw. monofunktioneller Schale.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Über die Elektronenmikroskopie sollte gleich den Kern-Schale-Produkten mit monofunktioneller Schale zum einen die äußere Morphologie untersucht werden und zum anderen geprüft werden, inwieweit die eingesetzten Mischungen von BTEB und BTEVB Einfluss auf die Bildung der Kern-Schale-Morphologie nehmen. Ausgehend von den eingesetzten Silica-Kernen, die über die Stöber-Methode^[20] hergestellt wurden, sind in Abbildung 51 die Produkte nach dem ersten Syntheseschritt (Ummantelung der Silica-Kerne) und dem zweiten Syntheseschritt (pseudomorphe Transformation) der Herstellung von Materialien mit bifunktionellen Schalen (BTEB:BTEVB 3:1 (d-f), 1:1 (g-i) und 1:3 (j-l)) gezeigt. Zum Vergleich sind ebenfalls die REM-Aufnahmen der ausschließlich auf BTEB (a-c) bzw. BTEVB (m-o) basierenden Kern-Schale-Materialien wiedergegeben.

Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass, unabhängig vom eingesetzten Organosilan bzw. Organosilan-Gemisch, die Produkte nach dem ersten- bzw. zweiten Syntheseschritt aus sphärischen relativ gleichgroßen monodispersen Partikel bestehen, die Durchmesser von rund 550 bis 650 nm aufweisen.

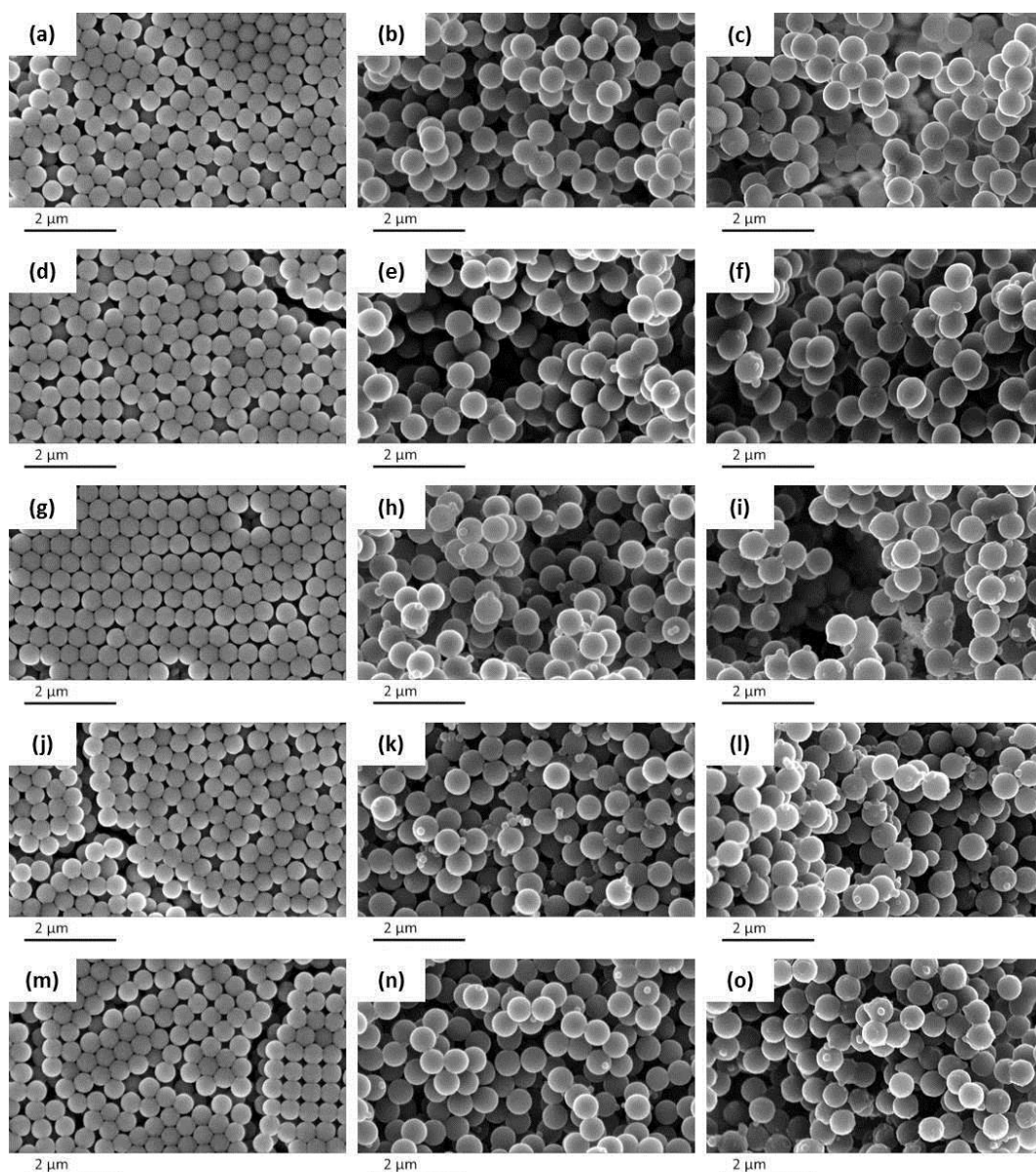


Abbildung 51 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Silica-Kerne und der Organosilicamaterialien vor und nach der pseudomorphen Transformation. ((a) Silica-Kerne, (b) vorher, (c) nachher) BTEB-basiertes Material, ((d) Silica-Kerne, (e) vorher, (f) nachher) BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1), ((g) Silica-Kerne, (h) vorher, (i) nachher) BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1), ((j) Silica-Kerne, (k) vorher, (l) nachher) BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3), ((m) Silica-Kerne, (n) vorher, (o) nachher) BTEVB-basiertes Material.

Im Vergleich zu den eingesetzten Silica-Kernen sind die Partikeldurchmesser der Produkte nach der Ummantelung mit den jeweiligen bis-silylierten Organosilanen bzw. Organosilan-Gemischen und der anschließenden pseudomorphen Transformation der Produkte im Durchschnitt um 29 % größer. Hierbei zeigt sich ein gewisser Trend. So steigt dieser Wert vom rein auf BTEB-basierten Produkte bis hin zum Produkt, das über das äquimolare Gemisch aus BTEB und BTEVB erhalten wurde, und fällt dann wieder bis zum

ausschließlich BTEVB-basierten Material ab (Stoffmengenverhältnis BTEB:BTEVB/prozentualer Zuwachs des Partikeldurchmessers 1:0/24.8 %, 3:1/27.7 %, 1:1/35.5 %, 1:3/29.6 % und 0:1/26.0 %). Dieser Trend lässt sich ebenfalls für die Schalenstärke der Produkte nach der kompletten Syntheseprozedur beobachten. Für die Ermittlung der Schalenstärke der einzelnen Produkte wurde dabei dieselbe Berechnungsmethode wie in Abschnitt 4.3.1 angewendet. So steigt der prozentuale Anteil der Schale am Gesamtpartikel von 19.9 % (BTEB:BTEVB 1:0 (n/n)) über 21.7 % (BTEB:BTEVB 3:1 (n/n)) auf 26.2 % (BTEB:BTEVB 1:1 (n/n)) und sinkt dann über 23.0 % (BTEB:BTEVB 1:3 (n/n)) wieder auf 20.8 % (BTEB:BTEVB 0:1 (n/n)) ab. Es scheint, als begünstige der Einsatz von zwei unterschiedlichen bis-silylierten Organosilanen das Aufwachsen dieser auf die Silica-Kerne, sodass Partikel mit dickeren Schalen erhalten werden können. Die pseudomorphe Transformation der Produkte aus dem ersten Syntheseschritt zeigt ebenfalls einen Einfluss auf die spätere Partikelgröße. Hierbei wächst die Partikelgröße durch die in der Schale entstehenden Mesoporen, welche einen größeren Platzbedarf haben, an. Es kommt somit zu einem Anschwellen der Partikel. In Tabelle 18 sind die Partikeldurchmesser der Silica-Kerne sowie der Produkte nach dem ersten- bzw. zweiten Syntheseschritt und die ermittelten Schalenstärken der pseudomorph transformierten Materialien zusammengefasst.

Tabelle 18 Partikeldurchmesser der Silica-Kerne und der resultierenden Organosilica-materialien vor und nach der pseudomorphen Transformation sowie die ermittelte Schalenstärke (L_{Schale}) der pseudomorph transformierten Materialien.

BTEB:BTEVB	$d_{\text{Silica-Kern}}/\text{nm}$	$d_{\text{vorher}}/\text{nm}$	$d_{\text{nachher}}/\text{nm}$	$L_{\text{Schale}}/\text{nm}$
1:0	467	567	583	58
3:1	483	583	617	67
1:1	467	600	633	83
1:3	450	567	583	67
0:1	450	550	567	59

vorher: vor der pseudomorphen Transformation
nachher: nach der pseudomorphen Transformation

In Abbildung 52 sind TEM-Aufnahmen der Produkte nach dem pseudomorphen Transformationsschritt gezeigt.

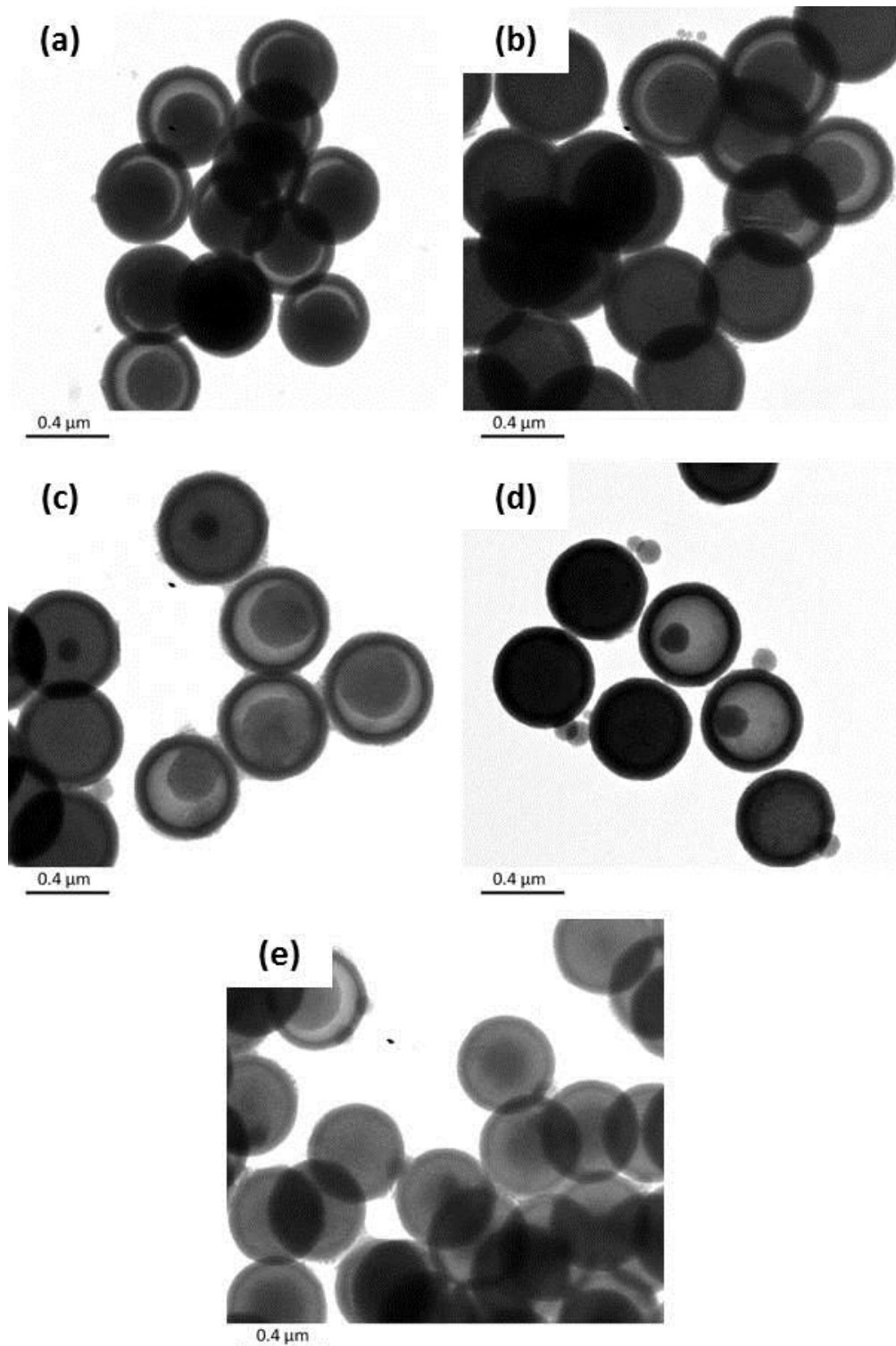


Abbildung 52 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilica-materialien nach der pseudomorphen Transformation. (a) BTEB-basiertes Material, (b) BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1), (c) BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1), (d) BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3), (e) BTEVB-basiertes Material.

Den TEM-Aufnahmen der einzelnen Materialien ist zu entnehmen, dass unabhängig vom eingesetzten bis-silylierten Organosilan oder Organosilan-Gemisch, sphärische relativ gleich große Partikel erhalten wurden, die aus einem Kern und einer Schale aufgebaut sind. Somit kann also für alle Produkte von einem Material mit Kern-Schale-Morphologie gesprochen werden. Es zeigt sich aber, dass die Silica-Kerne, selbst innerhalb eines Materials, unterschiedliche Größen aufweisen und teilweise Kern-Schale-Partikel mit einer Kavität zwischen dem Kern und der Schale auftreten. Wie bereits für die Kern-Schale-Materialien mit monofunktionellen Schalen angeführt (Abschnitt 4.3.1), ist dies auf die alkalisch katalysierte solvothermale Syntheseführung zurückzuführen. Aus den TEM-Aufnahmen der einzelnen Kern-Schale-Produkte nach der kompletten Syntheseprozedur lassen sich durchschnittliche Schalenstärken von 50 bis 80 nm ermitteln, die eine gute Übereinstimmung zu den aus REM-Experimenten berechneten Werten zeigen (siehe hierzu Tabelle 18). Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass der simultane Einsatz von den zwei unterschiedlichen bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB und BTEVB zum Aufbau der Schale der Kern-Schale-Partikel kaum einen Einfluss auf die Morphologie derselben hat. Somit können alle in diesem Abschnitt vorgestellten Produkte als Materialien mit Kern-Schale-Morphologie bezeichnet werden.

Stickstoff-Physisorptionsanalyse

Ausgehend von den in Abschnitt 4.3.1 bereits beschriebenen Porositätscharakteristika der auf BTEB bzw. BTEVB basierenden Kern-Schale-Partikel mit monofunktioneller Schale, die gezeigt haben, dass ein Transformationsprozess der Schale unter Erhalt der Morphologie erfolgt, ist ein ähnliches Ergebnis für die Kern-Schale-Materialien mit bifunktionellen Schalen zu erwarten. Hierbei ist zu untersuchen, inwieweit der Verlauf der Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die Porositätskenngrößen, wie spezifische Oberfläche und maximale Porengröße, der erhaltenen Materialien durch die unterschiedlich zusammengesetzten Vorläuferverbindungsgemische beeinflusst werden. Abbildung 53 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen

und die daraus über einen NLDFT-Kernel ermittelten Porengrößenverteilungen der verschiedenen Kern-Schale-Produkte nach der Ummantelung der Silica-Kerne mit dem jeweiligen Organosilan oder Organosilan-Gemisch.

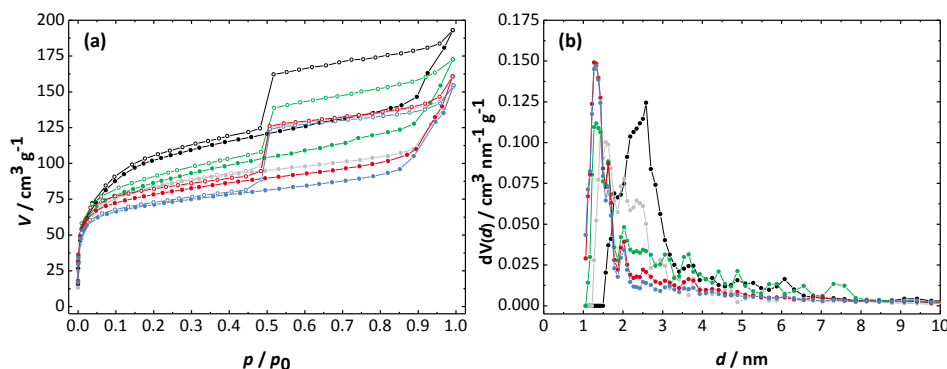


Abbildung 53 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (a) und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (b) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der Ummantelung der Silica-Kerne mit einem Organosilan oder Organosilan-Gemisch (NLDFT-Kernel: N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau).

Unabhängig vom eingesetzten Organosilan oder Organosilan-Gemisch können die gemessenen Isothermen der Produkte aus dem ersten Syntheseschritt als Typ I-Isothermen beschrieben werden, die eine stark ausgeprägte Hysterese aufweisen. Diese Hysterese ist auf Kavitationseffekte^[222] zurückzuführen, wie bereits in Abschnitt 4.3.1 für die Kern-Schale-Produkte mit monofunktioneller Schale aufgezeigt und diskutiert. Das Auftreten von Kavitation kann auf die teilweise zwischen Kern und Schale der Partikel vorhandene Kavität und die in der Schale vorhandenen Mikroporen zurückgeführt werden. Dadurch liegen sogenannte Flaschenhalssporen im Porensystem vor, die zu Kavitation führen.^{[82][222]}

Die spezifische Oberfläche der einzelnen Produkte aus dem ersten Syntheseschritt liegt zwischen 268 und 381 m^2g^{-1} (Tabelle 19), wobei sich ein gewisser Trend abzeichnet. So sinkt die spezifische Oberfläche mit steigendem Anteil an Divinylbenzol-Einheiten in den Porenwänden. Die maximale Porengröße liegt für alle Materialien bis auf das ausschließlich auf BTEB basierende Material unterhalb von 2 nm. Das BTEB-basierte Produkt weist eine maximale Porengröße von 2.6 nm auf.

Nach der pseudomorphen Transformation der Produkte aus dem ersten Syntheseschritt weisen die erhaltenen Kern-Schale-Materialien Isothermen des Typs IVa mit unterschiedlich gearteten Hystereseen auf (Abbildung 54).

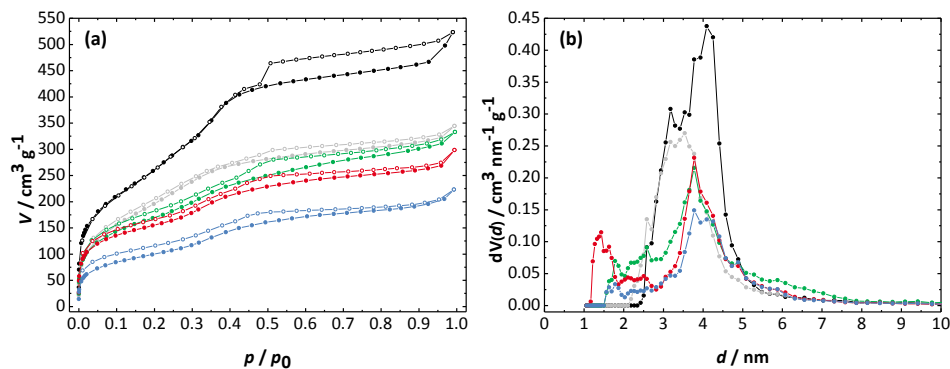


Abbildung 54 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (a) und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (b) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der pseudomorphen Transformation (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau).

Hierbei fällt auf, dass sich das Aussehen der Isothermen mit steigendem Anteil an Divinylbenzol-Einheiten in der Schalenstruktur der Isotherme angleicht, die das BTEVB-basierte Material aufweist. So ändert sich die Hystereseform von einer durch Kavitation hervorgerufenen Hysterese für das ausschließlich auf BTEB basierte Material, hin zu der Form der Hysterese des reinen BTEVB-basierten Produktes. Hier sind Adsorptions- und Desorptionsast fast über den kompletten Relativdruckbereich nicht deckungsgleich. Damit einher geht die Änderung der spezifischen Oberfläche der einzelnen Kern-Schale-Materialien, welche von 1019 m²g⁻¹ für das BTEB-basierte Material über 774, 619, 546 m²g⁻¹ (BTEB:BTEVB 3:1, 1:1 und 1:3) auf 364 m²g⁻¹ für das ausschließlich auf BTEVB basierte Produkt sinkt. Die spezifischen Oberflächen sowie die maximalen Porendurchmesser für die einzelnen Produkte aus dem ersten bzw. zweiten Syntheseschritt sind in Tabelle 19 noch einmal zusammengefasst. Darüber hinaus ist in Tabelle 20 ein Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation der Kern-Schale-Materialien aus dieser Arbeit zu pH-Werten aus der

Literatur, die für die Darstellung von PMO-Materialien aus BTEB bzw. BTEVB genutzt werden, gezeigt.

Tabelle 19 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der verschiedenen Organosilica-materialien mit Kern-Schale-Morphologie für die Produkte nach dem jeweils ersten bzw. zweiten Syntheseschritt.

BTEB:BTEVB	Syntheseschritt	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
1:0	(1)	381 (0.023-0.17) ^a	2.6
	(2)	1019	4.1
3:1	(1)	314 (0.013-0.12) ^a	< 2 ^b
	(2)	774	3.5
1:1	(1)	315 (0.012-0.12) ^a	< 2 ^b
	(2)	619	3.8
1:3	(1)	291 (0.011-0.10) ^a	< 2 ^b
	(2)	546	3.8
0:1	(1)	268 (0.007-0.08) ^a	< 2 ^b
	(2)	364	3.8

a: p/p_0 -Bereich für die nicht-klassische Bestimmung der BET-Oberfläche

b: exakte Porengrößenbestimmung von Mikroporen mit Stickstoff nicht möglich

Tabelle 20 Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation der verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie in dieser Arbeit mit pH-Werten aus der Literatur für die Synthese von PMO-Pulvern aus BTEB bzw. BTEVB.

Material	pH-Wert aus dieser Arbeit	pH-Wert aus der Literatur	Literatur
BTEB-basiert	12.4	13.2	[219]
BTEVB-basiert	12.4	13.7-14	[65][66][84]

Diese Ergebnisse können dadurch erklärt werden, dass sich mit steigendem Anteil an BTEVB dessen spezifischen Eigenschaften gegenüber BTEB durchsetzen. BTEVB ist ein weitaus hydrophoberes Molekül^[225] und hat eine längere bis-silylierte organische Brückenfunktion (Länge der bis-silyloxy-organischen Einheit: 11.3 Å^[66] gegenüber 7.68 Å^[45]). Daher ist davon auszugehen, dass es bei der Interaktion mit der alkalischen Amphiphil-Lösung ein anderes Verhalten zeigt als BTEB. Der pH-Wert lag im ersten Syntheseschritt bei 11.4 und im zweiten Syntheseschritt bei 12.4. Als Amphiphil wurde in beiden Syntheseschritten CTAB eingesetzt. In der Literatur wird für die Darstellung von PMO-Materialien aus BTEVB die Nutzung von pH-Werten von weit über 13.5 beschrieben^{[65][66][84]} und darauf eingegangen, dass bei einem pH-Wert von < 13.5 kein PMO aus BTEVB erhalten werden konnte (Reaktionssystem: BTEVB/OTAC/NaOH/Wasser).^[84] Ein solch hoher pH-Wert konnte für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen, insbesondere für die pseudomorphe Transformation, nicht zur Anwendung kommen, da es wie schon zuvor erwähnt hierbei zur Zerstörung der eingestellten Morphologie der Organosilicamaterialien kommen würde. So ist der gewählte pH-Wert von 12.4 für die pseudomorphe Transformation günstiger um PMO-Materialien mit Kern-Schale-Morphologie zu erzeugen, wenn das Ausgangsmaterial vermehrt bis-silyloxybenzol Einheiten aufweist.

Die maximale Porengröße liegt für die unterschiedlichen Kern-Schale-Materialien interessanterweise relativ konstant zwischen 3.5 und 4.1 nm und auch die Breite der Porengrößenverteilungen ist mit 2 bis 6 nm nahezu identisch (Abbildung 54 (b)). Einzig die Werte $dV(d)$ nehmen mit steigendem Anteil an bis-silyloxydivinylbenzol Einheiten im Material ab. Diese Größe kann mit der relativen Häufigkeit der in den Materialien vorkommenden Porengrößen gleichgesetzt werden. Eine flacher verlaufende Porengrößenverteilung kann daher als Indiz dafür betrachtet werden, dass weniger Poren im Material vorliegen. Dies lässt vermuten, dass nicht allein der genutzte pH-Wert für die abnehmende Porosität mit steigendem Anteil an bis-silyloxydivinylbenzol Einheiten ausschlaggebend ist, sondern dass auch der hydrophobere Charakter der Divinylbenzol- gegenüber den Benzol-Brücken eine entscheidende Rolle spielen könnte. Im hauptsächlich Wasser-basierten

Reaktionssystem führt ein hydrophoberes Ausgangsmaterial dazu, dass die CTAB-Miezellen schlechter mit dem zu transformierenden Material interagieren können und so vermutlich weniger Mizellen von einer Organosilicastruktur umschlossen werden. Dies wiederum hat zur Folge, dass weniger Poren im pseudomorph transformierten Material entstehen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass eine erfolgreiche Darstellung von Kern-Schale-Materialien mit bifunktionellen Schalen und in diesem Zusammenhang insbesondere die pseudomorphe Transformation nicht nur von der Zusammensetzung der eingesetzten CTAB-haltigen Reaktionslösung und deren pH-Wert abhängig ist, sondern auch stark von der chemischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials beeinflusst wird.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 55 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kern-Schale-Produkte aus dem ersten Syntheseschritt, die mit verschiedenen molaren Mischungen von BTEB und BTEVB hergestellt wurden.

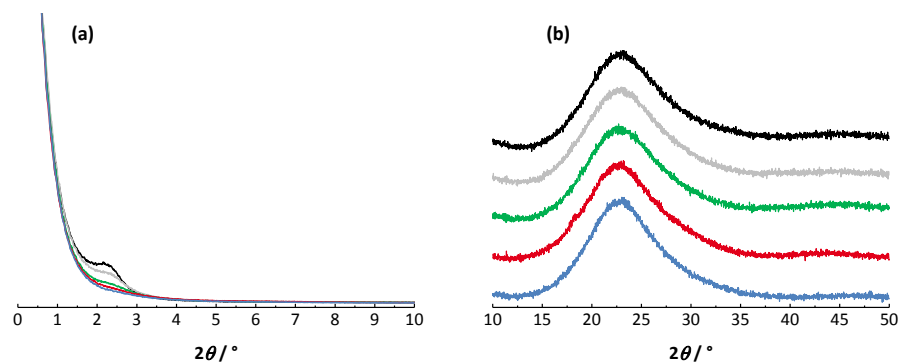


Abbildung 55 Röntgenpulverdiffraktogramme ((a): Kleinwinkelbereich 0-10° 2θ , (b): Weitwinkelbereich 10-50° 2θ) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der Ummantelung der Silica-Kerne mit einem Organosilan oder Organosilan-Gemisch. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau).

Hier zeigt sich analog zu den Kern-Schale-Materialien mit monofunktioneller Schale (Abschnitt 4.3.1), dass die Produkte aus dem ersten Syntheseschritt alle röntgenamorph sind. Sie zeigen weder im Kleinwinkelbereich (0-10°)

Reflexlagen, die auf eine periodische Anordnung von Mesoporen hindeuten, noch Reflexe im Weitwinkelbereich ($10-50^\circ$), die durch kristallähnliche Porenwände erzeugt werden. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 angeführt, kann als Ursache zum einen der verwendete pH-Wert von 11.4, der für die Herstellung von PMO-Materialien aus BTEB und/oder BTEVB wahrscheinlich zu niedrig ist, angesehen werden. Zum anderen unterbindet eine mögliche Co-Kondensation von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteinen aus den Silica-Kernen mit $[\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3]^{6-}$ -Bausteinen (R: Benzol- und/oder Divinylbenzol-Brücke) während des Aufbaus der Organosilicaschale, aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Dimensionen dieser, eventuell die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden.

Alle Diffraktogramme (Abbildung 56) der Kern-Schale-Produkte mit verschiedenen Anteilen an Benzol- und Divinylbenzol-Brücken nach dem pseudomorphen Transformationsschritt weisen Reflexe im Bereich von $0-10^\circ 2\theta$ auf.

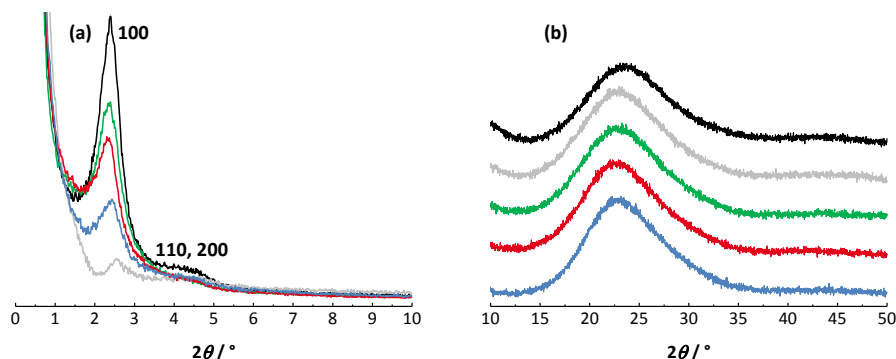


Abbildung 56 Röntgenpulverdiffraktogramme ((a): Kleinwinkelbereich $0-10^\circ 2\theta$, (b): Weitwinkelbereich $10-50^\circ 2\theta$) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der pseudomorphen Transformation. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau).

Für das Produkt, das auf einem molaren Verhältnis von BTEB zu BTEVB von 1:0 basiert, können Reflexlagen identifiziert werden, die als 100-, 110- und 200-Reflexe einer 2D-hexagonale Porenanordnung ($p6mm$) indiziert werden können. Der Hauptreflex 100 bleibt mit steigendem Anteil an bis-silyloxydivinylbenzol Einheiten in der Schale erhalten, aber der Rest „verschmiert“ immer mehr, so dass für die anderen Materialien (BTEB:BTEVB 3:1, 1:1, 1:3

und 0:1) nur noch von einer *worm-like*-Porenanordnung gesprochen werden kann. Dass die Porenordnung mit steigendem Anteil an Divinylbenzol-Brücken in der Schale abnimmt, könnte dadurch erklärt werden, dass für die pseudomorphe Transformation ein pH-Wert von 12.4 gewählt wurde. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die Nutzung eines höheren pH-Werts von > 13.5, welcher für die Herstellung von PMO-Materialien aus BTEVB eigentlich benötigt wird, während der pseudomorphen Transformation nicht möglich, da es hierbei zur Zerstörung der eingestellten Morphologie kommen würde (siehe auch Abschnitt 4.3.1). Die Ursache dafür, dass ein niedriger pH-Wert eine schlechtere Ordnung der Poren zur Folge hat, könnte sein, dass zum einen das Wachstum des OrganosilicaneNetzwerkes an terminalen statt zentralen Siliciumatomen begünstigt wird und zum anderen ein anders geartetes Deprotonierungsgleichgewicht für die Organosilanol-Gruppen in der alkalischen Reaktionslösung gegenüber höheren pH-Werten vorliegt. Dadurch kann es wiederum zu schwächeren ionischen Wechselwirkungen zwischen den CTAB-Mizellen und den $[\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3]^{6-}$ -Bausteinen kommen. Reflexe, die auf das Vorhandensein von kristallähnlichen Porenwänden hindeuten, treten auch nach der pseudomorphen Transformation nicht auf (Abbildung 56 (b)). Der Grund hierfür ist der gleich wie für die Kern-Schale-Materialien mit monofunktioneller Schale. Waren bei diesen während der alkalisch katalysierten pseudomorphen Transformation zwei verschiedene (Organo)silanol-Spezies ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ und das jeweilige Organosilanol $[\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3]^{6-}$) vorhanden, sind es für die Kern-Schale-Materialien mit bifunktionellen Schalen sogar drei verschiedene (Organo)silanol-Spezies mit unterschiedlichen räumlichen Dimensionen. Unter der Annahme, dass die verschieden (Organo)silanol-Spezies statistisch im Material verteilt sind, führt dies dazu, dass eine *crystal-like*-Anordnung einer oder beider organischer Brückenarten auf Grund der geometrischen Unterschiede nicht entstehen kann. So berichteten Yang *et al.*,^[123] von Mix-PMO-Materialien aus den Vorläuferverbindungen 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) und 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTEBP), für die sie in den Röntgendiffraktogrammen für beide organischen Brückenfunktionen eine *crystal-like*-Anordnung identifizieren konnten. Daraufhin postulierten sie, dass bei einer statistischen Verteilung der unterschiedlichen organischen Brücken dies

nicht möglich ist. Die Gruppe wies daraufhin, dass während der Synthese entweder Phasentrennung oder -segregation stattgefunden haben muss.

Im erstgenannten Fall handelt es sich um vollständig voneinander getrennt vorliegende Phenylen- bzw. Biphenylen-PMO-Mesophasen, während im zweiten Fall Inseln verschiedener PMO-Materialien innerhalb des gleichen Partikels gebildet werden. In beiden Fällen sollte die Größe der einzelnen PMO-Domänen groß genug sein, damit gut aufgelöste Beugungsmuster auftreten können. In Abbildung 57 ist die Aussage von Yang *et al.* graphisch dargestellt.

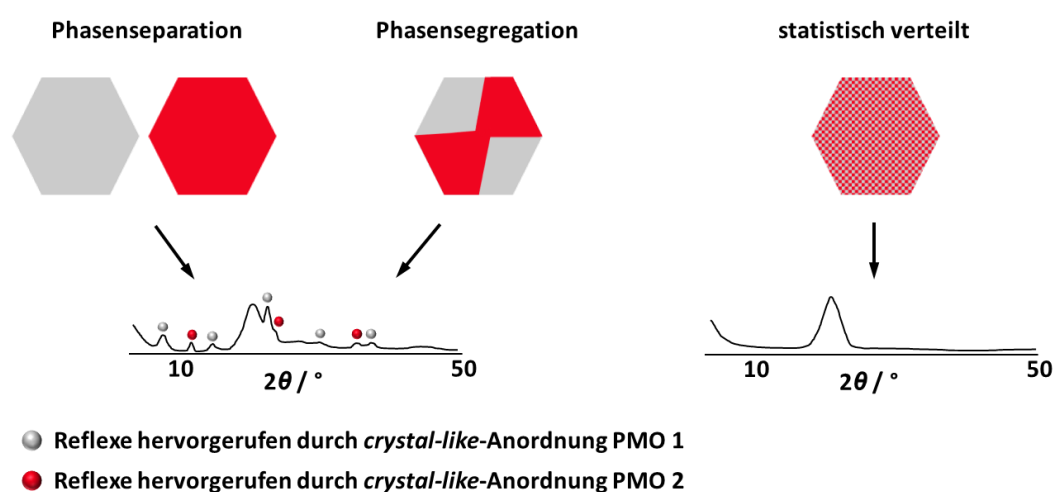


Abbildung 57 Graphische Darstellung der möglichen Materialzustände (Phasenseparation oder -segregation bzw. statistische Verteilung der unterschiedlichen organischen Brücken im Material) in einem bifunktionellen PMO-Material und damit einhergehende Möglichkeit, entsprechende Reflexlagen einer *crystal-like*-Anordnung der einzelnen organischen Brücken im Diffraktogramm zu identifizieren.

Anhand der Aussage von Yang *et al.* und dem Fehlen von Reflexen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 55 und Abbildung 56), die eine *crystal-like*-Anordnung der bis-silyloxyorganischen Brückeneinheiten in den dargestellten Kern-Schale-Produkten mit bifunktioneller Schale anzeigen würden, kann von einer statistischen Verteilungen der Brücken in den Materialien ausgegangen werden. Abschließend sind die einzelnen Materialeigenschaften aller Produkte mit Kern-Schale-Morphologie und bifunktionellen Schalen, die anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt wurden, in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der verschiedenen Organosilica-materialien mit Kern-Schale-Morphologie für die Produkte nach dem jeweils ersten bzw. zweiten Syntheseschritt (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

BTEB:BTEVB	Syntheseschritt	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
1:0	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)
3:1	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)
1:1	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)
1:3	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)
0:1	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(-)

(+): positiv
(-): negativ

Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen

Über ^{13}C - und ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie sollte wie zuvor zum einen die strukturelle Integrität der organischen Brückenfunktionen geprüft werden und zum anderen, ob diese integraler Bestandteil der Kern-Schale-Materialien sind. Darüber hinaus wurde, über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Experimente eine Bestimmung der Anteile an Benzol- bzw. Divinylbenzol-Brücken in den Produkten mit Kern-Schale-Morphologie vorgenommen. Hierbei wurden ausschließlich die Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur analysiert. Die ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der einzelnen Kern-Schale-Materialien, die mit unterschiedlichen BTEB:BTEVB-Verhältnissen (1:0, 3:1, 1:1, 1:3 und 0:1) hergestellt wurden, sind in Abbildung 58 gezeigt.

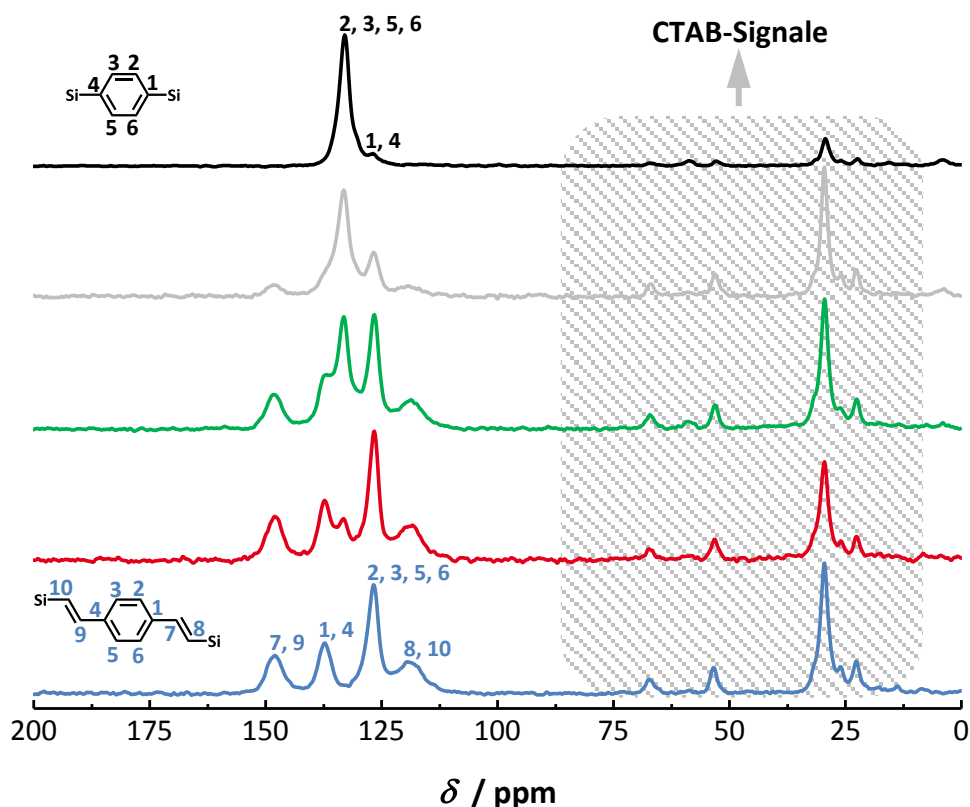


Abbildung 58 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau). Der grau unterlegte Bereich markiert die Lage der durch CTAB verursachten Signale.

Wie in den ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der nur auf BTEB bzw. BTEVB basierenden Produkte lassen sich im Bereich von 160 bis 100 ppm auch für die Materialien, die auf Mischungen der beiden Vorläuferverbindungen basieren, Signale finden, die den jeweiligen Kohlenstoffatomen der Benzol- bzw. Divinylbenzol-Brücke zugeordnet werden können. In Tabelle 22 ist eine Zusammenfassung der einzelnen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der dazugehörigen Strukturelemente wiedergegeben. Außerdem ist eine Übereinstimmung der Signale mit Daten aus der Literatur (BTEB-[45] und BTEVB-basierte^{[65][84]} PMO-Pulver) gegeben. Dies zeigt, dass beide organischen Brückenfunktionen in den jeweiligen Kern-Schale-Materialien vorhanden und intakt sind. Darüber hinaus wurden wie auch für die Kern-Schale-Produkten mit monofunktioneller Schale (Abschnitt 4.3.1) bei < 75 ppm Signale identifiziert (grau unterlegter Bereich in Abbildung 58), die noch vorhandenem CTAB zugeschrieben werden

können, das über die durchgeführte salzsaure Lösungsmittelextraktion nicht restlos aus den Kern-Schale-Produkten entfernt werden konnte. Dass es sich um Signale des Amphiphils CTAB handelt, kann über einen Vergleich mit Literaturdaten^[228] gezeigt werden. Als mögliche Ursachen für den Verbleib von Rest-Amphiphil in den Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale können dieselben Gründe, welche in Abschnitt 4.3.1 - Simultane Thermoanalyse – für die Materialien mit monofunktioneller Schale bereits beschrieben und diskutiert wurden, angeführt werden.

Tabelle 22 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der dazugehörigen Strukturelemente für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur.

BTEB:BTEVB	organische Brücke	δ/ppm	Strukturelement
1:0	Benzol-Brücke	133	C2, C3, C5 C6
		127	C1, C4
3:1	Benzol-Brücke	133	C1, C2, C3, C4, C5, C6
	Divinylbenzol-Brücke	148	C7, C9
		137	C1, C4
		127	C2, C3, C5, C6
		119	C8, C10
1:1	Benzol-Brücke	133	C1, C2, C3, C4, C5, C6
	Divinylbenzol-Brücke	148	C7, C9
		137	C1, C4
		127	C2, C3, C5, C6
		119	C8, C10
1:3	Benzol-Brücke	133	C1, C2, C3, C4, C5, C6
	Divinylbenzol-Brücke	148	C7, C9
		137	C1, C4
		127	C2, C3, C5, C6
		118	C8, C10
0:1	Divinylbenzol-Brücke	148	C7, C9
		137	C1, C4
		127	C2, C3, C5, C6
		119	C8, C10

Abbildung 59 zeigt die ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen der Kern-Schale-Produkte mit bifunktioneller Schale sowie der ausschließlich auf BTEB bzw. BTEVB basierenden Materialien. Über diese Messungen sollte untersucht werden, inwieweit die beiden organischen Brückenfunktionen einen integralen Bestandteil der Kern-Schale-Materialien darstellen.

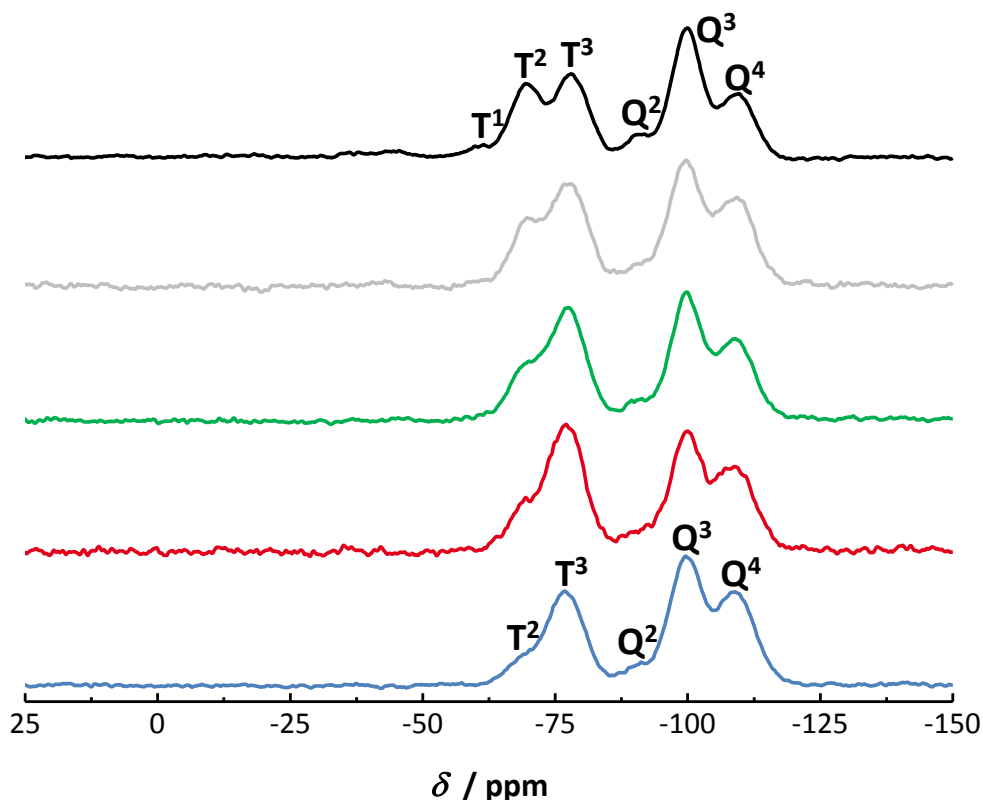


Abbildung 59 ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau).

Für die unterschiedlichen mesoporösen Materialien mit Kern-Schale-Morphologie konnten hauptsächlich T^2 - und T^3 -Signale in den einzelnen Spektren identifiziert werden, die durch die Strukturelemente $\text{C-Si}-(\text{OSi})_2(\text{OH})$ (T^2) und $\text{C-Si}-(\text{OSi})_3$ (T^3) hervorgerufen werden und auf einen fast vollständigen Kondensationsgrad hinweisen. Die ebenfalls in den Spektren auftretenden starken Q^n -Signale sind auf die Silica-Kerne zurückzuführen, welche für die Synthese der Kern-Schale-Partikel genutzt wurden. Daher kann über die ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie

allerdings keine Aussage über mögliche Si–C-Bindungsbrüche in den Materialien getroffen werden. Somit ist es auch nicht möglich zu bestimmen, ob die intakten organischen Brückenfunktionen einen integralen Bestandteil des möglichen Organosilicanetzwerks darstellen. Die in Tabelle 23 zusammengefassten Werte für die jeweilige chemische Verschiebung mit zugehörigem Strukturelement zeigen, dass der steigende Anteil an Divinylbenzol-Brücken in den Kern-Schale-Materialien nahezu keinen Einfluss auf den Kondensationsgrad der Syntheseprodukte hat. So liegen die einzelnen chemischen Verschiebungen der verschiedenen Tⁿ- bzw. Qⁿ-Signale bei fast identischen Werten und die Spektren unterscheiden sich kaum in ihrem Aussehen.

Tabelle 23 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ²⁹Si-Signale für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der jeweils vollständigen Syntheseprozedur.

BTEB:BTEVB	1:0	3:1	1:1	1:3	0:1
Signal					
T ¹ /ppm	-62	---	---	---	---
T ² /ppm	-69	-70	-70	-69	-70
T ³ /ppm	-78	-78	-77	-77	-77
Q ² /ppm	-92	-91	-91	-91	-91
Q ³ /ppm	-100	-100	-100	-100	-100
Q ⁴ /ppm	-110	-109	-109	-109	-109

Für die Ermittlung der unterschiedlichen Anteile an Benzol- und Divinylbenzol-Brücken in den bifunktionellen Kern-Schale-Produkten wurden die ¹³C-Signale bei 133 ppm und 127 ppm genutzt (Abbildung 60). Diese Signale werden durch die jeweils chemisch äquivalenten vier Kohlenstoffatome am Benzolring der Benzol-Brücke bzw. der Divinylbenzol-Brücke hervorgerufen. Die relativen Intensitäten dieser Signale wurden ins Verhältnis zueinander gesetzt und der jeweils kleinere Wert als eins definiert, um das Verhältnis der

Brücken zu erhalten. Die ermittelten Werte sind im Vergleich zu den für die Synthese eingesetzten molaren Verhältnissen an BTEB zu BTEVB und den jeweiligen relativen Intensitäten in Tabelle 24 wiedergeben.

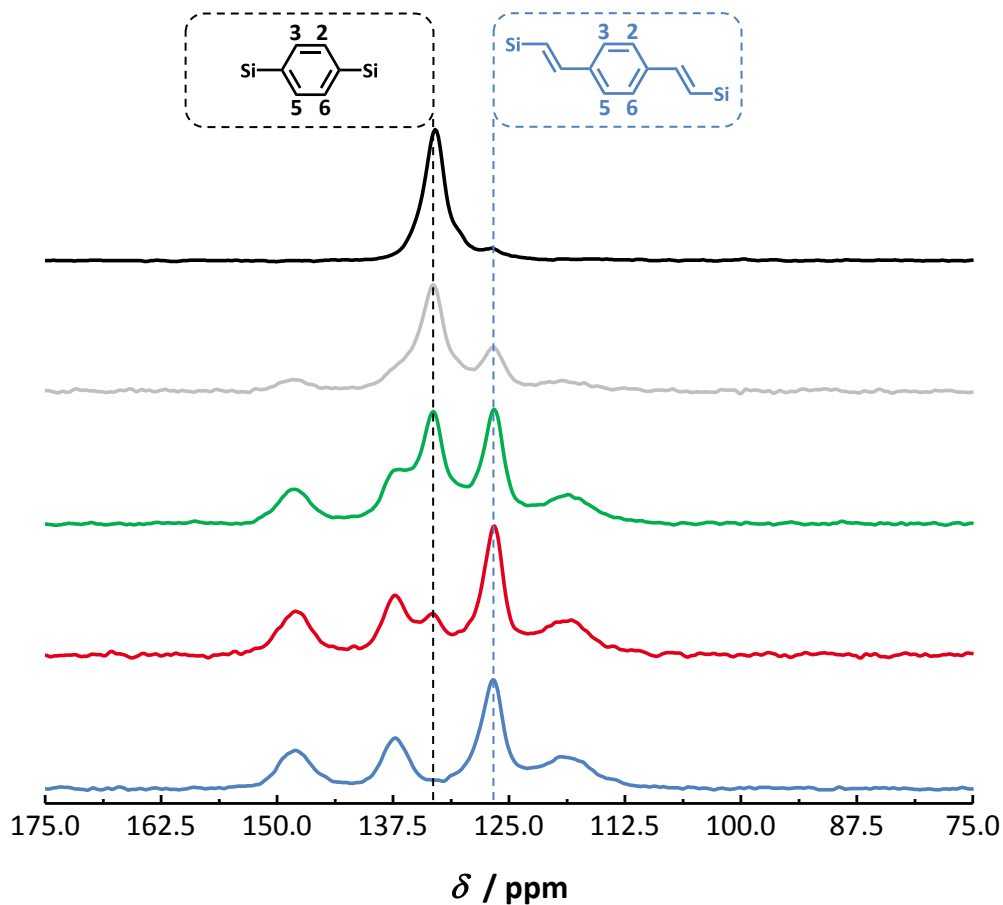


Abbildung 60 Ausschnitt der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau).

Tabelle 24 Auflistung der eingesetzten Stoffmengenverhältnisse an BTEB:BTEVB sowie der aus den ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren ermittelten relativen Intensitäten der ^{13}C -Signale bei 133 ppm (Benzol-Brücke) und 127 ppm (Divinylbenzol-Brücke) und die daraus berechneten Verhältnisse von Benzol- zu Divinylbenzol-Brücken in den Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale nach der kompletten Syntheseprozedur.

Stoffmengenverhältnis BTEB:BTEVB	relative Intensität 133 ppm:127 ppm	Verhältnis Benzol-:Divinylbenzol-Brücke
3:1	0.83:0.35	2.37:1.00
1:1	0.87:0.88	1.00:1.01
1:3	0.34:1.00	1.00:2.94

Die aus den ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Kern-Schale-Produkte mit bifunktioneller Schale ermittelten Verhältnisse von Benzol- zu Divinylbenzol-Brücken von 2.4:1, 1:1 und 1:2.9 zeigen, dass die eingesetzten molaren Verhältnisse an BTEB:BTEVB in den Kern-Schale-Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur größtenteils erhalten geblieben sind und dass die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften sowie die räumliche Dimension der einzelnen Organosilane keinen Einfluss auf das Aufwachsen dieser auf die Silica-Kerne haben.

Simultane Thermoanalyse

Mittels simultaner Thermoanalyse sollten die Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale zum einen in Hinblick auf ihre thermische Stabilität und zum anderen auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden. In Abbildung 61 sind die Thermogramme der drei unterschiedlichen Kern-Schale-Produkte mit bifunktioneller Schale (BTEB:BTEVB 3:1, 1:1 und 1:3) und der rein auf BTEB bzw. BTEVB basierenden Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur gezeigt. Weiterhin ist das Thermogramm von CTAB (violette Kurven) wiedergegeben, das bei den Synthesen der Kern-Schale-Partikel als Amphiphil eingesetzt wurde.

Die Materialien mit Benzol- und Divinylbenzol-Brücken in der Schalenstruktur zeigen alle eine ähnliche thermische Stabilität (ca. 300 °C) wie das rein BTEVB-basierte Kern-Schale-Material. Im Vergleich dazu weist das reine BTEB-basierte Produkt eine thermische Stabilität von ca. 400 °C auf. Dass die

thermisch Stabilität der Materialien mit bifunktionellen Schalen der des rein auf BTEVB basierenden Materials gleicht, war zu erwarten, da die thermische Stabilität der Materialien stark in Zusammenhang mit der Zersetzung der jeweiligen organischen Brückenfunktion steht.

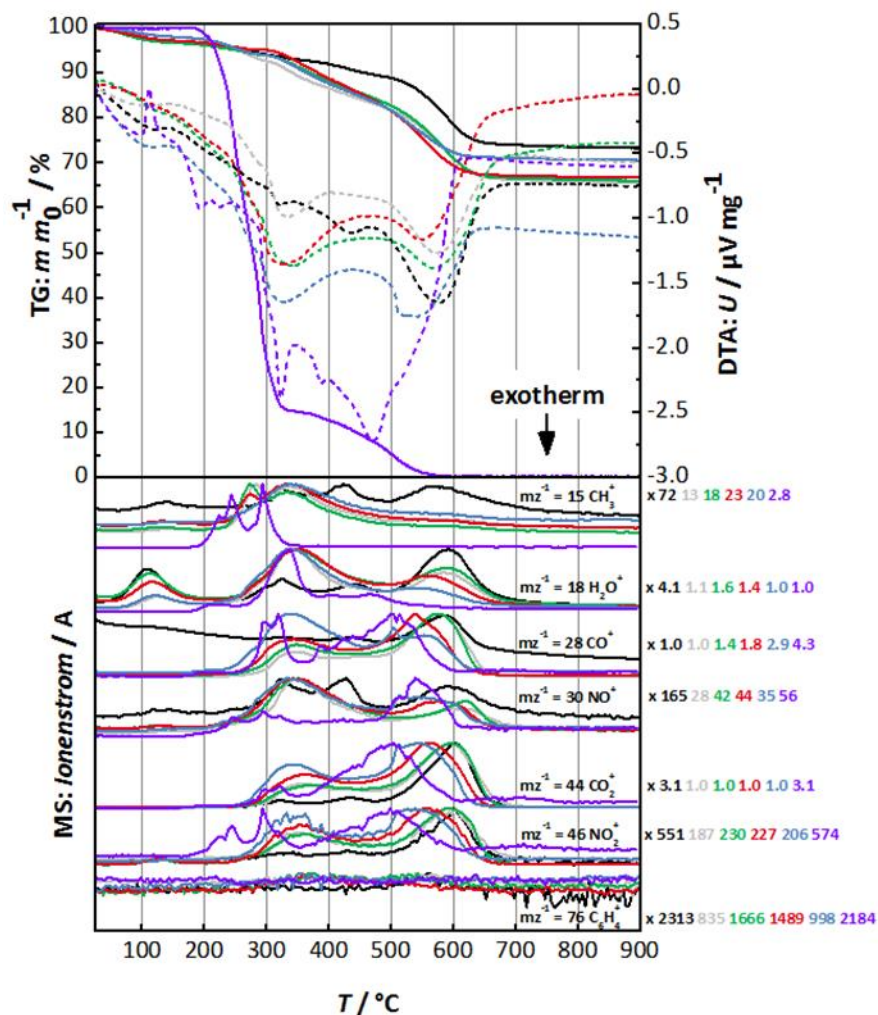


Abbildung 61 Simultane Thermoanalysen (Massenverlust: kompakte Kurve, Differenz-Thermoanalyse: gestrichelte Kurve) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Kern-Schale-Morphologie. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEB:BTEVB-basiertes Material (3:1, grau), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:1, grün), BTEB:BTEVB-basiertes Material (1:3, rot), BTEVB-basiertes Material (blau), CTAB (violett). Die Messungen wurden unter einer O₂/Ar-Atmosphäre (20/80 (V/V)) mit einer Heizrate von 5 Kmin⁻¹ durchgeführt.

Zur Bestimmung der Massenanteile der jeweiligen organischen Brückenfunktionen wurde ein Temperaturintervall von 400-900 °C für das rein BTEB-basierte Produkt gewählt. Für alle anderen Kern-Schale-Produkte wurde ein Temperatursegment von 300-900 °C genutzt. Für die Berechnung der Massenanteile der organischen Brückenfunktionen wurde dabei wie in

Abschnitt 4.2.5 beschrieben vorgegangen. Substanzen, die nicht zum eigentlichen Kern-Schale-Material gehören, wie physisorbiertes Wasser (siehe hierzu Abbildung 61: Massenverlust bei ca. 100 °C (mz^{-1} : 18)), wurden nicht in der Berechnung berücksichtigt, da als Startmasse die Masse zu Beginn der jeweiligen Zersetzung der organischen Brücke gewählt wurde. Die thermischen Stabilitäten (T_s) der einzelnen Kern-Schale-Materialien, die zur Berechnung der Massenanteile der organischen Brückenfunktionen verwendeten Temperaturintervalle sowie die experimentellen und theoretischen Massenanteile der organischen Brücken sind in der Tabelle 25 wiedergegeben.

Tabelle 25 Auflistung der Temperaturen (T_s), bis zu denen die einzelnen Materialien thermisch stabil sind sowie die genutzten Temperatursegmente (ΔT) für die Bestimmung der Massenanteile der organischen Brücken und die experimentellen und theoretischen Massenanteile der organischen Brückeneinheiten.

BTEB:BTEVB	$T_s/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	<i>experimenteller Massenanteil/%</i>	<i>theoretischer Massenanteil/%</i>
1:0	400	400-900	20	42
3:1	300	300-900	29	45
1:1	300	300-900	30	49
1:3	300	300-900	30	52
0:1	300	300-900	25	55

Es ist zu beachten, dass für die Ermittlung der theoretischen Massenanteile der organischen Brückenfunktionen ein Material, was zu 100% aus der jeweiligen Vorläuferverbindung oder dem Vorläuferverbindungsgemisch aufgebaut ist, genutzt wurde (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3.1, Unterkapitel: *Simultane Thermoanalyse*). Für die experimentell ermittelten Daten gilt dies nicht, da die Kern-Schale-Materialien nur zu einem bestimmten Teil aus dem jeweiligen Organosilan (BTEB oder/und BTEVB) aufgebaut sind und ein Komposit aus Silica-Kern und Organosilica-Schale darstellen. Aus diesem Grund sind die aus den simultanen Thermoanalysen ermittelten Massenanteile für die organischen Brückenfunktionen weitaus niedriger als

die theoretischen Werte. Um dennoch abschätzen zu können, ob die experimentellen und die theoretischen Daten miteinander korrelieren, wurde jeweils der Quotient aus experimentellem und theoretischem Massenanteil gebildet. Liegt eine gute Übereinstimmung von experimentellem und theoretischem Massenanteil für die jeweilige organische Brückenfunktion vor, müsste sich immer derselbe Quotient ergeben (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3.1, Unterkapitel: *Simultane Thermoanalyse*). So wurde für das rein BTEB-basierte Material ein Wert von 0.48 und für das rein BTEVB-basierte Material ein Wert von 0.45 ermittelt, was eine gute Übereinstimmung darstellt. Darüber hinaus zeigt der Vergleich mit einem ähnlichen Kern-Schale-Material aus der Literatur,^[82] dass ein Massenverlust von ca. 20 % für ein BTEB-basiertes Kern-Schale-Material zu erwarten ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die experimentell ermittelten Daten realistisch sind. Die Quotienten für die drei Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale liegen bei 0.64 (BTEB:BTEVB 3:1), 0.61 (BTEB:BTEVB 1:1) und 0.58 (BTEB:BTEVB 1:3). Damit sind sie weitaus größer als die der nur auf BTEB- bzw. BTEVB basierenden Kern-Schale-Materialien. Gleiches gilt für die ermittelten prozentualen Massenverluste der drei Kern-Schale-Produkte mit bifunktioneller Schale (siehe Tabelle 25). Dies deutet daraufhin, dass noch zusätzliche organische Substanzen, die erst bei über 300 °C anfangen, sich thermisch abzubauen, in den Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schale enthalten sein müssen. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Reste von CTAB, welches in einem Temperaturbereich von ca. 180-590 °C thermisch zersetzt wird (Abbildung 61 violettes Thermogramm). Als weiteres Indiz dafür, dass es sich um Reste des Amphiphils CTAB handelt, können die bei Temperaturen < 300 °C detektierten Masse-zu-Ladungsverhältnisse von m/z^{-1} : 15, 18, 28, 30, 44 und 46, welche den thermischen Zersetzungsprodukten (CH_3 , H_2O , CO , NO , CO_2 und NO_2) von CTAB zugeordnet werden können, angesehen werden, da sich die organischen Brückenfunktionen bei diesen Temperaturen noch nicht thermisch zersetzen. Aufgrund dieser Überlappung der Verbrennungsbereiche kann der tatsächliche prozentuale Massenanteil der organischen Brücken in den Kern-Schale-Partikeln mit bifunktioneller Schale nicht

ermittelt werden und auch keine Aussage darüber getroffen werden, in welchem Verhältnis die Benzol- zu den Divinylbenzol-Brücken vorliegen.

4.3.3 Fazit zu porösen Organosilica mit Kern-Schale-Morphologie

Wie zu Beginn des Kapitels 4.3 beschrieben, war das Ziel, monodisperse sphärische Partikel mit Kern-Schale-Morphologie herzustellen. Diese Materialien sollten aus unporösen Silica-Kernen und einer Organosilica-schale, die periodisch angeordnete Mesoporen sowie kristallähnliche Porenwände aufweist, aufgebaut sein. Für den Aufbau der Organosilicaschale wurden die bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA genutzt, um monofunktionelle Schalen darzustellen, (Abschnitt 4.3.1) sowie Mischungen von BTEB und BTEVB (3:1, 1:1 und 1:3 (n/n)), um Kern-Schale-Produkte mit bifunktionellen Schalen zu erzeugen (Abschnitt 4.3.2). Für die Darstellung der Kern-Schale-Materialien wurde eine zweigeteilte Synthesestrategie genutzt, die im ersten Syntheseschritt die Herstellung der Kern-Schale-Morphologie und im zweiten Syntheseschritt die Erzeugung von geordneten Strukturen auf mesoskopischer und molekularer Ebene über eine pseudomorphe Transformation beinhaltet. Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse zu den Kern-Schale Produkten mit monofunktioneller Schale und anschließend die zu den Kern-Schale-Materialien mit bifunktioneller Schalenstruktur zusammengefasst und ein Fazit gezogen.

Über elektronenmikroskopische Aufnahmen konnte für die Materialien mit monofunktioneller Schale unabhängig vom eingesetzten Organosilan aufgezeigt werden, dass einheitlich große rund 600 nm große Partikel mit Schalenstärken von ca. 60 nm hergestellt werden konnten und dass daher alle Produkte als Materialien mit Kern-Schale-Morphologie klassifiziert werden können. Die Kern-Schale-Materialien wiesen nach der pseudomorphen Transformation eine unterschiedlich ausgeprägte Mesoporosität auf, die scheinbar eine Abhängigkeit von der eingesetzten bis-silylierten Vorläuferverbindung zeigt. So wurde für das BTEB-basierte Kern-Schale-Material eine spezifische Oberfläche von $1019 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ermittelt, wohingegen für das BTEVA-basierte Material $614 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und für das BTEVB-basierte nur noch $364 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ gefunden wurden. Dies deutet daraufhin, dass die nötige Interaktion der Amphiphil-Mizellen (CTAB) mit den Vorläuferverbindungen

im Wasser-dominierten Reaktionssystem der pseudomorphen Transformation unterschiedlich stark ausgeprägt ist, was wahrscheinlich auf den unterschiedlich hydrophoben Charakter der eingesetzten Organosilane BTEB, BTEVB und BTEVA zurückgeführt werden kann. Ein weiterer entscheidender Faktor für die Herstellung von PMO-Materialien ist der pH-Wert. So werden in der Literatur^{[45][65][66][67][68][84]} für die Darstellung von hoch porösen PMO-Pulvern basierend auf BTEB, BTEVB oder BTEVA pH-Werte von > 13.5 beschrieben. Für die Synthesen der Kern-Schale-Partikel in dieser Arbeit wurde im ersten Syntheseschritt ein pH-Wert von ca. 11.4 und im zweiten Syntheseschritt, der pseudomorphen Transformation, ein pH-Wert von ca. 12.4 genutzt. Dass kein höherer pH-Wert verwendet wurde, liegt daran, dass es bei einem pH-Wert größer als 13 zur Zerstörung der vorher eingestellten Morphologie kommen würde. Trotz des nicht optimalen pH-Werts konnte für alle Kern-Schale-Materialien eine periodische Porenanordnung der Mesoporen erhalten werden. So liegt für das BTEB-basierte Kern-Schale-Produkt eine 2D-hexagonale Mesoporenordnung und für das BTEVB- bzw. BTEVA-basierte Kern-Schale-Material eine *worm-like*-Porenanordnung vor. Eine *crystal-like*-Anordnung der bis-silyloxyorganischen Brückeneinheiten in den Porenwänden konnte für keines der Kern-Schale-Materialien erreicht werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass es während der alkalisch katalysierten Synthese teilweise zum Abbau von reinen Silanol-Spezies ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteinen) aus den genutzten Silica-Kernen kommt und so über Co-Kondensation mit den Organosilanol-Spezies ($[\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3]^{6-}$ -Bausteine, R: Benzol-, Divinylbenzol- oder Divinylanilin-Brücke) zwei verschiedene (Organo)silanol-Spezies unterschiedlicher räumlicher Dimension und chemischer Eigenschaften in die Schalenstruktur integriert werden.

Über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie und simultane Thermanalyse wurde festgestellt, dass unabhängig von der eingesetzten bis-silylierten Vorläuferverbindung noch Reste des Amphiphils CTAB in den Kern-Schale-Produkten nach der kompletten Syntheseprozedur gefunden werden. Dies ist wahrscheinlich auf die spezielle Morphologie der Materialien zurückzuführen. So besteht die Möglichkeit, dass durch die in TEM-Aufnahmen teilweise beobachtete Kavität zwischen Kern und Schale

Amphiphil-Moleküle für das bei der Extraktion eingesetzte Lösungsmittel nicht zugänglich sind. Darüber hinaus erschwert der vorhandene Silica-Kern der Kern-Schale-Partikel die Extraktion, da für die vorliegenden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Ionen eine stärkere Interaktion mit der Kopfgruppe des Tensids (CTAB), aufgrund dessen höheren Ladungsdichte, vorliegt.

Für die Darstellung der Kern-Schale-Materialien mit bifunktionellen Schalen wurden, wie oben bereits angeführt, die Organosilane BTEB und BTEVB genutzt. Über die zweistufige Synthese konnten so einheitlich große sphärische Kern-Schale-Partikel erhalten werden, die unterschiedliche Anteile an Benzol- und Divinylbenzol-Brücken in der Schalenstruktur aufweisen. Auch für die Kern-Schale-Partikel mit bifunktionellen Schalen zeigt sich, dass der simultane Einsatz zweier unterschiedlicher Organosilane kaum Einfluss auf deren Morphologie und Partikelgröße hat. Die spezifische Oberfläche der erhaltenen Kern-Schale-Materialien nimmt mit steigendem Anteil an Divinylbenzol-Brücken ab und nähert sich dem Wert des BTEVB-basierten Kern-Schale-Produkts an (BTEB:BTEVB/spezifische Oberfläche: 1:0/1019 m^2g^{-1} , 3:1/774 m^2g^{-1} , 1:1/619 m^2g^{-1} , 1:3/546 m^2g^{-1} , 0:1/364 m^2g^{-1}). Alle Kern-Schale-Produkte wiesen nach der kompletten Syntheseprozedur eine gewisse Ordnung der Mesoporen auf. Es konnte allerdings in Abhängigkeit vom eingesetzten molaren Mischungsverhältnis der Vorläuferverbindungen BTEB und BTEVB ein Verlust der mesoskopischen Ordnung beobachtet werden: Diese nahm mit steigendem Anteil an Divinylbenzol-Brücken in den Materialien ab. Kristallähnliche Porenwände konnten auch für diese Materialien nicht erhalten werden. Der Grund hierfür ist der gleiche wie für die Materialien, deren Schalen auf einem Organosilan basieren, wobei sogar drei verschiedene (Organo)silanol-Spezies im Reaktionssystem vorliegen ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ und die jeweiligen $[\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3]^{6-}$ -Bausteine). Genauso wie für die Kern-Schale-Materialien mit monofunktioneller Schale wurden auch in den Endprodukten der Materialien mit bifunktioneller Schalenstruktur Reste des Amphiphils CTAB gefunden, was auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden kann. Über das Verhältnis der relativen Intensitäten der ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Signale der jeweils vier äquivalenten Kohlenstoffatome am aromatischen Ring der Benzol- und Divinylbenzol-Brücke konnte das Verhältnis zwischen diesen Brücken-

funktionen in den einzelnen bifunktionellen Kern-Schale-Materialien ermittelt werden. Hierbei zeigt sich, dass die beiden Organosilane BTEB und BTEVB trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und geometrischen Dimensionen zu ähnlichen Anteilen (Benzol-:Divinylbenzol-Brücke: 2.4:1, 1:1 und 1:2.9) wie im Gemisch der Ausgangsvorläuferverbindungen (genutzte molare Verhältnisse: 3:1, 1:1 und 1:3) in den bifunktionellen Kern-Schale-Endprodukten integriert sind. Abschließend kann festgehalten werden, dass die gewählten Synthesebedingungen für die pseudomorphe Transformation zu besser geordneten PMO-Materialien mit höheren spezifischen Oberflächen führen je höher der Anteil an Benzol-Brücken ist. Somit sind die gewählten Synthesebedingungen für die Vorläuferverbindung BTEB als besser geeignet anzusehen.

4.4 Poröse Organosilica mit Hohlkugel-Morphologie

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln auf die Darstellung von PMO-Materialien mit Kugel- bzw. Kern-Schale-Morphologie eingegangen wurde, soll in diesem Abschnitt die Synthese von periodisch mesoporösen Organosilica mit Hohlkugel-Morphologie beschrieben und diskutiert werden. Diese Hohlkugel-Materialien sollten dabei aus einheitlich großen sphärischen Partikeln bestehen, die aus einer mehrere 100 nm durchmessenden Kavität und einer hochporösen dünnen Schale, welche die Kavität umschließt, aufgebaut sein. Die in der Schale befindlichen Mesoporen sollten periodisch geordnet sein und deren Porenwände eine *crystal-like*-Anordnung der bisilyloxyorganischen Einheiten aufweisen. Zum Aufbau der Schale sollten wieder die bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA genutzt werden, um so unterschiedliche organische Brückenfunktionen (Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylanilin-Brücke) in die Materialien zu integrieren. Abbildung 62 fasst die gewünschten Syntheseziele noch einmal graphisch zusammen.

In der Literatur werden unterschiedliche Synthesestrategien beschrieben, um die poröse Hohlkugel-Morphologie zu erhalten (siehe hierzu auch Abschnitt 1.3.5) So werden z. B. Kombinationen aus *hard* und *soft templating*, welche einhergehen mit selektiven Ätzstrategien, reine *soft templating* Ansätze oder völlig Templat-freie Synthesen verwendet, die auf einer Eigen-templatisierung der eingesetzten Silane basieren.^{[14][142][212][213]}

Für die Darstellung der porösen Hohlkugelnanopartikel in dieser Dissertation wurde eine Kombination aus *hard* und *soft templating* gewählt, ähnlich der Synthese der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Kern-Schale-Partikel. Anstelle der verwendeten Silicapartikel wurden kugelförmige PMMA-Partikel (die PMMA-Partikel wurden nach einer modifizierten Synthese von Schroden *et al.*^[214] synthetisiert) als Kernmaterial genutzt. Diese sollten einfacher aus dem Komposit zu entfernen sein als Silicapartikel, da PMMA gegenüber sehr vielen organischen Lösungsmitteln instabil ist und sich bei Temperaturen von 300 bis 450 °C in Inertgas-Atmosphäre zersetzt (eigene Erfahrungswerte aus der Laborarbeit).

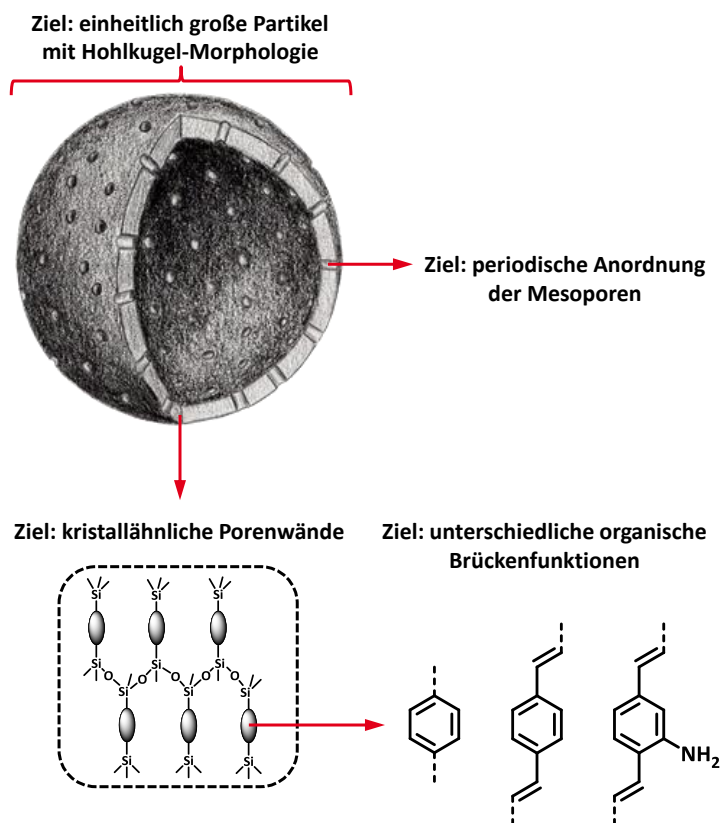


Abbildung 62 Graphische Zusammenfassung der Syntheseeziele für die Darstellung von porösen Organosilica mit Hohlkugel-Morphologie. Bei den organischen Brückenfunktionen handelt es sich um Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylanilin-Brücken, die über die Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB bzw. BTEVA in das jeweilige Material integriert werden sollen.

Die Versuche, die sphärischen PMMA-Partikel über eine alkalisch katalysierte, amphiphilunterstützte Synthese mit einer Schale aus Organosilica auf Basis von BTEVB bzw. BTEVA zu ummanteln und somit ein Kern-Schale-Komposit aufzubauen, aus welchem anschließend die PMMA-Partikel wieder selektiv entfernt werden können, waren im Wesentlichen erfolglos. So konnten zwar mesoporöse Materialien generiert werden, welche aber sehr breite Porengrößenverteilungen aufwiesen und nahezu röntgenamorph waren. Der größte Nachteil war allerdings, dass die Organosilane BTEVB und BTEVA im Gegensatz zu BTEB nicht auf den kugelförmigen PMMA-Partikeln aufwuchsen, sondern separiert von diesen kondensierten. So konnten mesoporöse Organosilicapulver aus BTEVB und BTEVA erhalten werden, aber keine Hohlkugeln (Ergebnisse nicht gezeigt). Dass keine Hohlkugel-Morphologie aus diesen beiden Vorläuferverbindungen erhalten werden konnte, ist eventuell auf die unterschiedlich gearteten chemischen Eigenschaften der verschiedenen organischen Brücken der eingesetzten

Vorläuferverbindungen zurückzuführen. So könnte die Möglichkeit bestehen, dass es zwischen den Divinylbenzol- bzw. Divinylanilin-Brücken und den PMMA-Partikeloberflächenfunktionen ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$) zu Wechselwirkungen kommt, die von abstoßender Natur sind und daher ein Aufwachsen einer Organosilicaschicht auf den PMMA-Partikel unterbunden wird. Dies ist für das BTEB nicht der Fall gewesen, da es im Vergleich zum BTEVB bzw. BTEVA nur eine aromatische Funktion besitzt und keine olifinischen Komponenten, die eventuell für die repulsiven Wechselwirkungen gegenüber den PMMA-Partikel verantwortlich sind.

Daher wird in diesem Kapitel nur auf die Darstellung von PMO-Materialien mit Hohlkugel-Morphologie auf Basis der Vorläuferverbindung BTEB eingegangen. Hierfür wurden drei unterschiedliche Syntheserouten genutzt. Diese Syntheserouten unterschieden sich hauptsächlich dadurch, dass bei der ersten Syntheseroute die Ummantelung der PMMA-Partikel mit BTEB bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, wohingegen dies bei der zweiten Syntheseroute über einen Raumtemperatur- sowie Solvothermal-syntheseschritt ($90\text{ }^\circ\text{C}$) vorgenommen wurde. Bei der dritten Syntheseroute wurde eine pseudomorphe Transformation an dem Syntheseprodukt aus der ersten Syntheseroute durchgeführt, um so die gewünschten Materialeigenschaften zu erhalten. Die Materialien, die über diese Syntheserouten erhalten wurden, werden im Folgenden mit den Abkürzungen HK-RT, HK-ST und HK-pT benannt. Hierbei steht HK für Hohlkugel und RT, ST bzw. pT für Raumtemperatur, solvothermal und pseudomorphe Transformation. In Abbildung 63 sind die einzelnen verwendeten Syntheserouten zur besseren Übersicht graphisch wiedergegeben.

Für die Ummantelung der PMMA-Partikel mit einer BTEB-basierten Organosilicaschale wurde auf allen Syntheserouten ein ammoniakalisch katalysierter (pH-Wert ca. 11.7), durch das Amphiphil CTAB unterstützter, Syntheseschritt gewählt, der bei der Synthese von HK-RT bzw. HK-pT bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Für die Synthese von HK-ST wurde nach dem Raumtemperaturschritt noch eine Solvothermal-Behandlung bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ angeschlossen. Hierbei sollte das CTAB als Vermittler zwischen den PMMA-Partikeln und dem BTEB dienen sowie als strukturdirektierendes Agens und Porogen. Das CTAB wurde anschließend durch Lösungsmittel-

extraktion aus den Kompositmaterialien wieder entfernt. Abschließend wurden über eine Pyrolyse in Argon-Atmosphäre bei 350 °C und anschließende Extraktion mit Aceton die PMMA-Partikel selektiv entfernt und so die Materialien HK-RT und HK-ST mit Hohlkugel-Morphologie erhalten. Um das Material HK-pT darzustellen wurde das Material HK-RT bei einem pH-Wert von ca. 12.4 pseudomorph transformiert. Für die pseudomorphe Transformation wurden eine Synthesetemperatur von 100 °C und das Amphiphil CTAB verwendet.

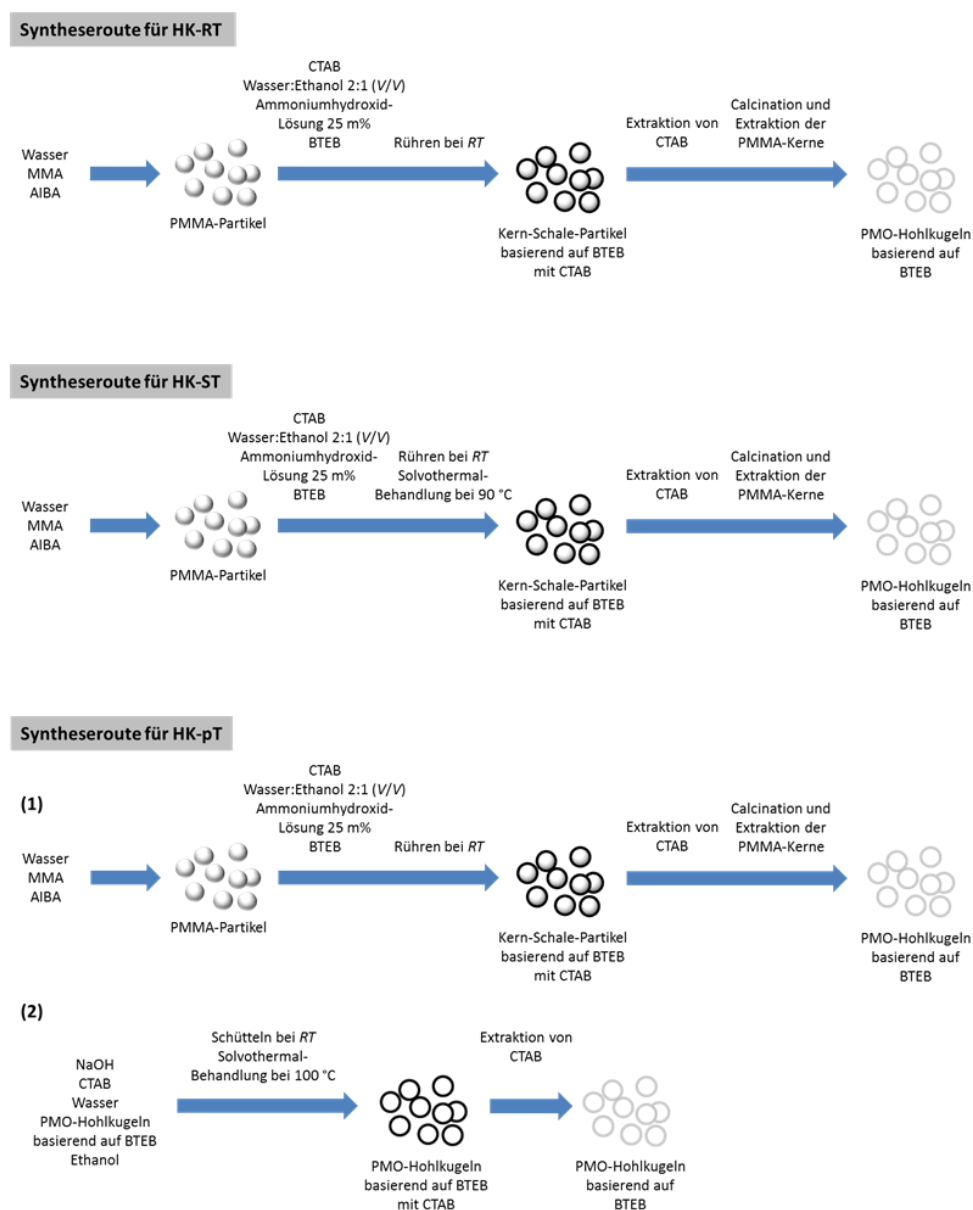


Abbildung 63 Schematische Darstellung der Syntheserouten für die porösen Organosilica mit Hohlkugel-Morphologie. (oben) Syntheseroute für das Material HK-RT, (Mitte) Syntheseroute für das Material HK-ST, (unten) Syntheseroute für das Material HK-pT. MMA: Methylmethacrylat, AIBA: 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, PMMA: Polymethylmethacrylat.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse zu den drei unterschiedlichen Materialien HK-RT, -ST und -pT sortiert nach verschiedenen physikochemischen Analysemethoden beschrieben und diskutiert.

4.4.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Über elektronenmikroskopische Experimente sollte untersucht werden, ob über die gewählten Syntheserouten sphärische monodisperse Partikel einheitlicher Größe hergestellt werden konnten. Darüber hinaus wurde anhand von TEM-Aufnahmen evaluiert, ob es sich um Materialien mit Hohlkugel-Morphologie handelt und, wenn ja, welche Schalenstärken diese aufweisen. In Abbildung 64 sind REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel, welche für die Darstellung der Materialien HK-RT, -ST und -pT genutzt wurden, sowie die Ergebnisse von dynamischen Streulicht-Experimenten an diesen Partikeln gezeigt.

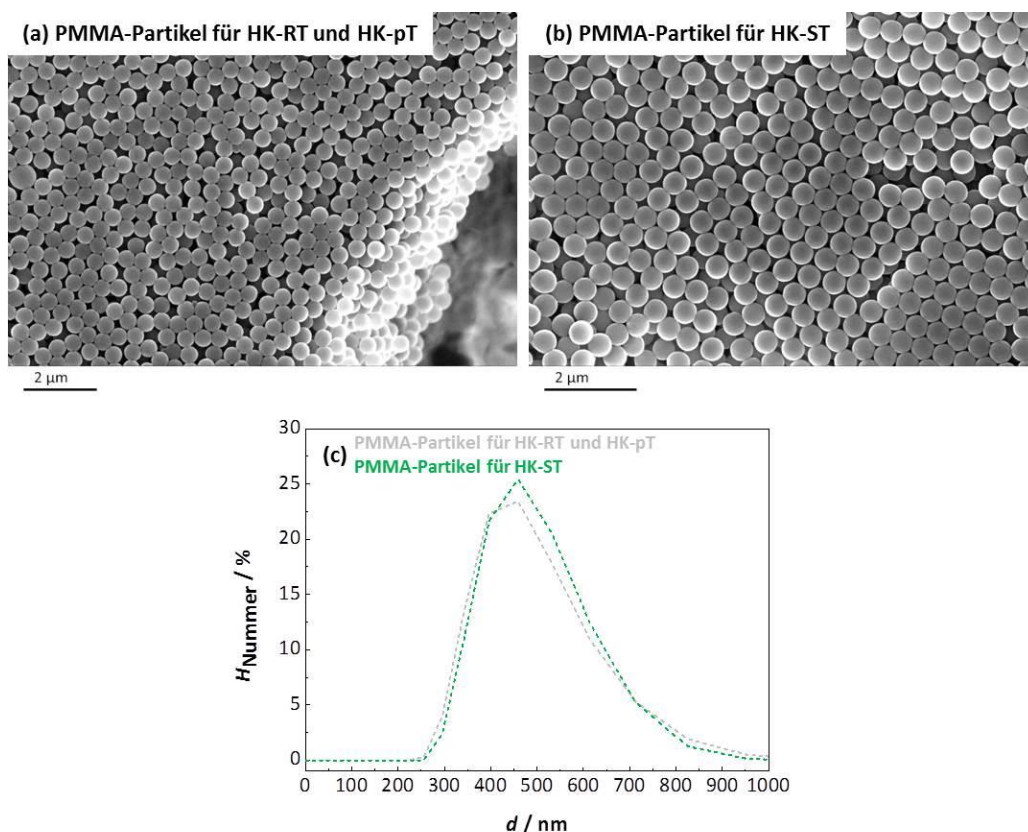


Abbildung 64 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie die Ergebnisse von dynamischen Streulicht-Experimenten der PMMA-Partikel, welche für die Darstellung von HK-RT, -ST und -pT verwendet wurden. (a) PMMA-Partikel für HK-RT und HK-pT, (b) PMMA-Partikel für HK-ST, (c) arithmetisches Mittel der Einzelmessungen der dynamischen Streulicht-Experimente an den jeweiligen PMMA-Partikeln (PMMA-Partikel für HK-RT und HK-pT (grau), PMMA-Partikel für HK-ST (grün)).

Die Partikelgröße der PMMA-Template lag demnach bei ca. 500 nm. Die über diese beiden Methoden erhaltenen Werte zeigen dabei eine gute Übereinstimmung. Es ist hierbei aber darauf hinzuweisen, dass sowohl aus den REM-Aufnahmen als auch über die Streulicht-Experimente nicht der exakte Partikeldurchmesser erhalten wird. So ist es für die REM-Messungen notwendig, dass elektrisch isolierende Material mit einer leitfähigen Kohlenstoffschicht zu bedampfen, was zu leicht größeren Partikeldurchmessern führt. Aus den dynamischen Streulicht-Experimenten wird der hydrodynamische Durchmesser erhalten, der sich aus dem Durchmesser der Partikel und der Solvathülle des genutzten Lösungsmittels zusammensetzt.

Wird davon ausgegangen, dass die aufgedampfte Kohlenstoffschicht bei den REM-Experimenten immer die gleiche Schichtdicke aufweist, kann aus der Differenz der Durchmesser der Syntheseendprodukte und der PMMA-Partikel die Schalenstärke ermittelt werden ($L_{\text{Schale}} = 0.5 \cdot (d_{\text{Endprodukt}} - d_{\text{PMMA-Partikel}})$). Die zur Ermittlung der Partikeldurchmesser der Syntheseendprodukte HK-RT, -ST und -pT genutzten REM-Aufnahmen sind in Abbildung 65 (a), (c) und (e) gezeigt. Durch das Ummanteln der PMMA-Partikel mit BTEB und die anschließende Entfernung der verwendeten Template CTAB und PMMA nimmt der Durchmesser der Materialien um 13.4 % für HK-RT und 16.1 % für HK-ST zu. Für HK-pT wird ein prozentualer Zuwachs des Partikeldurchmessers von 23.4 % gefunden. Dass der Wert für HK-pT zehn Prozentpunkte höher als der für HK-RT liegt, kann als erstes Indiz dafür gesehen werden, dass es durch die pseudomorphe Transformation zur Erzeugung von neuen Poren in der Schale gekommen ist, welche diese durch einen höheren Platzbedarf zum Schwellen bringen.

Den in Abbildung 65 (b), (d) und (f) gezeigten TEM-Aufnahmen kann entnommen werden, dass es sich bei allen drei Syntheseendprodukten um Materialien mit Hohlkugel-Morphologie handelt, die aus etwa 400 nm durchmessenden Kavitäten und Schalen von 30 bis 60 nm Stärke aufgebaut sind. Dass die ermittelten Durchmesser der Kavitäten geringer sind als die Partikeldurchmesser der eingesetzten PMMA-Partikel, kann durch eine während der pyrolytischen Entfernung (10 h, 350 °C, Argon-Atmosphäre) der PMMA-Partikel stattfindende Schrumpfung des Organosilicanetzwerks erklärt werden. In Tabelle 26 sind die aus den REM-Aufnahmen ermittelten

Durchmesser der PMMA-Partikel und der Syntheseendprodukte sowie die aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Durchmesser der Kavitäten zusammengefasst. Darüber hinaus sind die mit beiden Methoden ermittelten Schalenstärken angegeben.

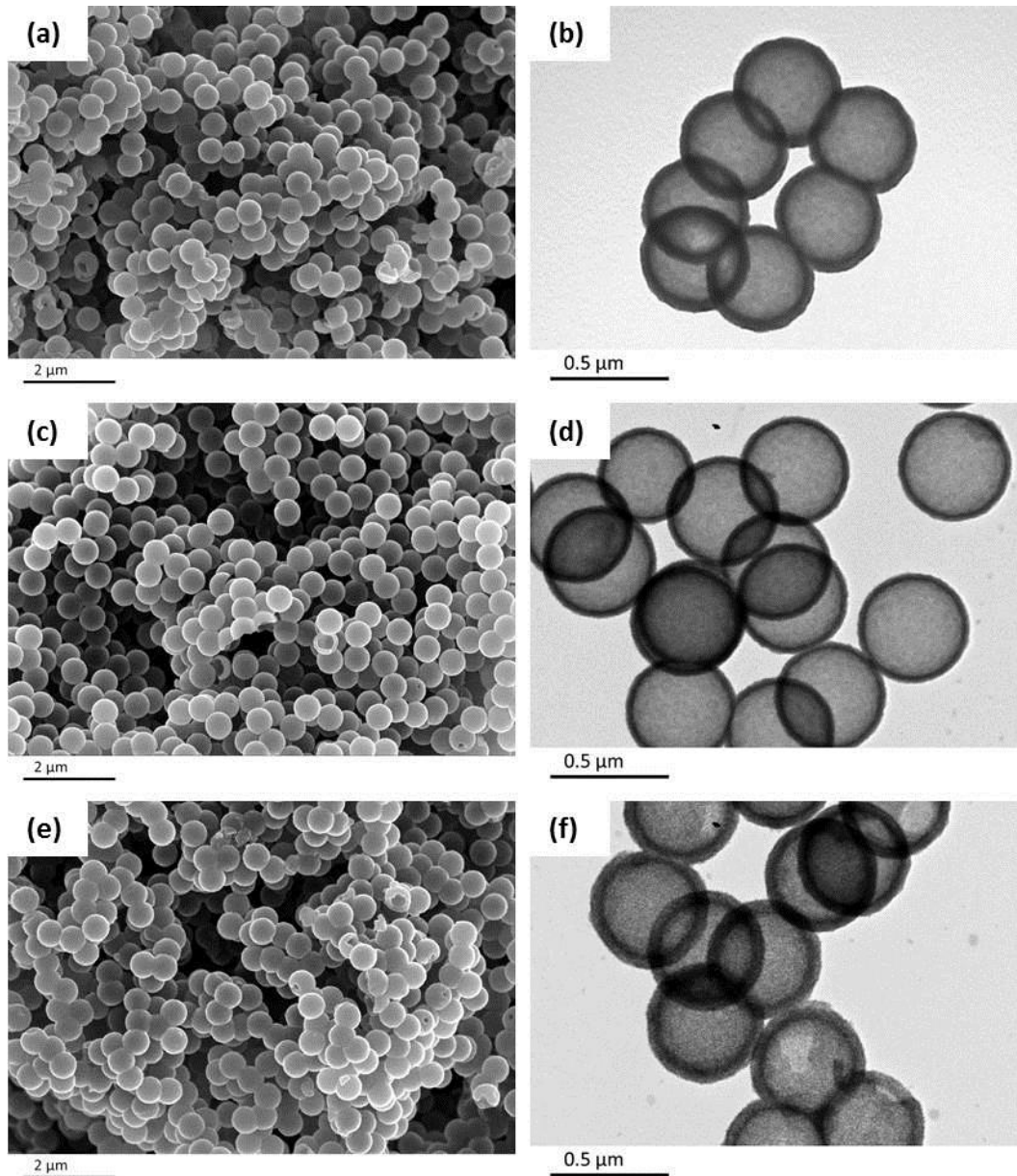


Abbildung 65 Rasterelektronenmikroskopische und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der unterschiedlichen Syntheseendprodukte. ((a) REM, (b) TEM) HK-RT, ((c) REM, (d) TEM) HK-ST, ((e) REM, (f) TEM) HK-pT.

Der aus der oben beschriebenen Berechnungsgrundlage ermittelte Anteil der Schale am Gesamtpartikel liegt zwischen 12 und 19 % für die verschiedenen Syntheseendprodukte und ergibt Schalenstärken von 34 nm für HK-RT, 42 nm für HK-ST und 59 nm für HK-pT (aus den REM-Aufnahmen ermittelt).

Die exakten Schalenstärken aus den TEM-Aufnahmen für die einzelnen Produkte sind: 38 nm für HK-RT, 33 nm für HK-ST und 58 nm für HK-pT. Der Vergleich der aus den REM- bzw. TEM-Aufnahmen ermittelten Schalenstärken zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung. Die auftretenden leichten Abweichungen der Werte (REM *versus* TEM) für die einzelnen Materialien können auf Messungenauigkeiten bei der Ermittlung der Schalenstärke aus den REM- bzw. TEM-Aufnahmen zurückgeführt werden.

Tabelle 26 Auflistung der aus REM- bzw. TEM-Aufnahmen ermittelten Partikeldurchmesser der PMMA-Partikel (d_{PMMA}) und der resultierenden Syntheseendprodukte HK-RT, -ST und -pT ($d_{\text{Endprodukte}}$) sowie der Durchmesser der inneren Partikelkavitäten ($d_{\text{Kavität}}$) und der Schalenstärke (L_{Schale}) der einzelnen Materialien.

Material	REM			TEM	
	$d_{\text{PMMA}}/\text{nm}$	$d_{\text{Endprodukt}}/\text{nm}$	$L_{\text{Schale}}/\text{nm}$	$d_{\text{Kavität}}/\text{nm}$	$L_{\text{Schale}}/\text{nm}$
HK-RT	500	567	34	376	38
HK-ST	517	600	42	417	33
HK-pT	500	617	59	408	58

Durch die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen kann abschließend festgehalten werden, dass über alle drei verschiedenen Syntheserouten monodisperse gleichgroße sphärische Partikel mit Hohlkugel-Morphologie erhalten wurden und somit eines der gewünschten Syntheseziel erreicht wurde.

4.4.2 Stickstoff-Physisorptionsanalyse

Mittels Stickstoff-Physisorptionsanalyse sollte für die drei auf BTEB basierenden Hohlkugel-Materialien HK-RT, HK-ST und HK-pT untersucht werden, inwieweit sich die unterschiedlichen Synthesebedingungen auf die auftretende Porosität in der Schale der Hohlkugel-Partikel auswirken. Hierbei war von besonderem Interesse, ob und wenn ja wie sich die Porositätseigenschaften von HK-pT, das über eine pseudomorphe Transformation aus HK-RT hergestellt wurde, von dessen Porositätscharakteristika unterscheiden. Abbildung 66 zeigt die Stickstoff-Physi-

sorptionsisothermen und die zugehörigen Porengrößenverteilungen der einzelnen Materialien mit Hohlkugel-Morphologie.

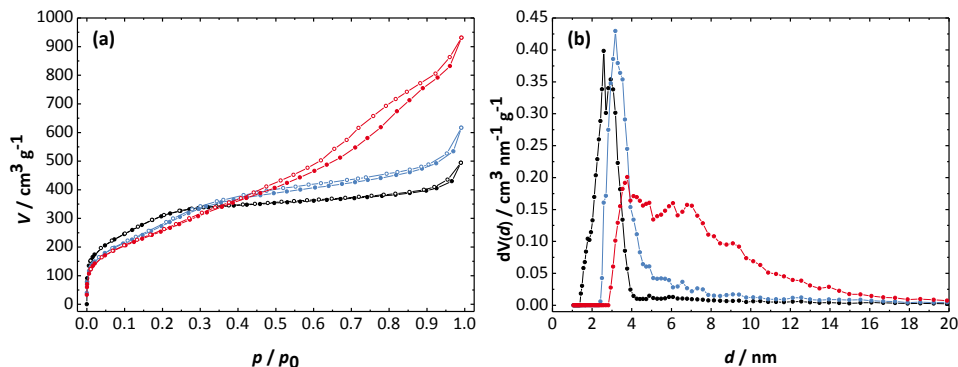


Abbildung 66 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (a) und die zugehörigen Porengrößenverteilungen (b) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie (NLDFT-Kernel: N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). HK-RT (schwarz), HK-ST (blau), HK-pT (rot).

Die Isothermen der drei Materialien mit Hohlkugel-Morphologie zeigen alle einen Verlauf, der einer Typ IVa (HK-pT) bzw. Typ IVb (HK-RT und HK-ST) Standardisotherme entspricht. Hierbei unterscheidet sich der Verlauf der einzelnen Isothermen bis zu einem Relativdruck von ca. 0,3 kaum. Ab diesem Relativdruck zeigen sich Unterschiede für die Isothermen von HK-RT, -ST und -pT. Das Material HK-RT weist ab diesem Relativdruck keine weitere Aufnahme an Stickstoff und dadurch einen Isothermenverlauf parallel zur Abszisse auf, was dafür spricht, dass dieses Material eine schmale Porengrößenverteilung aufweist. Dies wird durch die Porengrößenverteilung bestätigt, die Poren zwischen 1,5 und 4 nm zeigt. Die Isotherme von HK-ST weist dagegen ab dem Relativdruck von 0,3 einen weiteren leichten Anstieg auf. Dies spricht für eine Verschiebung der Porengrößenverteilung zu höheren Werten. Dies wird wiederum durch die Porengrößenverteilung bestätigt, die Poren zwischen 2,5 und 8 nm zeigt. Die etwas zu höheren Porengrößen verschobene Porengrößenverteilung von HK-ST gegenüber der von HK-RT kann über die an HK-ST durchgeführte Solvothermal-Behandlung bei 90 °C erklärt werden. Hierbei wird durch die erhöhte Reaktionstemperatur dem Reaktionssystem mehr Energie zugeführt, was dazu führen

kann, dass es für die CTAB-Moleküle zu leicht unterschiedlichen Packungsdichten kommt und somit etwas größere Poren für HK-ST erhalten werden. Die Stickstoff-Physisorptionsisotherme des pseudomorph transformierten Materials HK-pT steigt ab dem Relativdruck von 0.3 weiter sehr stark an (um ca. $700 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), was für eine sehr breite Porengrößenverteilung spricht. Dies wird durch die Porengrößenverteilung bestätigt, die Poren zwischen 3 und 16 nm zeigt. Die Ursache hierfür könnten Reste von PMMA im Ausgangsmaterial (HK-RT) für die pseudomorphe Transformation sein. Diese konnten über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie simultane Thermoanalyse nachgewiesen werden (siehe hierzu auch die Abschnitte 4.4.4 und 4.4.5). Durch die durchgeführte pseudomorphe Transformation könnte es dann dazu kommen, dass diese PMMA-Reste aus der Organosilicaschalenstruktur der Hohlkugeln entfernt werden und so unterschiedlich große Hohlräume in Mesoporendimensionen in der Schalenstruktur von HK-pT entstehen.

Interessanterweise haben alle drei Materialien trotz der stark voneinander abweichenden Mesoporengrößenverteilungen eine nahezu identische spezifische Oberfläche zwischen 1000 und $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der klassische Auswertebereich für die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode bei einem Relativdruckbereich von 0.05 bis 0.3 liegt^[4] und in diesem Relativdruckbereich alle drei Stickstoff-Physisorptionsisothermen nahezu identisch verlaufen (Abbildung 66 (a)). Darüber hinaus zeigt die Isotherme von HK-pT eine Hysterese, die in ihrer Form an eine Typ III Standardhysterese erinnert. Diese wird wahrscheinlich durch die unterschiedlichen ablaufenden Prozesse bei der Porenfüllung bzw. Porenentleerung hervorgerufen (Kapillarkondensation *versus* klassische Verdampfung). Dieser Unterschied führt zu einer Hysterese, wenn eine bestimmte kritische Porengröße, die vom Adsorptionssystem und der Temperatur abhängt, überschritten wird. So tritt z. B. für die Adsorption von Stickstoff und Argon in zylindrischen Poren bei 77 K bzw. 87 K eine Hysterese auf wenn Poren größer ca. 4 nm im Adsorbens vorliegen.^[4] Abschließend sind in Tabelle 27 die spezifische Oberflächen sowie die Maximalwerte der Porengrößenverteilungen für die drei unterschiedlichen auf BTEB basierenden Materialien mit Hohlkugel-Morphologie zusammengefasst.

Tabelle 27 Aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen erhaltene Daten der auf BTEB basierenden Materialien mit Hohlkugel-Morphologie.

Material	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
HK-RT	1090	2.6
HK-ST	1101	3.2
HK-pT	1002	3.8

4.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Nachdem über elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie über Stickstoff-Physisorptionsanalyse für die Materialien HK-RT, HK-ST und HK-pT aufgezeigt wurde, dass es sich um Materialien mit Hohlkugel-Morphologie, die eine mesoporöse Schale besitzen, handelt, sollte über röntgenographische Experimente untersucht werden, inwieweit die vorliegenden Mesoporen einer periodische Anordnung unterliegen. Darüber hinaus wurde untersucht, ob über die gewählten Syntheserouten kristall-ähnliche Porenwände in den einzelnen Materialien erzeugt werden konnten. In Abbildung 67 sind die Röntgendiffraktogramme von HK-RT, HK-ST und HK-pT für die Winkelbereiche von $0-10^\circ$ sowie $5-50^\circ 2\theta$ dargestellt.

Hier zeigt sich, dass für die Materialien HK-RT und HK-ST von einem PMO-Material gesprochen werden kann. Es lässt sich bei ca. $2^\circ 2\theta$ (HK-RT: 2.1° , entspricht einem d -Wert von 4.3 nm; HK-ST: 1.9° , entspricht einem d -Wert von 4.6 nm) ein Reflex identifizieren, der durch eine periodische Anordnung der Mesoporen in der Schale der Hohlkugel-Partikel hervorgerufen wird. Somit kann für diese beiden Hohlkugel-Produkte von einer *worm-like*-Porenanordnung gesprochen werden.

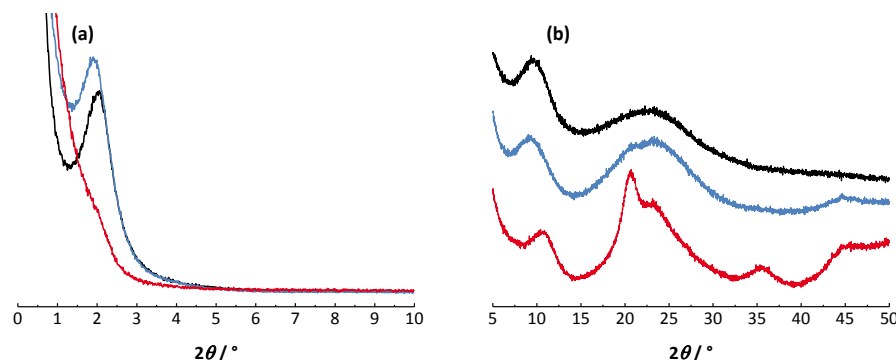


Abbildung 67 Röntgenpulverdiffraktogramme ((a): Kleinwinkelbereich 0-10° 2θ , (b): Weitwinkelbereich 5-50° 2θ) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Hohlkugelmorphologie. HK-RT (schwarz), HK-ST (blau), HK-pT (rot).

Dass keine höher geordneten Porensysteme (z. B. hexagonal oder kubisch) gefunden werden konnten, liegt eventuell daran, dass es sich bei der Schale der Materialien um eine gekrümmte Struktur handelt, die eine solche Anordnung der Mizellen verhindert. Die leicht unterschiedliche Lage dieses Reflexes für HK-RT gegenüber HK-ST ist zum einen in den verschiedenen Mesoporengrößen (HK-RT: 2.6 nm zu HK-ST: 3.2 nm, siehe Abschnitt 4.4.2, Tabelle 27) und zum anderen in der Möglichkeit, dass unterschiedlich dicke Porenwände in HK-RT bzw. HK-ST vorliegen können, begründet. Am wahrscheinlichsten ist, dass beides zusammen die leicht unterschiedliche Lage der Reflexe hervorruft.

Für HK-pT, welches über eine pseudomorphe Transformation aus dem Hohlkugel-Produkt HK-RT dargestellt wurde, lässt sich bei 2° 2θ nur noch eine leichte Reflexschulter finden. Dies zeigt, dass für dieses Material mit Hohlkugel-Morphologie nahezu keine Ordnung, der in der Schalenstruktur befindlichen Mesoporen vorliegt. Offensichtlich wurde die *worm-like*-Porenanordnung des Ausgangsmaterials HK-RT durch die pseudomorphe Transformation nahezu zerstört. Dies liegt, wie bereits in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, wahrscheinlich an den im Ausgangsmaterial vorliegenden Resten an PMMA, die durch den pseudomorphen Transformationsprozess aus dem BTEB-basierten Organosilicanezwerk entfernt werden, wodurch es zur Bildung von stark unterschiedlich großen Mesoporen in der Schale von HK-pT kommt, die eine Porenordnung erschweren.

Das Ziel, ein BTEB-basiertes Hohlkugel-PMO-Material mit kristallähnlichen Porenwänden herzustellen konnte für das Hohlkugel-Material HK-pT erreicht werden. Im Röntgendiffraktogramm können Reflexlagen für lamellar angeordnete Benzol-Brückeneinheiten identifiziert werden, welche d -Werten von 8.2, 3.8, 2.5 und 2.0 Å zugeordnet werden können. Diese Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur (d -Werte: 7.6, 3.8, 2.5 und 1.9 Å)^[45] für ein BTEB-basiertes PMO-Pulver mit kristallähnlichen Porenwänden. Der leicht abweichende d -Wert von 8.2 Å kann eventuell dadurch erklärt werden, dass die Schale von HK-pT eine gekrümmte Struktur hat und es somit zu einer leichten „Verzerrung“ der lamellaren Anordnung der Benzol-Brückeneinheiten kommt. Dass es sich um keine „perfekte“ lamellare Anordnung der organischen Brückeneinheiten handelt, zeigt auch, dass die gefunden Reflexe breiter sind als die von Inagaki *et al.*^[45] beschriebenen Reflexlagen für ein BTEB-basiertes PMO-Pulver mit kristallähnlichen Porenwänden. Dass eine *crystal-like*-Anordnung nur für das Material HK-pT und nicht für die Materialien HK-RT und HK-ST dargestellt werden konnte (vergleiche Diffraktogramme in Abbildung 67 (b)), liegt wahrscheinlich daran, dass die Monomer-Bausteine in der Schale des Ausgangsmaterials für die pseudomorphe Transformation räumlich schon nahe beieinander liegen und so die nötigen Wechselwirkungen (z. B. π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Benzolringen der organischen Brücken) zur Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung während des Transformationsprozesses besser wirken können. Dahingegen ist die räumliche Trennung der Monomer-Bausteine bei den Synthesen von HK-RT bzw. HK-ST größer, da hier das BTEB von außen zum gesamten Reaktionssystem gegeben wird und nicht schon als Organosilicaschalenstruktur im Reaktionssystem vorliegt. Die Umorientierung der organischen Brückeneinheiten in der Schale wird dadurch ermöglicht, dass es zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Si-O-Si-Bindungsbruch und -bildung durch die als Katalysator eingesetzten Hydroxidionen kommt. Warum es für die Hohlkugel-Materialien HK-RT und HK-ST trotz alkalisch katalysierter Synthese (pH-Wert ca. 11.7, Base: Ammoniumhydroxid-Lösung 25 m%) nicht zur Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden kommt, kann neben dem geringeren pH-Wert gegenüber der pseudomorph

Transformation (pH-Wert ca. 12.4, Base: Natriumhydroxid) vielerlei Ursachen haben. So können die Lösungsmittelzusammensetzung, die Anwesenheit der PMMA-Partikel, die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen usw. ebenfalls einen Einfluss auf die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden haben. Dass einige dieser Syntheseparameter einen direkten Einfluss auf die Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung haben, wird in dieser Dissertation im Abschnitt 4.6 aufgezeigt und diskutiert.

Abschließend sind die Materialeigenschaften von HK-RT, -ST und -pT, die über die Röntgenpulverdiffraktometrie erhalten wurden, in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der auf BTEB basierenden verschiedenen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
HK-RT	(+)	(-)
HK-ST	(+)	(-)
HK-pT	(-)	(+)

(+): positiv

(-): negativ

4.4.4 Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie wurde genutzt, um festzustellen, ob die organische Brückenfunktion in den BTEB-basierten PMO-Materialien mit Hohlkugel-Morphologie nach den einzelnen Syntheserouten weiterhin intakt ist und inwieweit diese einen integralen Bestandteil der Schalenstruktur darstellt.

Über die chemischen Verschiebungen bei 133 ppm ($C_{\text{aryl-H}}$) sowie 127 ppm ($C_{\text{aryl-Si}}$) in den ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren (Abbildung 68) der BTEB-basierten Hohlkugel-Materialien HK-RT, -ST und -pT kann bestätigt werden, dass die Benzol-Brücken in den einzelnen Produkten intakt sind. Der Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren mit dem ^{13}C -Flüssigkeits-NMR-Spektrum von BTEB (Abschnitt 4.1.2) sowie mit der Literatur

(^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum eines alkalisch katalysiert hergestellten BTEB-basierten PMO-Pulvers)^[45] bestätigt dieses Ergebnis, da äquivalente ^{13}C -Signale bei den gleichen chemischen Verschiebungen vorliegen. Die einzelnen chemischen Verschiebungen, die für die Materialien auftreten, und die zugehörigen Strukturelemente sind zusammengefasst in Tabelle 29 wiedergegeben.

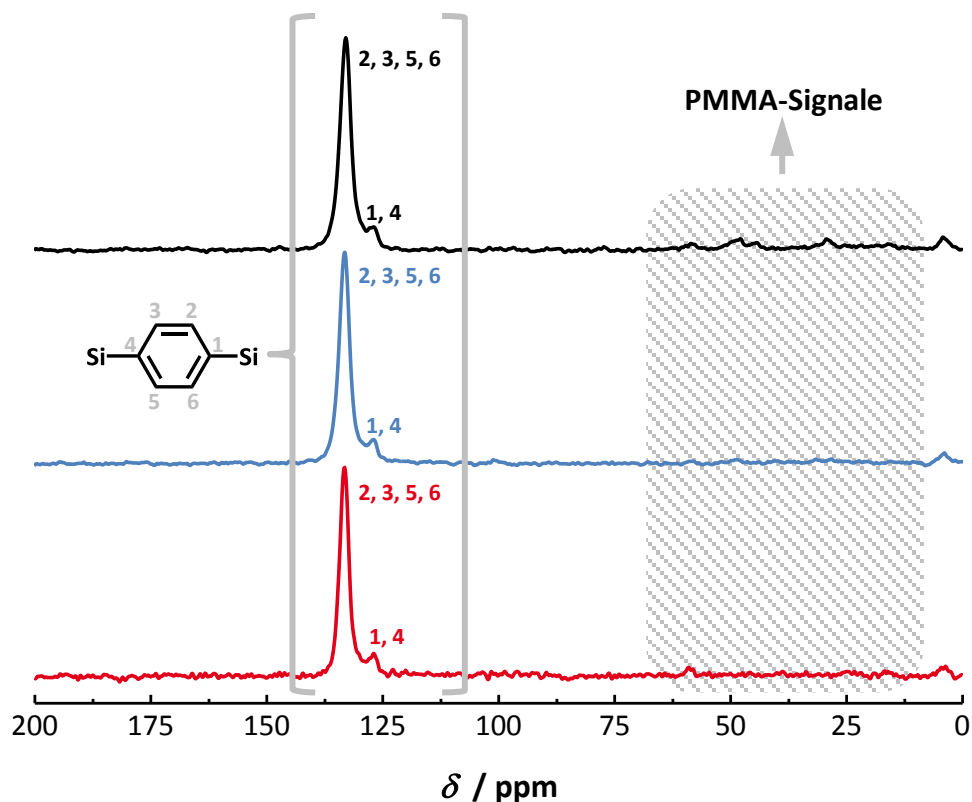


Abbildung 68 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie. HK-RT (schwarz), HK-ST (blau), HK-pT (rot). Der grau unterlegte Bereich markiert die Lage der durch PMMA verursachten Signale.

Darüber hinaus lassen sich im ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des Materials HK-RT weitere ^{13}C -Signale (58, 48, 44, 29 ppm) bei < 65 ppm (Bereich für aliphatische Kohlenstoffatome) finden, die durch noch vorhandene Reste von PMMA hervorgerufen werden, was ein Vergleich mit einer Veröffentlichung von Ishii *et al.*^[218] belegt, die sich mit der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie an reinen synthetischen Polymeren wie PMMA in dieser Publikation beschäftigt haben.

Damit wurde qualitativ bestätigt, was in den vorangegangenen Abschnitten zu den Materialien mit Hohlkugel-Morphologie bereits vermutet und als Ursache für die sehr bereite Mesoporengrößenverteilung (Abbildung 66 (b) rote Porengrößenverteilung) des Hohlkugel-Materials HK-pT angesehen wurde.

Tabelle 29 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der zugehörigen Strukturelemente für die auf BTEB basierenden verschiedenen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie.

Material	δ/ppm	Strukturelement
HK-RT	133	C2, C3, C5 C6
	127	C1, C4
HK-ST	133	C2, C3, C5 C6
	127	C1, C4
HK-pT	133	C2, C3, C5 C6
	127	C1, C4

Die in der Schalenstruktur befindlichen Reste von PMMA wurden während der pseudomorphen Transformation durch das Lösungsmittel ausgeschwemmt und die bleibenden Lücken bilden anschließend undefinierte Mesoporen in der Schale des Hohlkugel-Materials HK-pT. Das ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von HK-pT zeigt außerdem, dass die PMMA-Reste durch die pseudomorphe Transformation restlos aus dem Material entfernt wurden.

Ob die organischen Benzol-Brücken der Hohlkugel-Produkte HK-RT, -ST bzw. -pT einen integralen Bestandteil der Schalenstruktur und damit des Silicanezwerks darstellen, wurde über ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen (Abbildung 69) überprüft. Hier zeigt sich in Abhängigkeit von der gewählten Syntheseroute, dass ein unterschiedlicher Grad der Vernetzung des Organosilicanezwerks für die einzelnen Hohlkugel-Materialien vorliegt: Für HK-RT ist das T²-Signal (R-Si-(OSi)₂(OH)) das intensivste Signal. Dahingegen ist das Intensitätsverhältnis zwischen T²- (R-Si-(OSi)₂(OH)) und T³-Signal (R-Si-(OSi)₃) für HK-ST ausgeglichen und für HK-pT überwiegt das T³-Signal

(R-Si-(OSi)₃), so dass diesem Material der höchste Kondensationsgrad zugeschrieben werden kann.

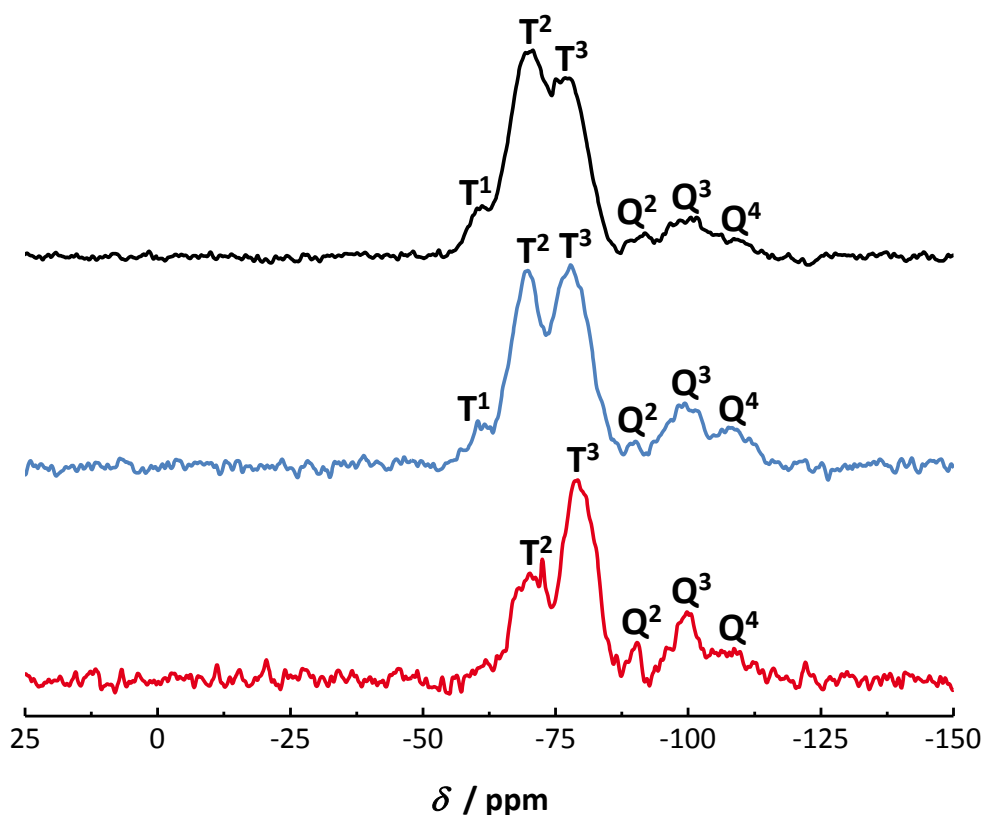


Abbildung 69 ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie. HK-RT (schwarz), HK-ST (blau), HK-pT (rot).

Die Unterschiede im Kondensationsgrad des Organosilicanetzwerks können zum einen darauf zurückgeführt werden, dass unterschiedliche Synthesetemperaturen (HK-RT: Raumtemperatur, HK-ST: Solvothermal-Behandlung bei 90 °C und HK-pT: Solvothermal-Behandlung bei 100 °C) genutzt wurden. So führt eine höhere Synthesetemperatur, aufgrund der höheren Reaktivität der Reaktanten, zu einem stärkeren Vernetzungsgrad des Organosilicanetzwerks. Die um 10 °C niedrigere Temperatur während der Solvothermal-Behandlung zur Darstellung von HK-ST gegenüber der pseudomorphen Transformation zur Erzeugung von HK-pT wurde gewählt, da PMMA-Partikel eine Glasübergangstemperatur von knapp über 100 °C haben. Durch die gewählten 90 °C sollte verhindert werden, dass die sphärischen PMMA-

Partikel sich beim Aufbau der Schale verformen und so die gewünschte Morphologie nicht erhalten wird.

Zum anderen wurde bei den einzelnen Syntheserouten mit unterschiedlichen Basen gearbeitet, was zu verschiedenen pH-Werten während der Synthesen führt (HK-RT: Ammoniumhydroxid, pH-Wert ca. 11.7; HK-ST: Ammoniumhydroxid, pH-Wert ca. 11.7 und HK-pT: Natriumhydroxid, pH-Wert ca. 12.4), der ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf den Kondensationsgrad hat. So führt ein höherer pH-Wert zu einer verstärkten Hydrolyse und Kondensation der Organosilica-Baueinheiten, was häufig einen höheren Kondensationsgrad zur Folge hat. Darüber hinaus wäre es auch denkbar, dass die PMMA-Partikel einen Einfluss auf den Aufbau bzw. Umbau des OrganosilicaneNetzwerks haben, da bei den vorliegenden alkalischen Bedingungen für die Sauerstoffatome der Ester-Funktion der PMMA-Partikel, ähnlich den der Organosilanol-Gruppen, die Möglichkeit eines nukleophilen Angriffs an den Siliciumatomen der Organosilane besteht. So sind beim Umbau des OrganosilicaneNetzwerks bei der pseudomorphen Transformation (HK-pT) keine PMMA-Partikel mehr im Reaktionssystem vorhanden, womit die eben beschriebenen zusätzlichen Wechselwirkungen wegfallen.

Alle drei ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der verschiedenen mesoporenen Produkte mit Hohlkugel-Morphologie zeigen einen leichten Anteil an Q^n -Signalen, was auf einen kaum auftretenden Bindungsbruch der Si-C-Bindung hindeutet und zeigt, dass über die gewählten Syntheserouten erfolgreich ein intaktes OrganosilicaneNetzwerk aufgebaut werden kann.

Abschließend sind die relevanten T^n - und Q^n -Signale der einzelnen ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen von HK-RT, -ST und -pT in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale für die auf BTEB basierenden verschiedenen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie.

Material	HK-RT	HK-ST	HK-pT
Signal			
T ¹ /ppm	-61	-60	---
T ² /ppm	-71	-70	-73
T ³ /ppm	-77	-78	-79
Q ² /ppm	-92	-90	-90
Q ³ /ppm	-102	-99	-100
Q ⁴ /ppm	-108	-108	-109

4.4.5 Simultane Thermoanalyse

Über simultane Thermoanalyse sollte für die drei unterschiedlichen BTEB-basierten mesoporösen Materialien mit Hohlkugel-Morphologie HK-RT, HK-ST und HK-pT zum einen die thermische Stabilität untersucht und zum anderen die Materialzusammensetzung eruiert werden. Die durchgeführten simultanen Thermoanalysen für die verschiedenen Hohlkugel-Produkte sind in Abbildung 70 wiedergegeben. Darüber hinaus ist eine thermische Analyse von reinem PMMA (Abbildung 70 graue Kurven) gezeigt, da, wie bereits in Abschnitt 4.4.4 über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie für HK-RT aufgezeigt, dieses Material noch Reste an PMMA aufweist.

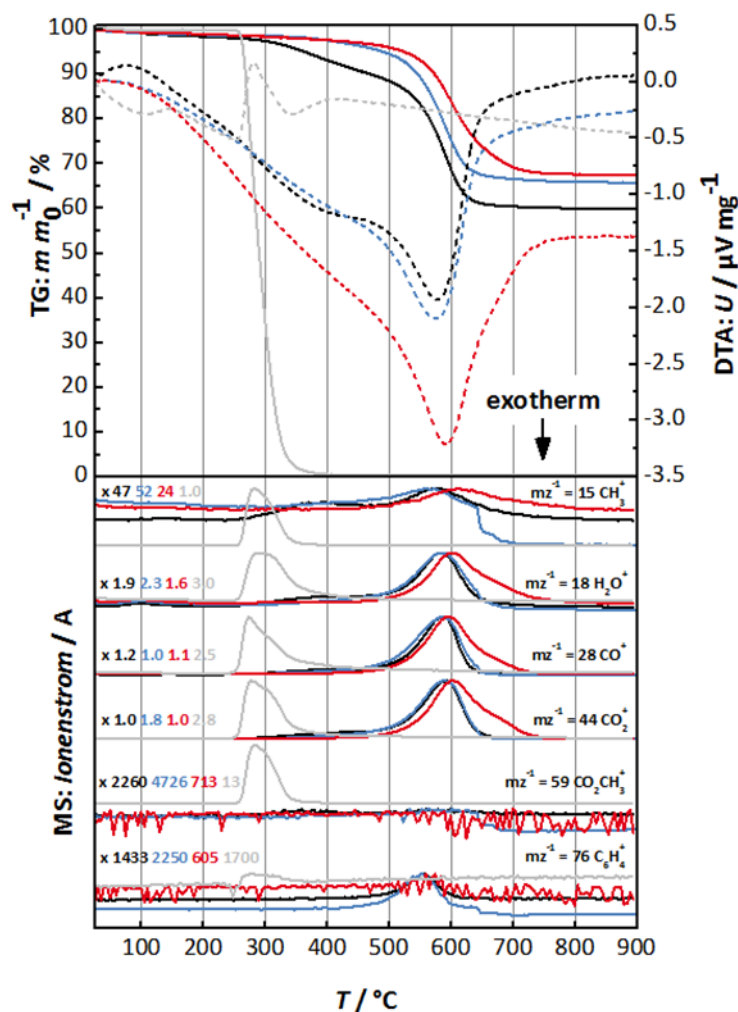


Abbildung 70 Simultane Thermoanalysen (Massenverlust: kompakte Kurve, Differenz-Thermoanalyse: gestrichelte Kurve) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit Hohlkugel-Morphologie. HK-RT (schwarz), HK-ST (blau), HK-pT (rot), PMMA (grau). Die Messungen wurden in einer O_2/Ar -Atmosphäre (20/80 (V/V)) mit einer Heizrate von $5 Kmin^{-1}$ durchgeführt.

Die Temperaturstabilität der unterschiedlichen Materialien liegt bei ca. 400 °C. Eine solche Temperatur ist für ein BTEB-basiertes mesoporöses Organosilica ein typischer Wert, der in dieser Dissertation auch für die weiteren auf BTEB basierenden Materialien anderer Morphologie gefunden wurde. Weiterhin zeigt sich, dass das bereits über die ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Analyse (Abbildung 68 schwarzes Spektrum) des Materials HK-RT qualitativ identifizierte Rest-PMMA auch in der thermogravimetrischen Messung (Abbildung 70 schwarzes Thermogramm) gefunden wird. So kann hier neben dem thermischen Abbau der Benzol-Brücken eine zweite Abbaustufe zwischen 200 und ca. 400 °C festgestellt werden, welche einen Massenverlust von rund 4-6 m% aufweist. Diese Abbaustufe kann PMMA

zugeordnet werden, was aus dem Vergleich mit der Messung von reinem PMMA hervorgeht (Abbildung 70 graues Thermogramm).

Für den Vergleich der aus den simultanen Thermoanalysen von HK-RT, -ST und -pT ermittelten prozentualen Anteile der organischen Benzol-Brücken am Hybridmaterial mit dem theoretischen Wert von 42.2 m% (Berechnungsgrundlage: $x = M(-C_6H_4-) \cdot 100 \% \cdot M(O_{1.5}Si-C_6H_4-SiO_{1.5})^{-1}$, $M(-C_6H_4-)$ 76.10 $gmol^{-1}$ und $M(O_{1.5}Si-C_6H_4-SiO_{1.5})$ 180.27 $gmol^{-1}$) zeigt sich ein ähnliches Bild wie schon für die anderen in dieser Arbeit beschriebenen BTEB-basierten Materialien. So werden für die drei unterschiedlichen BTEB-basierten Materialien mit Hohlkugel-Morphologie aus den experimentellen Daten der simultanen Thermoanalysen Massenanteile von ca. 30-36 m% für die Benzol-Brücken gefunden. Hierfür wurde jeweils ein Temperaturintervall von 400-900 °C gewählt und als Startmasse die Masse, die bei 400 °C vorliegt. So sollten Massenverluste durch Substanzen (z. B. physisorbierte Feuchte, Reste von PMMA etc.), welche nicht zum eigentlichen Hybridmaterial gehören, aus der Berechnung eliminiert werden. In Tabelle 31 sind die jeweilige thermische Stabilität (T_s) von HK-RT, -ST und -pT, die genutzten Temperaturintervalle zur Auswertung des Massenanteils der Benzol-Brücken am jeweiligen Hybridmaterial sowie die experimentell für die einzelnen BTEB-basierten Hohlkugel-Materialien ermittelten Massenanteile und der theoretische Massenanteil für ein Benzol-verbrücktes Material angegeben.

Tabelle 31 Auflistung der Temperaturen (T_s), bis zu denen die einzelnen Materialien thermisch stabil sind sowie die genutzten Temperatursegmente (ΔT) für die Bestimmung der Massenanteile der organischen Brücken und die experimentellen und theoretischen Massenanteile der organischen Brückeneinheiten.

Material	$T_s/^\circ C$	$\Delta T/^\circ C$	<i>experimenteller Massenanteil/%</i>	<i>theoretischer Massenanteil/%</i>
HK-RT	400	400-900	36	42
HK-ST	400	400-900	33	42
HK-pT	400	400-900	31	42

Wie bereits in Abschnitt 4.2.5 und auch in der Literatur^[224] beschrieben, wird vermutet, dass die unvollständige Kondensation der BTEB-basierten Hybrid-

materialien und/oder organische Fragmente, die bei der Verbrennungsanalyse zurückbleiben, dafür verantwortlich sind, dass ein geringerer Massenverlust im Vergleich zum theoretischen Wert von ca. 42 m% gefunden wird. Dies kann allerdings nur eingeschränkt als Ursache angesehen werden, da für Organosilicas basierend auf anderen bis-silylierten Vorläuferverbindungen (in dieser Dissertation: BTEVB oder BTEVA), die ebenfalls keinen vollständigen Kondensationsgrad aufweisen, sehr gute Überstimmungen mit dem jeweiligen theoretischen Wert gefunden wurden. Darüber hinaus führten Esquivel *et al.*^[224] an, dass mögliche organische Fragmente ab einer Verbrennungstemperatur von ca. 800 °C nicht mehr in den Verbrennungsrückständen identifiziert (mittels IR-Spektroskopie über zwei Banden bei ca. 2964 und 2907 cm⁻¹, C–H-Streckschwingung von Substanzen mit sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen) werden können und nur noch rein anorganisches Silica vorliegt. Da die in dieser Dissertation vorgenommenen simultanen Thermoanalysen bis einschließlich 900 °C unter einer O₂/Ar-Atmosphäre (20/80 (V/V)) durchgeführt wurden, können also eigentlich keine zurückgeblieben organischen Fragmente mehr in den Verbrennungsprodukten vorliegen und die ermittelten Massenverluste verfälschen. Abschließend ist damit festzuhalten, dass keine wirkliche Antwort auf die Fragestellung, wie diese starke Abweichung zu Stande kommt, gegeben werden kann. In den jeweiligen Thermogrammen von HK-RT, HK-ST und HK-pT konnten Masse-zu-Ladungsverhältnisse von m/z⁻¹: 15, 18, 28, 44, 59 und 76 bestimmt werden, die spezifischen Zersetzungsprodukten (siehe Abbildung 70) von Benzol-verbrücktem Organosilica und im Falle von HK-RT auch PMMA zugeordnet werden können.

4.4.6 Fazit zu porösen Organosilicas mit Hohlkugel-Morphologie

Die zu Beginn des Kapitels 4.4 formulierten Synthesziele, einheitlich große Partikel mit Hohlkugel-Morphologie herzustellen, die periodisch geordnete Mesoporen in der Schale und kristallähnliche Porenwände sowie unterschiedliche organische Brückenfunktionen (Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylnilin-Brücke) aufweisen, konnten nur teilweise erreicht werden.

Es zeigte sich, dass die Grundidee, die amphiphilunterstützte Ummantelung von sphärischen PMMA-Partikeln und das anschließende selektive Entfernen

der Template (CTAB und PMMA) nur bei Nutzung der Vorläuferverbindung BTEB funktionierte, wohingegen mit BTEVB und BTEVA kaum eine vollständige bis hin zu gar keiner Ummantelung der sphärischen PMMA-Partikel erreicht wurde und so zwar mesoporöse Organosilicapulver aus diesen Vorläuferverbindungen aber keine Hohlkugeln hergestellt werden konnten. Somit konnten nur Hohlkugel-Materialien hergestellt werden, die Benzol-Brücken in der Schalenstruktur aufwiesen. Für die Darstellung der BTEB-basierten Materialien wurden drei verschiedene Syntheserouten genutzt, deren Syntheseprodukte mit HK-RT, HK-ST und HK-pT benannt wurden. Hierbei steht HK für Hohlkugel, RT für Raumtemperatur, ST für solvothermal und pT für pseudomorphe Transformation. Die Syntheserouten unterschieden sich hauptsächlich dadurch, dass die Ummantelung der sphärischen PMMA-Partikel mit BTEB zum einen nur bei Raumtemperatur (HK-RT) und zum anderen bei Raumtemperatur gefolgt von einer Solvothermal-Behandlung bei 90 °C (HK-ST) durchgeführt wurde. Bei der dritten Syntheseroute wurde das Produkt HK-RT in einem zweiten Syntheseschritt pseudomorph transformiert (HK-pT).

Über die drei verschiedenen Syntheserouten konnten BTEB-basierte, einheitlich große, monodisperse Hohlkugeln mit hochporösen Schalen (HK-RT: 1090 m²g⁻¹, HK-ST: 1101 m²g⁻¹ und HK-pT: 1002 m²g⁻¹) hergestellt werden, deren maximale Porendurchmesser (HK-RT: 2.6 nm, HK-ST: 3.2 nm und HK-pT: 3.8 nm) im unteren Mesoporenbereich lagen. Für die Materialien HK-RT und HK-ST wurde über die Röntgenpulverdiffraktometrie eine *worm-like*-Porenordnung der Mesoporen in der Schalenstruktur identifiziert. Dahingegen führte die pseudomorphe Transformation von HK-RT zum fast vollständigen Verlust der vorhandenen Porenordnung. Der Verlust der Porenordnung kann eventuell auf noch im Ausgangsmaterial (HK-RT) befindliche Reste von PMMA (nachgewiesen über ¹³C-CP-MAS-Festkörper-NMR und simultane Thermoanalyse) zurückgeführt werden. Diese möglicherweise im mesoskopischen Größenbereich liegenden PMMA-Reste wurden im Verlauf der pseudomorphen Transformation aus der Schalenstruktur des Hohlkugel-Materials „ausgeschwemmt“ und so in der Organosilicaschale Mesoporen unterschiedlichster Größe und Lage erzeugt,

was zum Verlust der periodischen Porenordnung beim Produkt HK-pT geführt haben könnte.

Die gewünschte *crystal-like*-Anordnung in den Porenwänden konnte nur über die pseudomorphe Transformation für das Syntheseprodukt HK-pT erreicht werden. Der Hauptgrund hierfür könnte eine notwendige schon vorher vorhandene räumliche Nähe der organischen Brückenfunktionen des eingesetzten BTEB während der Synthese sein, damit die für die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden mitverantwortlichen π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Benzol-Brücken in ausreichender Stärke vorliegen. Diese räumliche Nähe ist durch die in der Schalenstruktur von HK-RT integrierten BTEB-Moleküle gegeben, die allerdings noch in amorpher Anordnung vorliegen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.3). So ist grundsätzlich zu überlegen, ob es für PMO-Materialien, für die eine *crystal-like*-Anordnung gewünscht ist, günstiger wäre, diese nachträglich durch eine alkalisch katalysierte, amphiphilunterstützte Behandlung von bereits kondensiertem porösem oder unporösem Organosilica zu erreichen. Eventuell könnten so auch *crystal-like*-Anordnungen von organischen Brückenfunktionen erreicht werden, für die diese bisher noch nicht beobachtet wurden, wie z. B. für nicht aromatische Systeme oder für Systeme, die nicht über π - π -Wechselwirkungen interagieren.

4.5 Poröse Organosilica mit inverser Opal-Morphologie

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits in einem Artikel mit dem Titel „*Hierarchical 3D-ordered macro-/mesoporous organosilicas with inverse opal morphology synthesized by a combination of nanocasting and pseudomorphic transformation*“ (T. Simon, F. J. Brieler and M. Fröba) im *Journal of Materials Chemistry C* publiziert.^[229]

Die inverse Opalstruktur ist eine Morphologie, die für PMO-Materialien bisher fast gänzlich ungenutzt ist. So ist dem Autor dieser Dissertation neben seiner eigenen Veröffentlichung nur eine weitere Publikation^[40] bekannt, in welcher über die Darstellung eines PMOs in Form eines inversen Opalfilms auf einem Trägermaterial berichtet wurde (siehe hierzu auch Abschnitt 1.3.5, Unterkapitel: *PMO-Materialien mit hierarchischer Porosität*). So können die im folgenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse und Materialien als grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet angesehen werden und bieten damit die Möglichkeit, neue Anwendungsgebiete für PMO-Materialien zu erschließen.

Ziel war es, hierarchisch aufgebaute Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie, die Ordnung auf makro- und mesoskopischer sowie molekularer Ebene aufweisen, herzustellen und zu charakterisieren. Diese inversen Opal-Materialien sollten neben periodisch geordneten Makro- und Mesoporen auch kristallähnliche Porenwände besitzen, die aus unterschiedlichen bis-silyloxyorganischen Brückeneinheiten bestehen. Für die Synthese der Materialien wurden die Organosilane BTEB, BTEVB und BTEVA verwendet, um in den Produkten mit inverser Opal-Morphologie die gewünschten Brückeneinheiten zu integrieren. In Abbildung 71 sind die gewünschten Syntheseeziele noch einmal graphisch wiedergegeben.

Ziel: hierarchisch aufgebaute Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie (Ordnung auf makro- und mesoskopischer sowie molekularer Ebene)

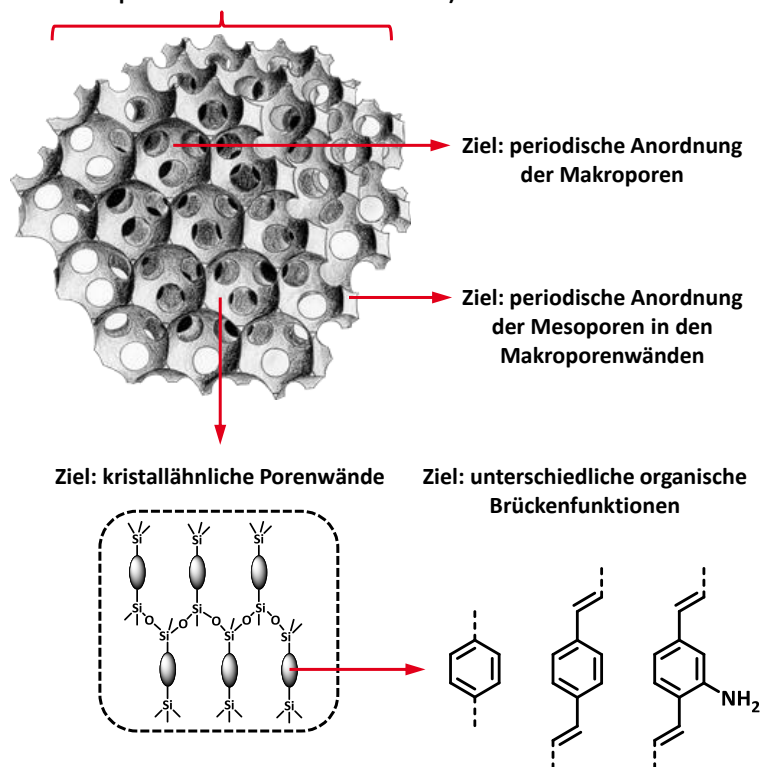


Abbildung 71 Graphische Zusammenfassung der Syntheseeziele für die Darstellung von porösen Organosilica mit inverser Opal-Morphologie. Bei den organischen Brückenfunktionen handelt es sich um Benzol-, Divinylbenzol- und Divinylanilin-Brücken, die über die Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB bzw. BTEVA in das jeweilige Material integriert werden sollen.

Für die Darstellung der Materialien mit inverser Opal-Morphologie wurde eine zweigeteilte Syntheseroute (Abbildung 72) genutzt. Im ersten Teil der Synthese wurden über eine radikalische Emulsionspolymerisation (modifizierte Synthese nach Schroden *et al.*)^[214] hergestellte sphärische PMMA-Partikel als *hard*-Templat verwendet. Diese wurden durch Zentrifugation zu einem PMMA-Kolloidkristall angeordnet und nach einem Trocknungsschritt bei 110 °C gesintert, um eine bessere Stabilität zu erhalten. Danach wurde der PMMA-Kolloidkristall mit einer der bis-silylierten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB oder BTEVA imprägniert und das erhaltene PMMA/Organosilan-Komposit bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Nach einer sauer katalysierten (ca. 1 M Salzsäure) Hydrolyse und Kondensation des jeweiligen Organosilans in den Tetra- bzw. Oktaederlücken des PMMA-Kolloidkristalls wurden die PMMA-Partikel durch Lösungsmittlextraktion wieder aus dem Komposit entfernt und so ein

makroporöser inverser Opal basierend auf einem der drei Organosilane erhalten. Im zweiten Teil der Synthese wurde das jeweilige geordnet makroporöse Material aus dem ersten Syntheseschritt einer alkalisch katalysierten pseudomorphen Transformation (pH-Wert ca. 12.4, Amphiphil CTAB) unterzogen, um periodisch geordnete Mesoporen und kristallähnliche Porenwände zu erzeugen. Abschließend wurde das Amphiphil CTAB mittels Lösungsmittelextraktion wieder entfernt.

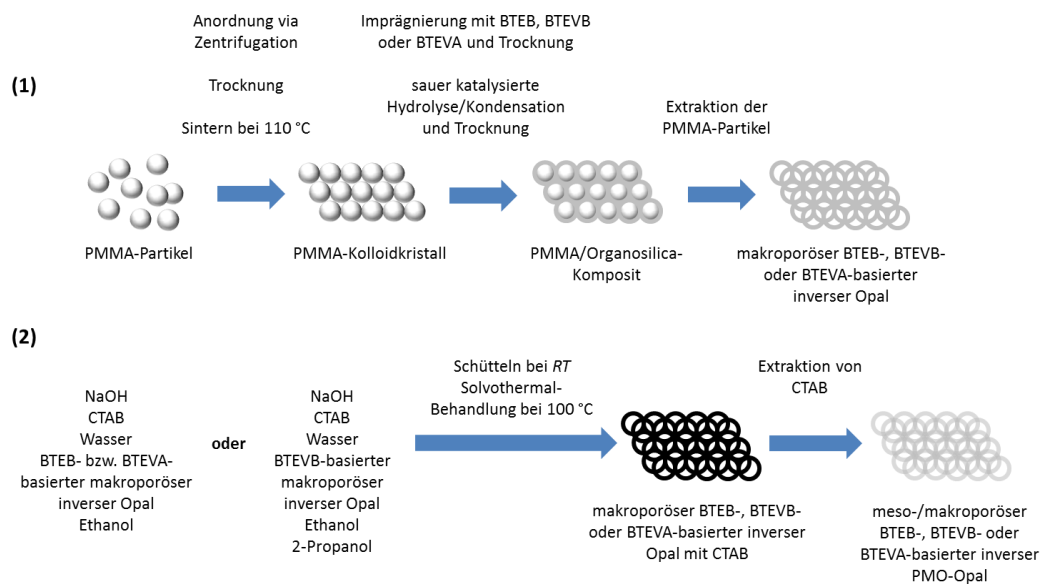


Abbildung 72 Schematische Darstellung der Syntheseroute für poröse Organosilica mit inverser Opal-Morphologie. (1) Darstellung der inversen Opal-Morphologie, (2) Erzeugung von periodisch angeordneter Mesoporosität sowie kristallähnlichen Porenwänden über pseudomorphe Transformation.

In den folgenden Abschnitten werden die Materialeigenschaften der so hergestellten Organosilicaprodukte unterteilt nach den genutzten Analysemethoden charakterisiert und diskutiert.

4.5.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die elektronenmikroskopischen Experimente wurden genutzt, um zu untersuchen, wie die hergestellten PMMA-Kolloidkristalle aufgebaut sind und welche Partikelgröße für die PMMA-Partikel in den Kolloidkristallen vorliegt. Außerdem wurde evaluiert, inwieweit über die gewählte Syntheseroute mit dem jeweiligen Organosilan BTEB, BTEVB oder BTEVA ein Negativabdruck (inverser Opal) der PMMA-Kolloidkristalle hergestellt werden konnte, und

welchen möglichen Einfluss die im zweiten Syntheseschritt angewendete pseudomorphe Transformation auf die Morphologie der Organosilica-materialien hat.

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie wurden mit demselben Typ PMMA-Kolloidkristall als Templat synthetisiert. Abbildung 73 zeigt REM-Aufnahmen des eingesetzten PMMA-Kolloidkristalls sowie das Ergebnis eines dynamischen Streulicht-Experiments an den PMMA-Partikeln, aus welchen der PMMA-Kolloidkristall aufgebaut ist.

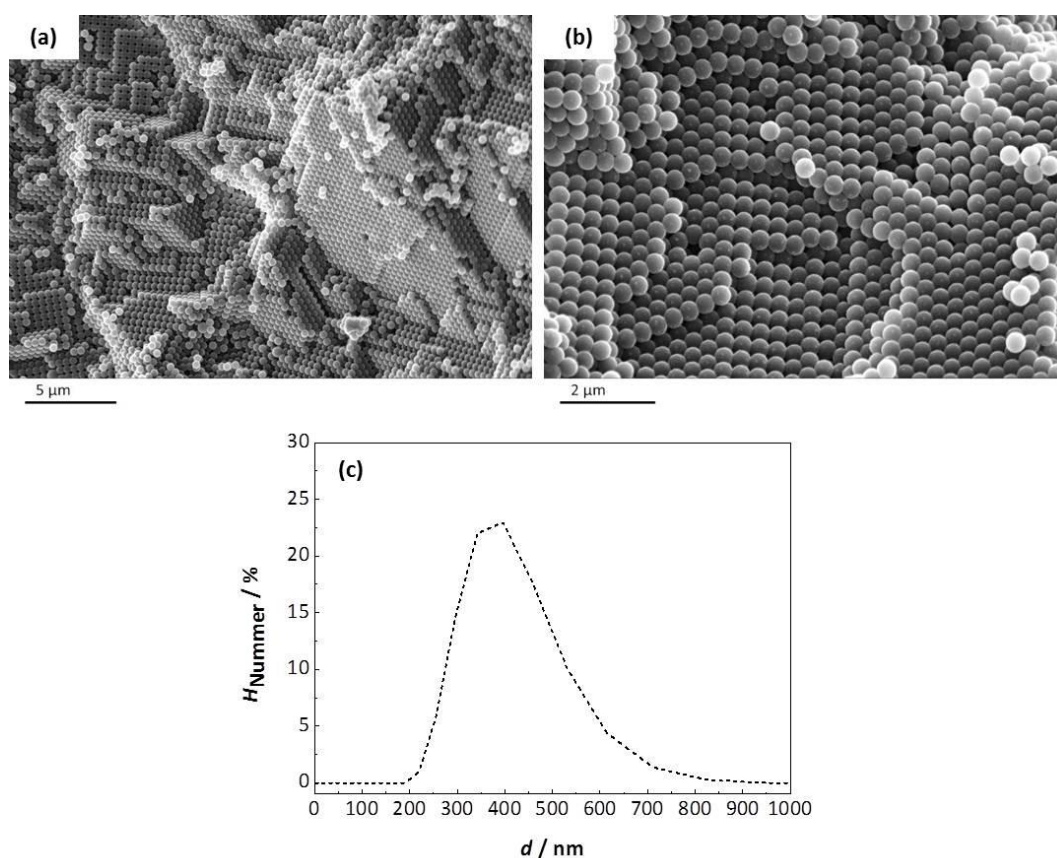


Abbildung 73 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie das Ergebnis eines dynamischen Streulicht-Experiments des PMMA-Kolloidkristalls bzw. der PMMA-Partikel. (a) und (b) REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung des PMMA-Kolloidkristalls, (c) arithmetisches Mittel der Einzelmessungen des dynamischen Streulicht-Experiments an den PMMA-Partikel, die für die Darstellung des PMMA-Kolloidkristalls genutzt wurden.

Der PMMA-Kolloidkristall ist aus dichtest gepackten sphärischen PMMA-Partikeln aufgebaut, die Durchmesser von ca. 390-420 nm (REM-Aufnahme: 417 nm, DLS-Experiment: 396 nm) aufweisen. Auf den REM-Aufnahmen ist auch zu sehen, dass der PMMA-Kolloidkristall keine einheitliche dichteste

Packung von hexagonaler oder kubischer Natur besitzt, sondern eine Mischung aus diesen Packungsarten darstellt. Darüber hinaus gibt es auch Bereiche, die nur eine kubisch primitive Packung der sphärischen PMMA-Partikel zeigen. Weiterhin ist zu beachten, dass die PMMA-Partikel für die REM-Aufnahmen mit einer Kohlenstoffschicht bedampft werden mussten, um die elektrische Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten. Daher handelt es sich bei dem ermittelten Partikeldurchmesser aus den REM-Aufnahmen auch nicht um die wahre Partikelgröße. Auch der aus dem DLS-Experiment ermittelte maximale Partikeldurchmesser der PMMA-Partikel stellt nicht die wahre Größe dar. Hierbei handelt es sich um den hydrodynamischen Durchmesser, der sich aus dem Durchmesser der untersuchten Partikel und einer Solvathülle zusammensetzt. Die Solvathüllenstärke hängt dabei vom untersuchten System ab. Da die ermittelten Werte für die Partikeldurchmesser aus den REM-Aufnahmen bzw. DLS-Experimenten aber nahezu identisch sind, kann der ermittelte Wert von rund 400 nm als eine realistische Abschätzung des Durchmessers der PMMA-Partikel angesehen werden.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 74) der inversen Opal-strukturierten Organosilicamaterialien nach dem ersten (klassisches *nanocasting*-Verfahren mit BTEB, BTEVB oder BTEVA in den Hohlräumen des kolloidalen Kristalls) und zweiten Syntheseschritt (pseudomorphe Transformation) zeigen, dass die gewünschte makroskopische Morphologie über die gewählte Syntheseroute erhalten wurde und auch durch die pseudomorphe Transformation nicht beeinflusst wird. So zeigt sich, dass über die Infiltration mit BTEB, BTEVB oder BTEVA und sauer katalysierte Hydrolyse und Kondensation der Vorläuferverbindungen in den interpartikulären Zwischenräumen des PMMA-Kolloidkristalls sowie abschließende Entfernung von diesem, unabhängig von der genutzten Vorläuferverbindung, gute Negativabdrücke des PMMA-Kolloidkristalls erhalten wurden. Die so synthetisierten Materialien mit inverser Opal-Morphologie (Abbildung 74 (a), (c) und (e)) weisen hauptsächlich eine dichteste Packung sphärischer Makroporen auf, die jeweils über zwölf Fenster miteinander verbunden sind.

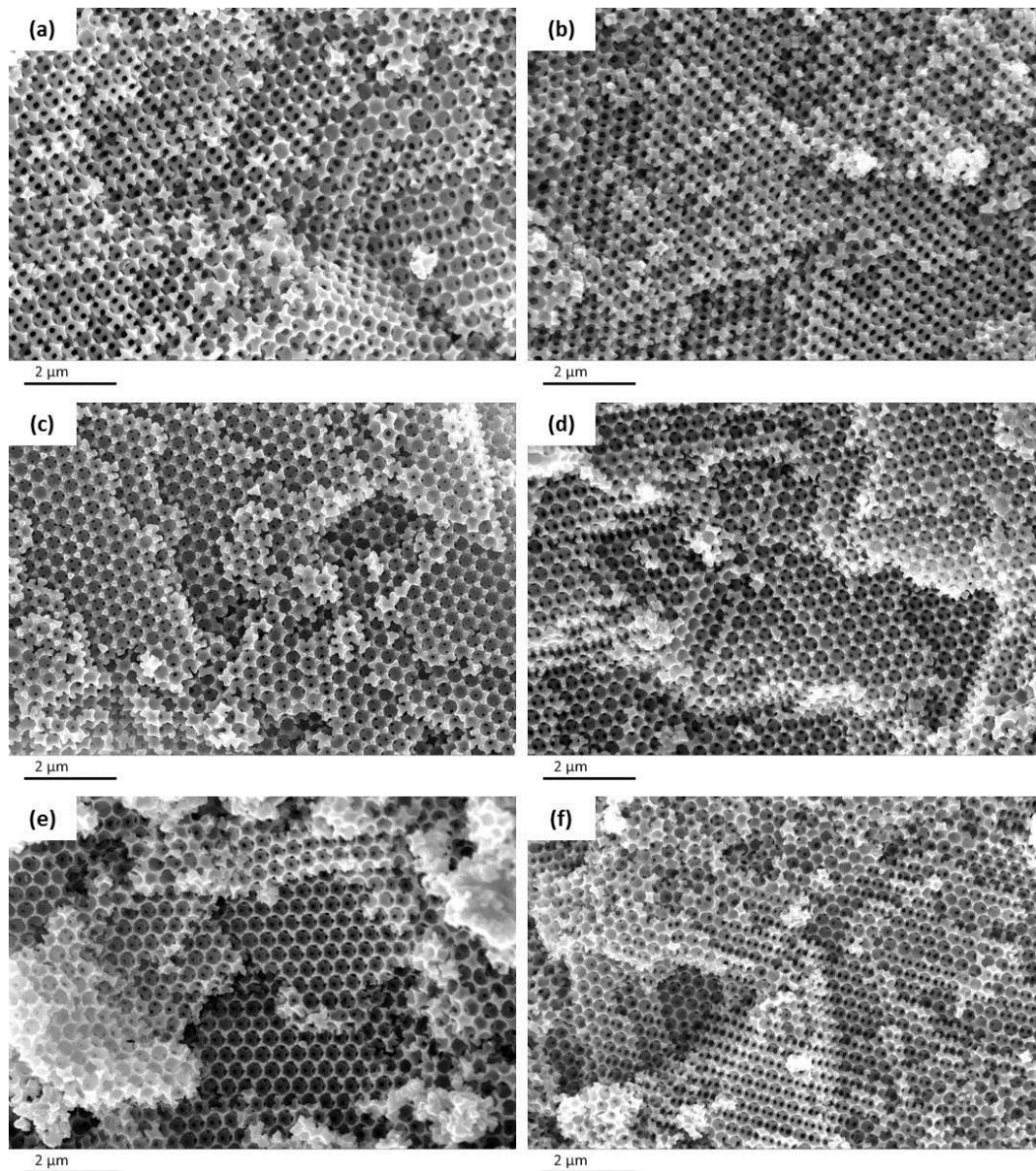


Abbildung 74 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilicamaterialien vor und nach der jeweiligen pseudomorphen Transformation. ((a) vorher, (b) nachher) BTEB-basiertes Material, ((c) vorher, (d) nachher) BTEVB-basiertes Material, ((e) vorher, (f) nachher) BTEVA-basiertes Material.

Nach der pseudomorphen Transformation des jeweiligen BTEB-, BTEVB- oder BTEVA-basierten Materials mit inverser Opal-Morphologie aus dem ersten Syntheseschritt konnte diese Morphologie aufrechterhalten werden. Es zeigte sich aber, dass es zur Schrumpfung der inversen Opal-Materialien kommt und dass die Makroporensysteme nach der pseudomorphen Transformation kleinere Makroporen aufweisen (Abbildung 74 (b), (d) und (f)). Sind die Makroporen vor der pseudomorphen Transformation in etwa so groß wie die eingesetzten PMMA-Partikel (ca. 390-420 nm), so sind sie nach

der pseudomorphen Transformation im Durchschnitt etwas kleiner. In Tabelle 32 sind die jeweiligen Makroporengrößen der Ausgangsmaterialien und der Produkte der pseudomorphen Transformation sowie die prozentuale Schrumpfung der Makroporen, in Bezug auf den Makroporendurchmesser des jeweiligen Ausgangsmaterials, angegeben. Die durchschnittliche prozentuale Schrumpfung des Makroporensystems beträgt rund zehn Prozent und scheint nicht durch die chemischen Eigenschaften der jeweiligen eingesetzten Vorläuferverbindung und der daraus resultierenden organischen Brückeneinheiten in den inversen Opal-Materialien beeinflusst zu werden. Das Schrumpfen des Makroporensystems der inversen Opal-Materialien kann darauf zurückgeführt werden, dass die Makroporenwände durch den Einbau von Amphiphil-Mizellen und daraus resultierende neue Mesoporen in einem gewissen Ausmaß einer Schwellung unterliegen. Dieses Schwellen führt somit zur Verkleinerung des Makroporensystems des jeweiligen BTEB-, BTEVB- oder BTEVA-basierten Produktes der pseudomorphen Transformation. Darüber hinaus führt eine zunehmende Hydrolyse und Kondensation (Alterung) eines OrganosilicaneNetzwerks immer zu dessen Schrumpfung, da die noch vorliegenden Organosilanol-Gruppen ebenfalls das Kondensationsprodukt ...Si-O-Si... bilden, welches einen geringeren Platzbedarf hat.

Tabelle 32 Makroporendurchmesser der verschiedenen Ausgangsmaterialien und Produkte der pseudomorphen Transformation, die aus REM-Aufnahmen bestimmt wurden. Angabe der prozentualen Schrumpfung der Makroporen in Bezug auf den Makroporendurchmesser des jeweiligen Ausgangsmaterials.

Material	$d_{\text{vorher}}/\text{nm}$	$d_{\text{nachher}}/\text{nm}$	Schrumpfung/%
BTEB-basiert	383	333	13
BTEVB-basiert	350	317	9
BTEVA-basiert	350	307	12

Abbildung 75 zeigt TEM-Aufnahmen der BTEB-, BTEVB- und BTEVA-basierten inversen Opal-Produkte nach der pseudomorphen Transformation. Hierbei sind zum einen für jedes der Materialien der Bereich einer Makropore gezeigt ((a), (c) und (e)), welche durch die eingesetzten sphärischen PMMA-Partikel templattisiert wurden und zum anderen vergrößerte Ausschnitt ((b), (d) und (f)) der Makroporenwände des jeweiligen Materials.

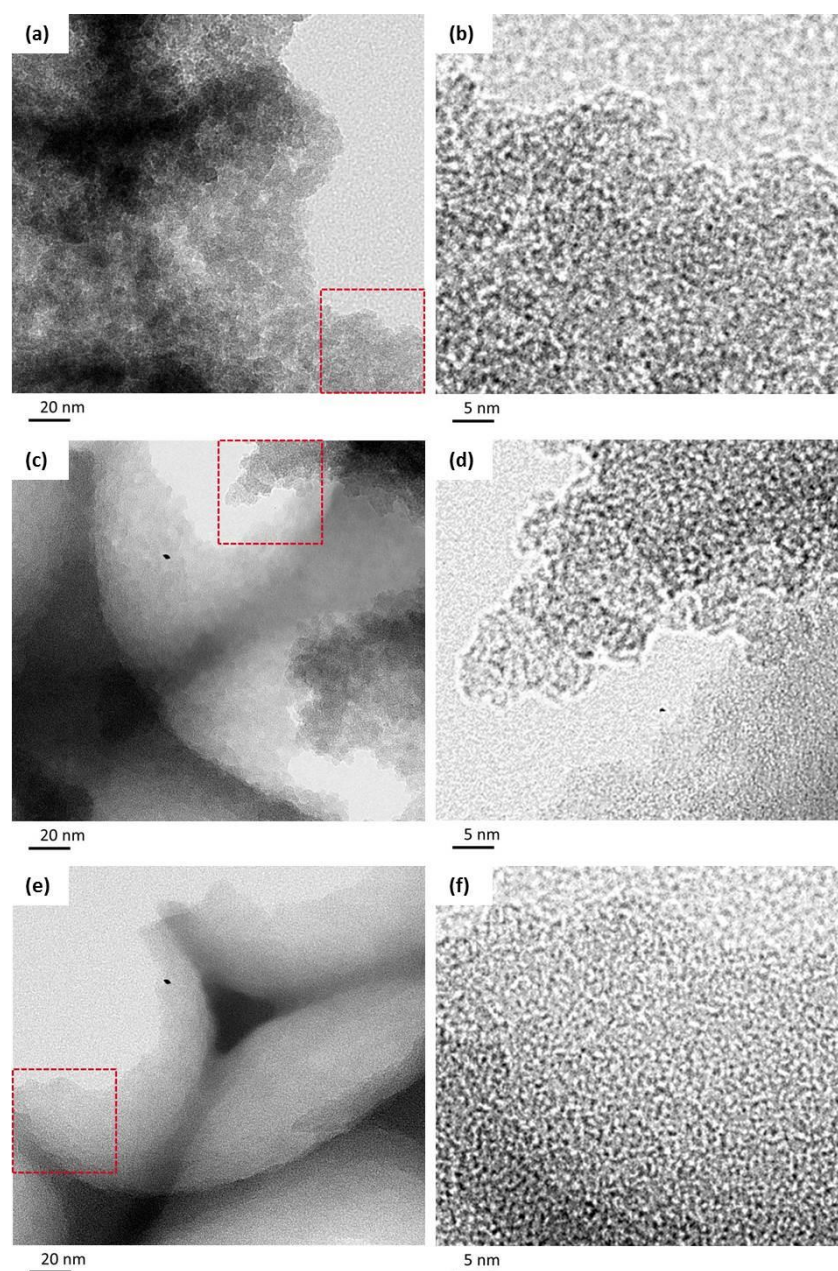


Abbildung 75 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie nach der pseudomorphen Transformation. ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Bei den Illustrationen (b), (d) und (f) handelt es sich um Vergrößerungen des in den Illustrationen (a), (c) und (e) mit einem rot gestrichelten Quadrat markierten Bereiches.

Diese Aufnahmen zeigen, dass unabhängig von der eingesetzten Vorläuferverbindung die Makroporenwände aus kleinen plättchenartigen Strukturen aufgebaut zu sein scheinen und dass keine periodisch angeordneten Poren in den Makroporenwänden vorliegen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das eingesetzte Amphiphil CTAB während der pseudomorphe Transformation nur schwach als strukturdirektierendes Agens gewirkt hat und hauptsächlich nur als Porogen für die Darstellung von Poren in den Makroporenwänden der inversen Opal-Materialien wirkte. Wie schon für die anderen Organosilicamaterialien unterschiedlicher Morphologie beschrieben, kann ein pH-Wert von > 13 für die pseudomorphe Transformation nicht genutzt werden, da es sonst zur Zerstörung der vormals eingestellten Morphologie kommen würde. Für die Synthese von PMO-Pulvern aus den Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB oder BTEVA werden aber weit höhere pH-Werte als 13 in der Literatur beschrieben.^{[45][65][66][67][68][84]} Somit könnte der nicht-optimale pH-Wert die Ursache dafür sein, dass keine oder kaum Periodizität der Poren in den Makroporenwänden vorliegt. Der plättchenartige Aufbau könnte dadurch zu erklären sein, dass sich während der Imprägnierung des PMMA-Kolloidkristalls nach und nach dünne Organosilanschichten auf die sphärischen Partikel des PMMA-Kolloidkristalls gelegt haben und dann unterschiedlich schnell kondensiert sind, was diesen schichtartigen Aufbau zur Folge hat. Eine Bestimmung der Makroporengröße über Quecksilberporosimetrie ist bei Materialien mit inverser Opal-Morphologie nicht zielführend, da bei dieser Methode die Porenfüllung mit Quecksilber von großen nach kleinen Poren erfolgt. Bei Materialien mit inverser Opal-Morphologie sind die großen Makroporen aber nur über die kleineren Porenfenster dieser zugänglich. Somit kann über die Quecksilberporosimetrie nur eine Größenverteilung für die Porenfenster der Makroporen ermittelt werden und nicht die Makroporengröße selbst.

4.5.2 Stickstoff-Physisorptionsanalyse

Über die Stickstoff-Physisorptionsanalyse der Materialien mit inverser Opal-Morphologie sollte untersucht werden, inwieweit neben den Makroporen weitere Porosität im mikro- ($< 2\text{nm}$)^[4] bzw. mesoskopischen ($2\text{-}50\text{ nm}$)^[4] Größenbereich in den Wänden vorliegt. Darüber hinaus wurde untersucht,

welche Veränderungen durch den zweiten Syntheseschritt, die pseudomorphe Transformation der BTEB-, BTEVB- oder BTEVA-basierten Organosilicaproducte aus der klassischen *nanocasting*-Prozedur, auftreten. Abbildung 76 zeigt die Isothermen der einzelnen inversen Opal-Materialien vor und nach der pseudomorphen Transformation sowie die aus den Isothermen ermittelten Porengrößenverteilungen (genutzter NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast).

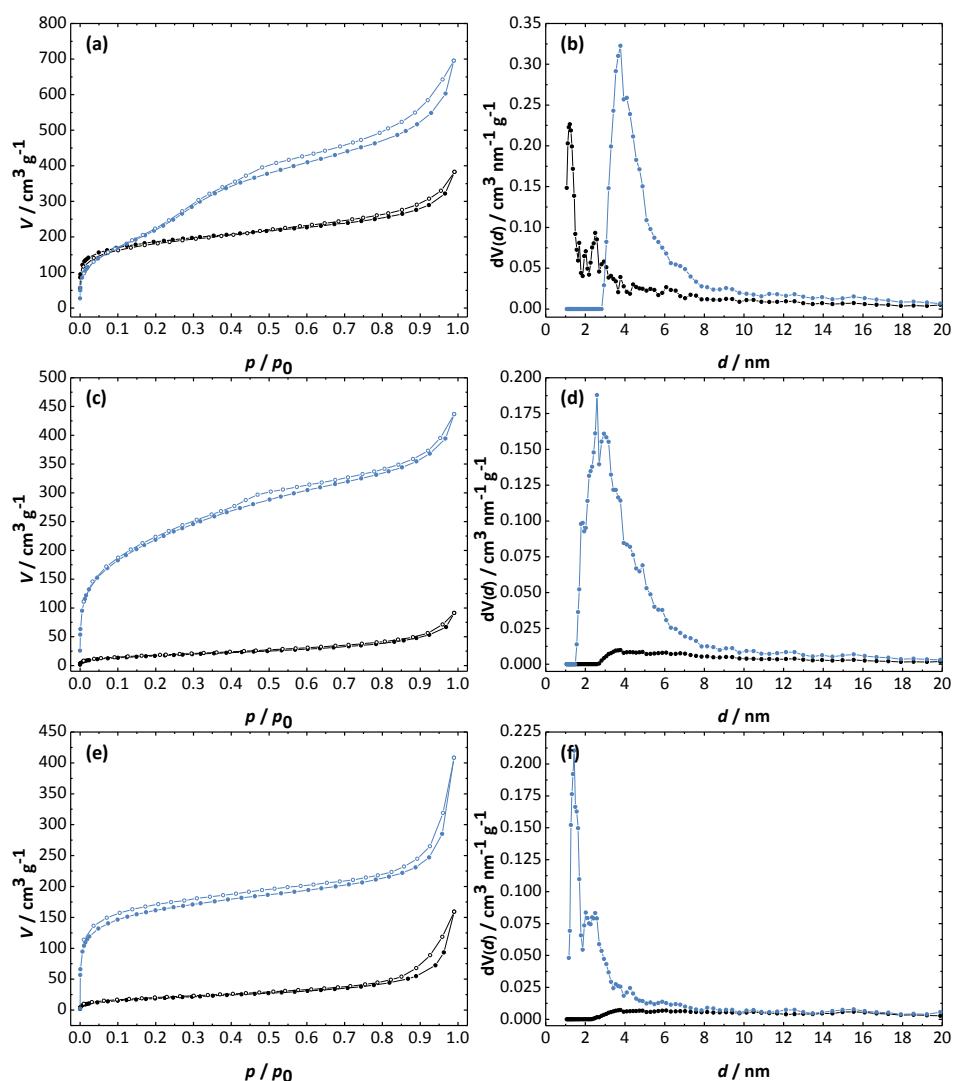


Abbildung 76 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und die zugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Stickstoff-Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen nach dem jeweils ersten Syntheseschritt (schwarz) und nach dem jeweils zweiten Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation (blau).

Vor der pseudomorphen Transformation weisen die drei inversen Opal-Materialien Unterschiede in der Porosität im Mikroporen-Größenbereich auf. So sind das Divinylbenzol- und das Divinylanilin-verbrückte Ausgangsmaterial unporös, wohingegen das Benzol-verbrückte Ausgangsmaterial eine Isotherme des Typs I zeigt und daher als mikroporöses Material klassifiziert werden kann (spezifische Oberfläche $682 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Bestimmung im nicht-klassischen BET-Bereich p/p_0 : 0.014-0.124). Der nicht-klassische Bereich für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde gemäß den IUPAC-Empfehlungen für die Anwendung der BET-Methode auf mikroporöse Materialien verwendet.^[4] Dieser Unterschied zwischen den Materialien kann eventuell darüber erklärt werden, dass BTEB im Gegensatz zu BTEVB bzw. BTEVA andersgeartete Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche der PMMA-Partikel des Kolloidkristalls aufweist. Dieses unterschiedliche Verhalten der Organosilane gegenüber den PMMA-Partikeln wurde auch schon für die Darstellung der Hohlkugel-Materialien (siehe Abschnitt 4.4) beobachtet. Bei diesen Synthesen konnten die PMMA-Partikel nur mit BTEB ummantelt werden, ohne dass eine Nebenphase auftrat. Hierbei ist aber zu beachten, dass die Hohlkugel-Synthesen im Vergleich zum ersten Syntheseschritt der inversen Opal-Materialien (ca. 1 M Salzsäure, pH-Wert ≈ 0) alkalisch katalysiert (pH-Wert ca. 11.7) und darüber hinaus amphiphil-unterstützt (CTAB) waren. So könnten diese Wechselwirkungsunterschiede der Organosilane mit den PMMA-Partikeln des Kolloidkristalls zum einen chemischer Natur sein und von der jeweiligen organischen Brückenfunktion der Organosilane beeinflusst werden. Zum anderen könnte aber auch die unterschiedliche räumliche Dimension der einzelnen eingesetzten Organosilane (im Organosilicanezwerk integrierte Monomere: BTEB $7.68 \text{ \AA}$,^[45] BTEVB $11.3 \text{ \AA}$ ^[66] und BTEVA $11.3 \text{ \AA}$)^[67] bei der Anordnung dieser in den Zwischenräumen des PMMA-Kolloidkristalls eine Rolle spielen.

Die Produkte mit inverser Opal-Morphologie nach der pseudomorphen Transformation (pH-Wert ca. 12.4, Amphiphil CTAB) weisen unterschiedliche Stickstoff-Physisorptionsisothermen auf (Abbildung 76 (a), (c) und (e) blaue Isothermen). Die Isothermen des Benzol- sowie des Divinylbenzol-verbrückten inversen Opal-Materials zeigen den Verlauf einer Typ IVa Standardisotherme, was ein Indikator für ein mesoporöses Material ist und

auf Poren größer als 4 nm hindeutet.^[4] Dies wird durch die aus den Isothermen ermittelten Porengrößenverteilungen (Abbildung 76 (b) und (d) blaue Porengrößenverteilungen) bestätigt. Die Mesoporengrößen des Benzol-verbrückten inversen Opal-Produktes liegen in einem Bereich von ca. 3-8 nm mit einer maximalen Porengröße von 3.8 nm und die des Divinylbenzol-verbrückten Materials zwischen ca. 2-8 nm mit einer maximalen Porengröße von 2.6 nm. Diese relativ breiten Porengrößenverteilungen sind ein Indiz dafür, dass das genutzte Amphiphil CTAB zwar als Porogen, aber nur schwach als struktur-dirigierendes Agens gewirkt hat und daher wahrscheinlich keine periodische Ordnung für die Mesoporen zu erwarten ist. Die auftretenden Hysteresen können als Typ H3 Hysteresen klassifiziert werden. So eine Hysterese kann auftreten, wenn Makroporen im Material vorhanden sind, welche nicht vollständig mit Porenkondensat gefüllt werden. Solche Poren sind in den Materialien mit inverser Opal-Morphologie durch ihre Morphologie gegeben.

Das Divinylanilin-verbrückte, pseudomorph transformierte inverse Opal-Produkt zeigt im Gegensatz zu den anderen beiden Materialien eine Isotherme des Typs I, was für ein rein mikroporöses Material spricht. Dies spiegelt sich auch in der aus dieser Isotherme ermittelten Porengrößenverteilung wider (Abbildung 76 (f) blaue Kurve). Es wurde eine Porengrößenverteilung erhalten, die hauptsächlich Porengrößen < 2 nm aufzeigt. Eine mögliche Ursache dafür, dass für das Divinylanilin-verbrückte Material keine Mesoporen über die pseudomorphe Transformation erhalten werden konnten, kann die Kombination aus chemisch aktiven primären Aminfunktionen (freies Elektronenpaar des Stickstoffs am BTEVA bzw. der Divinylanilin-Brücke) und der speziellen Morphologie des inversen Opal-Materials sein. So ist die Oberfläche der Makroporen des inversen Opal-Materials konkav gekrümmt im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten Morphologien für BTEVA-basierte Materialien, die alle eine sphärische Morphologie mit konvexer Krümmung des Organosilicamaterials aufweisen. Durch die konkave Krümmung stehen die organischen Divinylanilin-Brücken und deren primäre Aminfunktionen enger zusammen, was zu einem höheren Aufkommen an Aminfunktionen auf einer kleineren Fläche führt. Dadurch könnte die Interaktion zwischen den CTAB-Mizellen und dem

Organosilicamaterial negativ beeinflusst und so die Ausbildung von Mesoporen verhindert werden.

Abschließend sind in Tabelle 33 die spezifischen Oberflächen sowie die maximalen Porendurchmesser der einzelnen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie aus dem ersten Syntheseschritt (*nanocasting*-Prozedur mit BTEB, BTEVB oder BTEVA in den Hohlräumen des PMMA-Kolloidkristalls) und dem zweiten Syntheseschritt (pseudomorphe Transformation) wiedergegeben. Tabelle 34 zeigt einen Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation mit pH-Werten aus der Literatur für entsprechende PMO-Pulver.

Tabelle 33 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der verschiedenen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie für die Produkte nach dem ersten bzw. zweiten Syntheseschritt der pseudomorphen Transformation.

Material	Syntheseschritt	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
BTEB-basiert	(1)	682 (0.014-0.12) ^a	< 2 ^b
	(2)	948	3.8
BTEVB-basiert	(1)	n. p.	n. p.
	(2)	775	2.6
BTEVA-basiert	(1)	n. p.	n. p.
	(2)	592 (0.014-0.13) ^a	< 2 ^b

a: p/p_0 -Bereich für die nicht-klassische Bestimmung der BET-Oberfläche

b: Porengrößenbestimmung von Mikroporen mit Stickstoff nicht möglich

n. p.: nicht porös

Tabelle 34 Vergleich der genutzten pH-Werte für die pseudomorphe Transformation der verschiedenen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie in dieser Arbeit mit pH-Werten aus der Literatur für die Synthese von PMO-Pulvern aus BTEB, BTEVB bzw. BTEVA.

Material	pH-Wert aus dieser Arbeit	pH-Wert aus der Literatur	Literatur
BTEB-basiert	12.4	13.2	[219]
BTEVB-basiert	12.4	13.7-14	[65][66][84]
BTEVA-basiert	12.4	12.2-13.5	[67][68][219]

4.5.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Inwieweit die BTEB-, BTEVB- oder BTEVA-basierten Produkte mit inverser Opal-Morphologie aus dem ersten bzw. zweiten Syntheseschritt der in Abbildung 72 beschriebenen Syntheseroute als PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden bezeichnet werden können, sollte anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht werden. Abbildung 77 zeigt die einzelnen Diffraktogramme der verschiedenen inversen Opal-Materialien im Winkelbereich von 0-10° bzw. 5-50° 2θ .

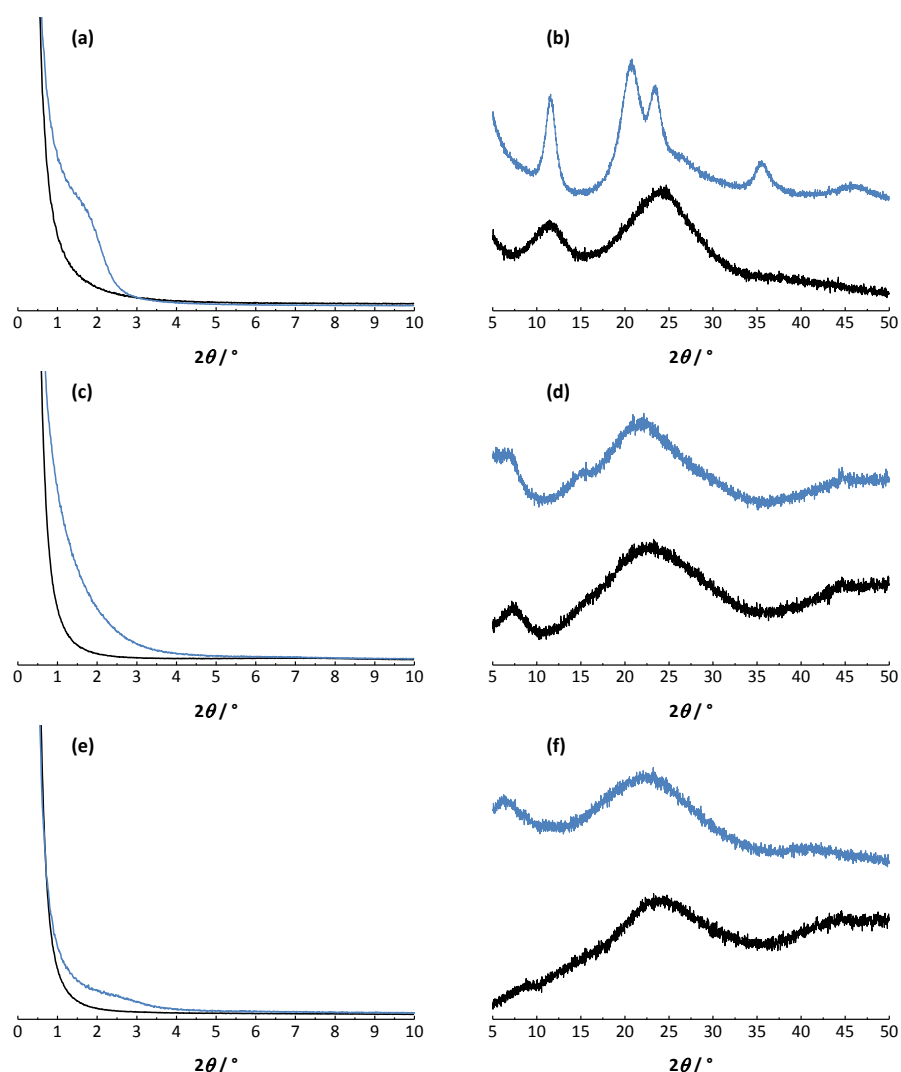


Abbildung 77 Röntgenpulverdiffraktogramme (links: Kleinwinkelbereich 0-10° 2θ , rechts: Weitwinkelbereich 5-50° 2θ) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie. ((a), (b)) BTEB-basiertes Material, ((c), (d)) BTEVB-basiertes Material, ((e), (f)) BTEVA-basiertes Material. Röntgenpulverdiffraktogramme (schwarz) nach dem jeweils ersten Syntheseschritt und (blau) nach dem jeweils zweiten Syntheseschritt.

Unabhängig von der eingesetzten Vorläuferverbindung BTEB, BTEVB oder BTEVA lassen sich für die Produkte aus dem ersten Syntheseschritt (sauer katalysierte *nanocasting*-Prozedur mit der jeweiligen reinen Vorläuferverbindung in den Hohlräumen eines PMMA-Kolloidkristalls) keine Reflexlagen in den Diffraktogrammen der inversen Opal-Materialien finden, die auf eine periodische Ordnung von Mesoporen oder eine *crystal-like*-Anordnung der organischen Brückeneinheiten hindeuten. Dies ist ein zu erwartendes Ergebnis: Zum einen führt eine sauer katalysierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von bis-silylierten Organosilanen selten bis gar nicht zur Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung der organischen Brückenfunktionen im resultierenden Organosilicanezwerk (siehe auch Abschnitt 1.3.2) und zum anderen wurde kein strukturdirigierendes Agens eingesetzt, um periodisch geordnete Mesoporen zu generieren. Die sehr breiten Reflexe (BTEB-basiertes Material 7.5-15°, BTEVB-basiertes Material 5-10° und BTEVA-basiertes Material 5-10°) im Winkelbereich von 5-50° 2θ der drei unterschiedlichen inversen Opal-Materialien aus dem ersten Syntheseschritt (Abbildung 77 (b), (d) und (f) schwarze Diffraktogramme) werden durch die räumlichen Dimensionen der eingebauten Vorläuferverbindungsmoleküle im Organosilicanezwerk hervorgerufen, welche wahrscheinlich in sehr wenigen geordneten Domänen im sonst röntgenamorphen Organosilicateilchen vorliegen.^[101]

Nach der pseudomorphen Transformation (pH-Wert ca. 12.4, Amphiphil CTAB) kann für das BTEB-basierte Produkt mit inverser Opal-Morphologie eine Reflexschulter bei ca. 1.6-1.8° 2θ (d -Werte ca. 5.5-4.9 nm) identifiziert werden (Abbildung 77 (a) blaues Diffraktogramm). Dies zeigt, dass für das BTEB-basierte Material nach der pseudomorphen Transformation eine gewisse periodische Ordnung auf mesoskopischer Längenskala vorliegt. Diese wird durch die Mesoporen des inversen Opal-Materials verursacht. Für das BTEVB- bzw. BTEVA-basierte inverse Opal-Produkt treten keine Reflexlagen auf, die auf eine periodische Anordnung der Mesoporen in diesen Materialien hinweisen. Ein Grund, warum für die Materialien mit inverser Opal-Morphologie kaum oder gar keine Mesoporenordnung durch die pseudomorphe Transformation erhalten wurde, könnte, wie auch schon in Zusammenhang mit den anderen Morphologien diskutiert (siehe Abschnitt

4.2 und 4.3), der genutzte pH-Wert von ca. 12.4 sein. So werden in der Literatur für die Synthese von hochgeordneten PMO-Pulvern aus den Vorläuferbindungen BTEB, BTEVB oder BTEVA weitaus höhere pH-Werte beschrieben.^{[45][65][66][67][68][84]} Diese hohen pH-Werte sind bei einer pseudomorphen Transformation von Organosilica aber nicht nutzbar, da es hierbei zur Zerstörung/Veränderung der vorher eingestellten Morphologie der Materialien kommen würde. Darüber hinaus könnten die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der verschiedenen organischen Brückeneinheiten bei der Ausbildung von periodisch geordneten Mesoporen eine Rolle spielen. Diese unterscheiden sich insbesondere in ihrer Hydrophobie.^{[219][225]} Daher ist es wahrscheinlich, dass es im vom Wasser dominierten Reaktionssystem der pseudomorphen Transformation in Abhängigkeit von der Hydrophobie des Organosilicamaterials zu einer Reduktion der Wechselwirkungen zwischen den CTAB-Mizellen und dem jeweiligen Produkt kommen kann. Genauer genommen sind die Wechselwirkungen mit den Kopfgruppen des Amphiphils geringer, da die Ladungsdichte kleiner wird. Die Wechselwirkungen mit den hydrophoben Alkylketten des Amphiphils (CTAB) könnte aber auch ansteigen und vielleicht so auch inverse Mizellen induziert werden. Weiterhin besteht für das BTEVA-basierte Material während der pseudomorphen Transformation durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der primären Aminfunktionen eine Interaktionsmöglichkeit mit anderen Reaktionskomponenten über Wasserstoffbrücken, was ebenfalls zu einer ungeordneten Struktur führen könnte. Der nicht-optimale pH-Wert in Kombination mit der bereits in Abschnitt 4.5.2 aufgeführten Vermutung, dass eine konkav gekrümmte Oberfläche ebenfalls eine schlechtere Interaktion zwischen den CTAB-Mizellen und dem jeweiligen Material mit inverser Opal-Morphologie zur Folge hat, könnte die Ursache dafür sein, dass kaum eine bis keine periodische Anordnung der Mesoporen für die inversen Opal-Materialien erhalten wurde.

Für das BTEB-basierte inverse Opal-Produkt aus der pseudomorphen Transformation wurden im Winkelbereich von 5-50° 2 θ Reflexe (d -Werte: 0.76, 0.43, 0.38, 0.25 und 0.20 nm) identifiziert, die eine *crystal-like*-Anordnung der bis-silyloxybenzol Einheiten im Organosilicanetzwerk beschreiben

(Abbildung 77 (b) blaues Diffraktogramm), was der Vergleich mit Daten eines BTEB-basierten PMO-Pulvers mit kristallähnlichen Porenwänden aus der Literatur^[45] belegt. Im Gegensatz dazu wurden für das BTEVB- und BTEVA-basierte Produkt der pseudomorphen Transformation keine typischen Reflexlagen^{[66][67]} gefunden, die eine *crystal-like*-Anordnung der jeweiligen organischen Brückeneinheiten beschreiben würden. Für diese beiden Materialien werden auch nach der pseudomorphen Transformation nur die in den Ausgangsmaterialien bereits vorhanden sehr breiten Reflexe gefunden (Abbildung 77 (d) und (f) blaue Diffraktogramme), die auf einige vereinzelte geordnete Domänen der jeweiligen organischen Brückeneinheit hindeuten.^[101] Der Unterschied zwischen den Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie in Bezug auf die Ausbildung einer *crystal-like*-Anordnung ist wahrscheinlich auf vergleichbare Ursachen zurückzuführen wie die, welche auch zu den Unterschieden im Auftreten von Mesoporen und deren Ordnungsgrad in den einzelnen Materialien geführt haben.

Abschließend sind die verschiedenen Materialeigenschaften, die über Röntgenpulverdiffraktometrie für die Produkte mit inverser Opal-Morphologie aus dem ersten und zweiten Syntheseschritt ermittelt wurden, in Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der verschiedenen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie für die Produkte nach dem jeweils ersten bzw. zweiten Syntheseschritt (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Syntheseschritt	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
BTEB-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(+)	(+)
BTEVB-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(-)	(-)
BTEVA-basiert	(1)	(-)	(-)
	(2)	(-)	(-)

(+): positiv

(-): negativ

4.5.4 Festkörper-kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen

Über die Analyse der Produkte mit inverser Opal-Morphologie mittels ^{13}C - und ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie sollte wie für die anderen Morphologien auch zum einen untersucht werden, inwieweit die organischen Brückenfunktionen der Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur intakt sind, und zum anderen, ob diese einen integralen Bestandteil des (Organo)silicaneitzwerks darstellen. Abbildung 78 zeigt die ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Produkte mit inverser Opal-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur.

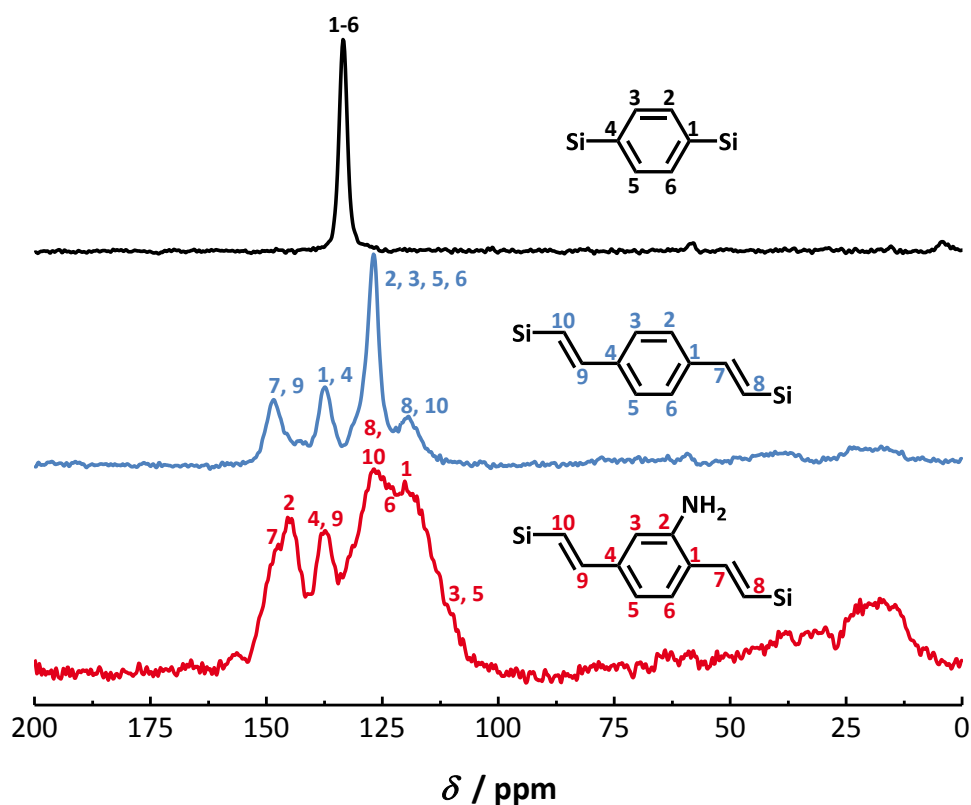


Abbildung 78 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot).

Die einzelnen ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen der verschiedenen BTEB-, BTEVB- oder BTEVA-basierten inversen Opal-Materialien zeigen im Vergleich mit ^{13}C -Flüssigkeit-NMR-Spektren (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 28) der eingesetzten Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB oder BTEVA sowie mit Literaturdaten^{[45][65][66][68][84][219]} von PMO-Materialien, die aus denselben

Vorläuferverbindungen aufgebaut sind, dass die jeweilige organische Brückenfunktion nach der Synthese intakt ist. In Tabelle 36 sind die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und die zugehörigen Strukturelemente zusammengefasst.

Tabelle 36 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale und der dazugehörigen Strukturelemente für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie nach der vollständigen Syntheseprozedur.

Material	δ/ppm	Strukturelement
Benzol-verbrückt	134	C1, C2, C3, C4, C5 C6
Divinylbenzol-verbrückt	148	C7, C9
	137	C1, C4
	127	C2, C3, C5, C6
	119	C8, C10
Divinylanilin-verbrückt	148	C7
	145	C2
	137	C4, C9
	127	C8, C10
	123	C6
	120	C1
	111	C3, C5

Des Weiteren zeigen die ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren des BTEVB- bzw. BTEVA-basierten inversen Opal-Materials ab einer chemischen Verschiebung < 90 ppm sehr breite schwache Signale (Abbildung 78, blaues bzw. rotes Spektrum), die sich über fast den gesamten Bereich bis 0 ppm erstrecken. Ein solches Signal in einem NMR-Spektrum wird durch eine nicht- oder wenig bewegliche Spezies verursacht. Um was für eine Spezies/Substanz es sich hierbei handelt, kann nur gemutmaßt werden. So

könnten noch nicht-hydrolysierte bzw. kondensierte Ethoxy-Gruppen, Reste an organischem Lösungsmittel (siehe Abschnitt 7.6) sowie Reste des eingesetzten Amphiphils CTAB in den Syntheseprodukten mit inverser Opal-Morphologie vorliegen. Der Grund dafür, dass sich noch nicht entfernbare Reste von z. B. CTAB im BTEVB- bzw. BTEVA-basierten inversen Opal-Material befinden, könnte eventuell in der Kombination aus spezieller Morphologie (konkav gekrümmte Oberflächen) und der jeweiligen organischen Brückeneinheit (Divinylbenzol- oder Divinylanilin-Brücke) liegen, die das CTAB mehr oder weniger festhält. Ob es sich tatsächlich um Reste des Amphiphils CTAB handelt kann, über simultane Thermoanalyseexperimente evaluiert werden (siehe Abschnitt 4.5.5).

Über die ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen (Abbildung 79) der verschiedenen Materialien nach der kompletten Syntheseprozedur kann gezeigt werden, dass die intakten organischen Brückenfunktionen zum größten Teil einen integralen Bestandteil des Silicanetzwerks darstellen und daher für alle drei inversen Opal-Produkte von einem Organosilicamaterial gesprochen werden kann. So werden hauptsächlich T^2 - ($\text{R-Si}-(\text{OSi})_2(\text{OH})$) bzw. T^3 -Signale ($\text{R-Si}-(\text{OSi})_3$) gefunden, die einen hohen Kondensationsgrad für das jeweilige Organosilicamaterial beschreiben. Für das BTEB- und BTEVA-basierte inverse Opal-Produkt lassen sich in den ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren (Abbildung 79 schwarzes bzw. rotes Spektrum) nur sehr schwache Q^3 -Signale ($\text{HO-Si}-(\text{OSi})_3$) finden, welche auf einen kaum vorhandenen Si-C-Bindungsbruch hindeuten. Für das BTEVB-basierte Produkt wird ein wesentlich höherer Anteil an Q^n -Signalen (Q^2 : $(\text{HO})_2\text{-Si}-(\text{OSi})_2$, Q^3 : $\text{HO-Si}-(\text{OSi})_3$ und Q^4 : $\text{Si}-(\text{OSi})_4$) gefunden (Abbildung 79 blaues Spektrum), was einen verstärkten Bruch der Si-C-Bindungen im Organosilicanetzwerk dieses inversen Opal-Materials aufzeigt. Was diesen höheren Anteil an Si-C-Bindungsbrüchen verursacht, kann nur gemutmaßt werden.

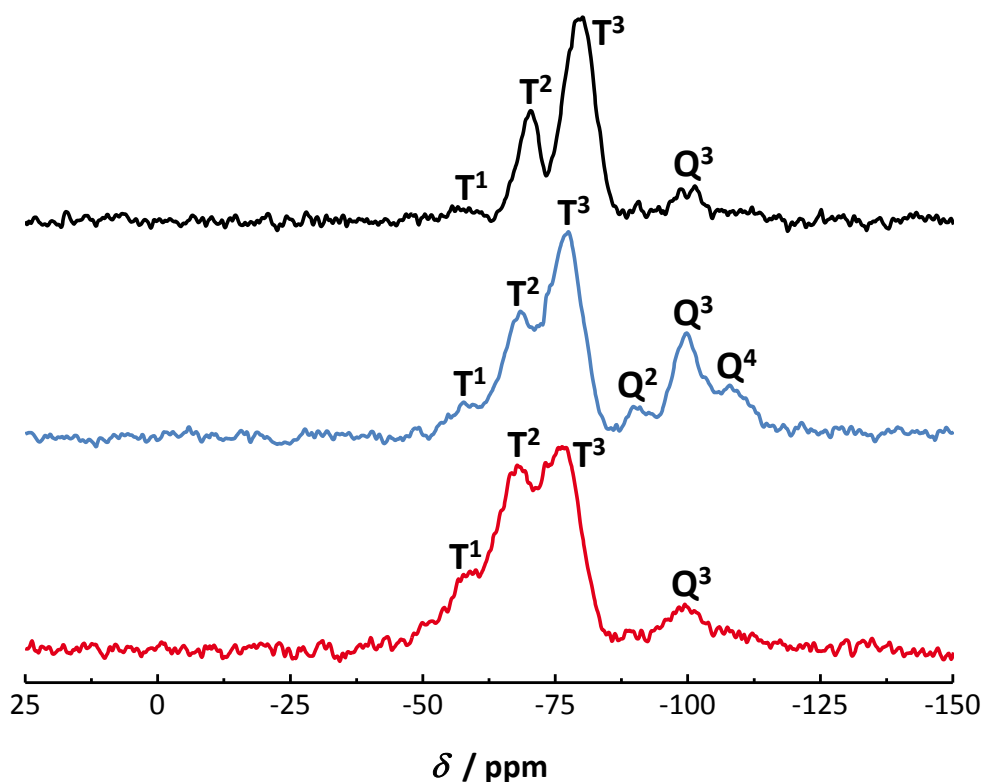


Abbildung 79 ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie nach der kompletten Syntheseprozedur. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot).

So könnte zum Beispiel die Kombination aus saurer und anschließender alkalischer Reaktionsführung in Verbindung mit der speziellen Morphologie (inverser Opal, konkav gekrümmte Oberflächen) und dem chemischen bzw. physikalischen Einfluss der Divinylbenzol-Brückeneinheiten des BTEVB-basierten Produktes dazu führen, dass verstärkt Si-C-Bindungsbrüche für dieses Organosilicamaterial auftreten.

In Tabelle 37 sind abschließend die verschiedenen chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale der unterschiedlichen Syntheseendprodukte mit inverser Opal-Morphologie wiedergegeben.

Tabelle 37 Auflistung der chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale für die verschiedenen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie nach der vollständigen Syntheseprozedur.

Material	BTEB-basiert	BTEVB-basiert	BTEVA-basiert
Signal			
T ¹ /ppm	-56	-58	-60
T ² /ppm	-70	-68	-68
T ³ /ppm	-80	-77	-76
Q ² /ppm	---	-90	---
Q ³ /ppm	-101	-100	-99
Q ⁴ /ppm	---	-108	---

4.5.5 Simultane Thermoanalyse

Über die simultane Thermoanalyse der drei verschiedenen nanoporösen auf BTEB, BTEVB oder BTEVA basierenden Syntheseendprodukte sollte, gleich den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Materialien anderer Morphologie, zum einen die thermische Stabilität und zum anderen die Materialzusammensetzung der einzelnen inversen Opal-Produkte bestimmt werden. Darüber hinaus wird ein Vergleich zwischen dem aus den experimentellen Daten der simultanen Thermoanalyse ermittelten prozentualen Anteil der jeweiligen organischen Brückenfunktion und einem auf theoretischen Überlegungen basierenden Wert angestellt.

In Abbildung 80 sind die simultanen Thermoanalysen der drei unterschiedlichen Produkte mit inverser Opal-Morphologie, die über die zweigeteilte Syntheseroute aus Abbildung 72 erhalten wurden, gezeigt. Ebenfalls wiedergegeben ist eine simultane Thermoanalyse von reinem CTAB (Abbildung 80, graue Kurven), das als Porogen sowie strukturdirigierendes Agens bei der pseudomorphen Transformation eingesetzt wurde. Wie bereits über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen (Abschnitt 4.5.4, Abbildung 78) qualitativ aufgezeigt wurde, konnte das CTAB aus den BTEVB- bzw. BTEVA-basierten inversen Opal-Materialien wahrscheinlich nicht restlos

entfernt werden. Daher sollte über die simultane Thermoanalyse untersucht werden, ob es sich tatsächlich um CTAB handelt und wenn ja, um wieviel.

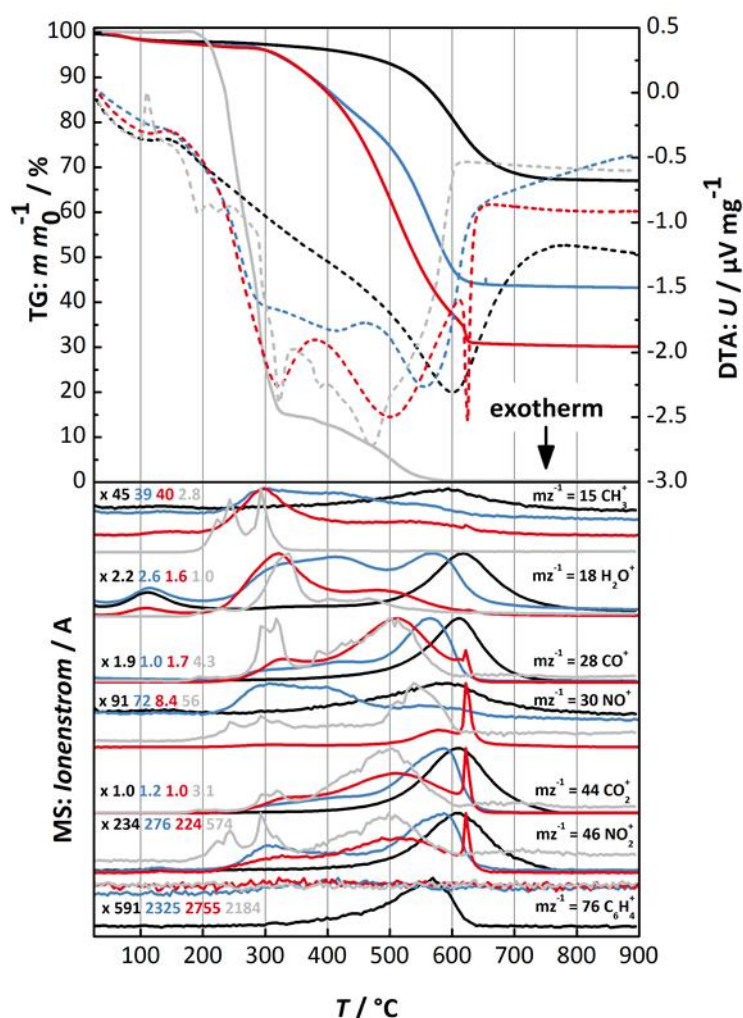


Abbildung 80 Simultane Thermoanalysen (Massenverlust: kompakte Kurve, Differenz-Thermoanalyse: gestrichelte Kurve) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie. BTEB-basiertes Material (schwarz), BTEVB-basiertes Material (blau), BTEVA-basiertes Material (rot), CTAB (grau). Die Messungen wurden in einer O_2/Ar -Atmosphäre (20/80 (V/V)) mit einer Heizrate von 5 Kmin^{-1} durchgeführt.

Die verschiedenen inversen Opal-Produkte, welche nach der kompletten Syntheseroute erhalten wurden, zeigen in Abhängigkeit der genutzten Vorläuferverbindung eine unterschiedliche thermische Stabilität (BTEB-basiert: $400 \text{ }^\circ\text{C}$, BTEVB-basiert: $275 \text{ }^\circ\text{C}$ und BTEVA-basiert: $300 \text{ }^\circ\text{C}$). Der jeweilige Temperaturwert wird hierbei an der Stelle im Thermogramm (Abbildung 80) abgelesen, bei der die thermische Zersetzung der jeweiligen organischen Brückenfunktion einsetzt. Die höhere Temperaturstabilität des BTEB-basierten inversen Opal-Produkts kann vermutlich darauf zurück-

geführt werden, dass der Anteil der organischen Brückeneinheiten am Gesamtmaterial wesentlich kleiner ist als bei den anderen beiden Materialien und dadurch eher reinen anorganischen Silicaphasen ähnelt, die eine weitaus höhere thermische Stabilität besitzen. Darüber hinaus sind aromatische gegenüber aliphatischen Doppelbindungen temperaturstabiler, was ebenfalls zur höheren thermischen Stabilität des BTEB-basierten Produktes beiträgt, das nur aromatische Doppelbindungen besitzt.

Für die aus den simultanen Thermoanalyseexperimenten ermittelten prozentualen Anteile der jeweiligen organischen Brückenfunktion am entsprechenden Hybridmaterial wurde die gleiche Vorgehensweise genutzt wie für die Materialien anderer Morphologie (siehe Abschnitt 4.2.5). Zum einen wurden materialspezifische Temperaturintervalle für die Auswertung gewählt und zum anderen die Masse an deren Starttemperatur als Ausgangsmasse. Dadurch konnten Substanzen wie z. B. physisorbierte Feuchte, die nicht zum eigentlichen Hybridmaterial gehören, herausgerechnet werden. Für die Ermittlung des jeweiligen theoretischen Anteils der organischen Brücke am Hybridmaterial wurde von einem vollständigen Kondensationsgrad ausgegangen und als Berechnungsgrundlage die Summenformel ($\text{O}_{1.5}\text{Si}-\text{R}-\text{SiO}_{1.5}$) gewählt. R entspricht hierbei entweder $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. In Tabelle 38 sind die einzelnen Werte für den jeweiligen aus experimentellen Daten sowie theoretischen Überlegungen ermittelten prozentualen Massenanteil sowie die thermische Stabilität (T_s) der Materialien und das jeweils genutzte Temperaturintervall angegeben.

Tabelle 38 Auflistung der Temperaturen (T_s), bis zu denen die einzelnen Materialien thermisch stabil sind sowie die genutzten Temperatursegmente (ΔT) für die Bestimmung der Massenanteile der organischen Brücken und die experimentellen und theoretischen Massenanteile der organischen Brückeneinheiten.

Material	$T_s/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	<i>experimenteller</i> Massenanteil/%	<i>theoretischer</i> Massenanteil/%
BTEB-basiert	400	400-900	30	42
BTEVB-basiert	275	275-900	55	55
BTEVA-basiert	300	300-900	69	58

Dass für das BTEVA-basierte Material mit inverser Opal-Morphologie die beiden Werte für den prozentualen Anteil der organischen Brückenfunktion am Gesamtmaterial um ca. zehn Prozentpunkte voneinander abweichen und der aus dem simultanen Thermoanalyseexperiment ermittelte Wert höher liegt, weist daraufhin, dass sich neben der organischen Brückenfunktion noch weitere organische Spezies im Hybridmaterial befinden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um das für die pseudomorphe Transformation eingesetzte CTAB, das scheinbar nicht restlos aus dem Produkt entfernt werden konnte. Der Vergleich der Signale der Masse-zu-Ladungsverhältnisse (mz^{-1}) von 30 und 46 (kann NO bzw. NO₂ zugeordnet werden), die im Temperaturbereich des thermischen Abbaus von CTAB (ca. 180-590 °C) auftreten und die sowohl im BTEVA-basierten Material als auch in reinem CTAB zu beobachten sind, zeigt, dass der zusätzliche Massenverlust durch das eingesetzte Amphiphil hervorgerufen wird (Abbildung 80). Hierbei ist aber zu beachten, dass die Divinylanilin-Brückenfunktionen des inversen Opal-Materials ebenfalls Stickstoffatome enthalten, welche ebenfalls zu den Verbrennungsprodukten NO bzw. NO₂ führen können. Warum sich aus dem BTEVA-basierten inversen Opal-Produkt das CTAB nicht restlos entfernen lässt, könnte mit den physikochemischen Eigenschaften (konkav gekrümmte Oberflächen, chemisch aktives Stickstoffatom der primären Aminfunktion etc.) des inversen Opal-Materials erklärt werden (siehe auch Abschnitt 4.5.4). Auch für das BTEVB-basierte Material mit inverser Opal-Morphologie lässt sich über die Masse-zu-Ladungsverhältnisse von 30 und 46 noch vorhandenes CTAB im Hybridmaterial identifizieren, wenn auch in einem viel geringeren Maße. Dies zeigt der Vergleich der Werte für den prozentualen Massenanteil (55.4 m% aus den experimentellen Daten *versus* 55.2 m% aus den theoretischen Berechnungen) der Divinylbenzol-Brücken am Hybridmaterial mit inverser Opal-Morphologie.

Wie auch bei den anderen in dieser Dissertation beschriebenen BTEB-basierten Materialien tritt für das inverse Opal-Produkt eine Diskrepanz von fast zwölf Prozentpunkten zwischen dem aus experimentellen Daten und aus theoretischen Überlegungen ermittelten prozentualen Massenanteil der organischen Brückeneinheit auf (Tabelle 38). Wie ebenfalls schon in den vorangegangenen Kapiteln zu den Materialien anderer Morphologie aufgezeigt

und diskutiert wurde (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.5), wird diese Abweichung in der Literatur^[224] darauf zurückgeführt, dass zum einen kein vollständiger Kondensationsgrad für das reale BTEB-basierte Material vorliegt und zum anderen Verbrennungsrückstände den experimentell ermittelten Massenanteil verfälschen können. Aber auch hier ist wieder die Frage zu stellen, warum es für das BTEB-basierte Produkt zu dieser Abweichung kommen sollte, während für die anderen beiden inversen Opal-Materialien basierend auf BTEVB bzw. BTEVA die Werte für den prozentualen Massenanteil ungefähr übereinstimmen, obwohl auch für diese inversen Opal-Materialien kein vollständiger Kondensationsgrad vorliegt (siehe Abschnitt 4.5.4, Abbildung 79).

4.5.6 Fazit zu porösen Organosilicas mit inverser Opal-Morphologie

Die zu Beginn des Kapitels 4.5 für die Darstellung von porösen Organosilicas mit inverser Opal-Morphologie formulierten Syntheseeziele (Abbildung 71) konnten nur teilweise erreicht werden. So wurde bei den Versuchen, hierarchisch porös aufgebaute Organosilicamaterialien mit inverser Opal-Morphologie herzustellen, die neben periodisch angeordneten Makroporen auch periodisch geordnete Mesoporen und eine *crystal-like*-Anordnung der organischen Brücken der eingesetzten Organosilane BTEB, BTEVB oder BTEVA im späteren Organosilicanezwerk aufweisen sollten, festgestellt, dass eine Abhängigkeit von dem jeweils eingesetzten Organosilan in Bezug auf das Erreichen der gewünschten Syntheseeziele besteht. Für die Darstellung der Materialien mit inverser Opal-Morphologie wurde ein zweigeteilter Syntheseansatz (Abbildung 72) genutzt, der auf der sauer katalysierten Abformung eines PMMA-Kolloidkristalls mit dem Hydrolyse-/Kondensationsprodukts des jeweiligen reinen Organosilans und einem anschließenden alkalisch katalysierten CTAB-unterstützten pseudomorphen Transformationsprozess des im ersten Syntheseschritt erhalten Organosilicaprodukts beruht.

Über elektronenmikroskopische Untersuchungen konnte aufgezeigt werden, dass unabhängig von der eingesetzten bis-silylierten Vorläuferverbindung als Produkte aus dem ersten Syntheseschritt Organosilicamaterialien mit periodisch angeordneten sphärischen Makroporen erhalten werden konnten, welche hauptsächlich dichtest gepackt und über zwölf Fester miteinander

verbunden waren. Ebenfalls über elektronenmikroskopische Experimente wurde festgestellt, dass durch die angewendete pseudomorphe Transformation die aus dem ersten Syntheseschritt erhaltene und gewünschte inverse Opal-Morphologie nicht signifikant beeinflusst wird, es aber zu einer Schrumpfung des Makroporensystems von ca. 10 % kommt. Diese Schrumpfung kann zum einen auf den möglichen Einbau von Mikro- und Mesoporen in den Makroporenwänden und eine dadurch hervorgerufene Schwellung derselben zurückgeführt werden. Zum anderen kann sie durch eine Erhöhung des Kondensationsgrads des OrganosilicaneNetzwerks induzierte Schrumpfung dessen während der pseudomorphen Transformation hervorgerufen werden. Interessanterweise wies das BTEB-basierte Produkt im Vergleich zu den auf BTEVB bzw. BTEVA basierenden Produkten aus dem ersten Syntheseschritt neben der Makroporosität auch Mikroporosität (spezifische Oberfläche: $682 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) auf, obwohl in diesem Syntheseschritt keinerlei Substanzen genutzt wurden, die als Porogen hätten wirken können. Dies wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, dass BTEB im Vergleich zu BTEVB und BTEVA eine um etwa die Hälfte kürzere Moleküllänge aufweist und die physikochemische Interaktion von BTEB und dem PMMA-Kolloidkristall - auch aufgrund dessen - andersgeartet ist als bei den anderen beiden bis-silylierten Vorläuferverbindungen.

Das Syntheseziel, über die pseudomorphe Transformation (pH-Wert ca. 12.4, Amphiphil CTAB) in den Materialien mit inverser Opal-Morphologie periodisch angeordnete Mesoporen und kristallähnliche Porenwände (*crystal-like*-Anordnung der jeweiligen organischen Brückenfunktion) zu erzeugen, konnte nur teilweise erreicht werden. So wurde für das BTEB-basierte Material ein Produkt erhalten, das eine spezifische Oberfläche von $948 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und eine maximale Porengröße von 3.8 nm besaß. Dabei wiesen die im pseudomorph transformierten Produkt vorliegenden Mesoporen eine gewisse Ordnung auf, was über eine Reflexschulter bei ca. $1.6\text{-}1.8^\circ 2\theta$ (d -Wert ca. 5.5-4.9 nm) im Röntgenpulverdiffraktogramm identifiziert werden konnte. Ebenfalls über röntgenographische Untersuchungen konnte eine *crystal-like*-Anordnung der Bis-silyloxybenzol-Einheiten im pseudomorph transformierten BTEB-basierten inversen Opal-Material nachgewiesen werden. Somit kann für das BTEB-basierte Syntheseendprodukt von einem

PMO-Material mit kristallähnlichen Porenwänden gesprochen werden, welches darüber hinaus auch ein hierarchisch aufgebautes Organosilica-material mit inverser Opal-Morphologie darstellt.

Über die pseudomorphe Transformation der rein makroporösen BTEVB- bzw. BTEVA-basierten inversen Opal-Materialien aus dem ersten Syntheseschritt konnten hierarchisch poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien mit inverser Opal-Morphologie dargestellt werden, die aber keine periodische Mesoporenanordnung sowie kristallähnliche Porenwände besaßen. Hierbei wies das pseudomorph transformierte BTEVB-basierte Produkt eine spezifische Oberfläche von $775 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und eine maximale Porengröße von 2.6 nm auf. Für das BTEVA-basierte Produkt konnten durch die pseudomorphe Transformation keine Mesoporen in den Makroporenwänden des inversen Opals erzeugt werden, sondern ausschließlich Poren kleiner als 2 nm (Mikroporen). Die spezifische Oberfläche des BTEVA-basierten Syntheseendproduktes lag bei $592 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die Ursache für die verschieden gearteten Syntheseprodukte aus der pseudomorphen Transformation könnten die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der eingesetzten bis-silylierten Vorläuferverbindungen und deren organischer Brückenkomponenten in Kombination mit der konkav gekrümmten Oberfläche der inversen Opal-Materialien sein.

Über ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie simultane Thermoanalyse konnte nachgewiesen werden, dass in den BTEVB- und BTEVA-basierten inversen Opal-Produkten nach der pseudomorphen Transformation noch CTAB enthalten ist. So wurden für das BTEVA-basierte inverse Opal-Material bei der Bestimmung des organischen Anteils am Hybridmaterial aus den Daten der simultanen Thermoanalyse ca. zehn Prozentpunkte mehr gefunden (69 m%) als theoretische Überlegungen ergaben (58 m%). Für die Berechnung des theoretischen Wertes wird dabei ein vollständiger Kondensationsgrad des Organosilicaproduktes angenommen und es wird von $\text{O}_{3/2}\text{-Si-R-Si-O}_{3/2}$ -Einheiten ausgegangen, wobei R für die organische Brückenkomponente des Organosilicanetzwerks steht. Es wird vermutet, dass die Kombination aus konkav gekrümmter Oberfläche und chemisch aktiven Stickstoffatomen des Divinylanilin-verbrückten inversen Opal-Materials die Ursache dafür ist, dass ein großer Anteil an CTAB

über die salzsaure, ethanolische Lösungsmittlextraktion nicht aus dem BTEVA-basierten Organosilicaprodukt entfernt werden konnte.

Wie auch schon bei den BTEB-basierten Materialien anderer Morphologie (Kugel-, Kern-Schale- und Hohlkugel-Morphologie) in dieser Dissertation wurde bei Verwendung dieser Vorläuferverbindung über die simultane Thermoanalyse nur ein prozentualer Massenanteil von ca. 30 m% für die Brückenfunktion ermittelt, was um ca. 12 Prozentpunkte niedriger ist als der auf theoretischen Überlegungen basierende Wert von 42.2 m%. Welche Ursache dieser Diskrepanz zugrunde liegt, konnte in dieser Dissertation nicht beantwortet werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die zweigeteilte Synthesestrategie grundsätzlich ermöglicht, auf makro- und mesoskopischer sowie molekularer Ebene geordnete Organosilicamaterialien mit einstellbaren chemischen Eigenschaften basierend auf der jeweils genutzten Vorläuferverbindung darzustellen.

4.6 Kristallähnliche Porenwände in porösen Organosilicas

In den vorangegangenen Abschnitten konnte anhand der verschiedenen Organosilicamaterialien mit unterschiedlichen Morphologien belegt werden, dass die Bildung von kristallähnlichen Porenwänden bei porösen Organosilicas durch viele unterschiedliche Syntheseparameter in die eine oder andere Richtung (kristallähnlich oder nicht-kristallähnlich) beeinflusst werden können. Wie in Abschnitt 1.3.2 bereits aufgezeigt, lässt sich eine kristallähnliche Ordnung auf molekularer Ebene bisher nur in porösen Organosilicamaterialien basierend auf aromatischen- bzw. ungesättigten Vorläuferverbindung finden. Scheinbar sind für die periodische Anordnung der organischen Brückenfunktionen auf molekularer Ebene intermolekulare Wechselwirkungen von Nöten, welche die einzelnen Vorläuferverbindungsmoleküle in die periodische Anordnung zwingen, wie z. B. π - π -Wechselwirkungen, Kation- bzw. Anionen- π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken. Darüber hinaus können durch in den Vorläuferverbindungen vorhandene Heteroatome (wie z. B. Stickstoff, Schwefel, Halogene) Elektronendichteververschiebungen entstehen, welche ebenfalls zu intermolekularen Wechselwirkungen führen können. Intermolekulare Wechselwirkungen sind eher kurzreichweitig, daher ist es von Nöten, dass sich die einzelnen Vorläuferverbindungsmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden. Bei einer klassischen Synthese von porösen Organosilicas wird üblicherweise dem Solvothermalschritt ein Raumtemperaturschritt vorangestellt. Hierbei kommt es durch die Hydrolyse und Kondensation des Organosilans zunächst zur Bildung eines amorphen Organosilica. Dadurch wird eine räumliche Nähe der Vorläuferverbindungsmoleküle geschaffen. Da nur das Hydroxidion in der Lage ist, das Silica-/Organosilica-Netzwerk im größeren Ausmaß wieder zu hydrolysieren^[185] und anschließend zu rekondensieren, ist es nicht verwunderlich, dass eine *crystal-like*-Orientierung bei alkalisch katalysierten Synthesen eher auftritt, als bei sauer katalysierten Synthesen. Zwar kommt es auch bei sauer katalysierten Synthesen zur Hydrolyse und Kondensation des eingesetzten Organosilans aber das Proton ist um mehrere Größenordnungen schlechter in der Lage die gebildeten Si-O-Si-Strukturelemente wieder zu spalten und anschließend zu

rekondensieren.^[21] Durch die oben genannten intermolekularen Wechselwirkungen und aufgrund des vorliegenden dynamischen Gleichgewichtes zwischen Si–O–Si-Bindungsbruch und -Bindungsbildung, kann so eine kristallähnliche Anordnung der einzelnen Vorläuferverbindungs-moleküle im Netzwerk erreicht werden. Für viele Anwendungen von porösen Organosilicamaterialien, wie z. B. für optische Applikationen,^{[102][103]} ist eine periodische Anordnung der organischen Brückeneinheiten von Vorteil. Daher werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse eines gewählten Synthesemodellsystems vorgestellt und diese in Bezug auf die Entstehung von kristallähnlichen Porenwänden in Abhängigkeit von der Variation einzelner Syntheseparameter diskutiert. Bei dem Synthesemodellsystem handelt es sich um einen ammoniakalisch geführten, klassischen Sol-Gel-Prozess unter der Anwesenheit eines Amphiphils ($C_{16}TAC$), welcher einen Raumtemperatursyntheseschritt, gefolgt von einem solvothermalen Schritt, beinhaltet. Als Vorläuferverbindung wurde das bis-silylierte, aromatische Organosilan BTEB gewählt. In der Abbildung 81 ist das verwendete Synthesemodellsystem in einer schematischen Darstellung zusammengefasst wiedergegeben.

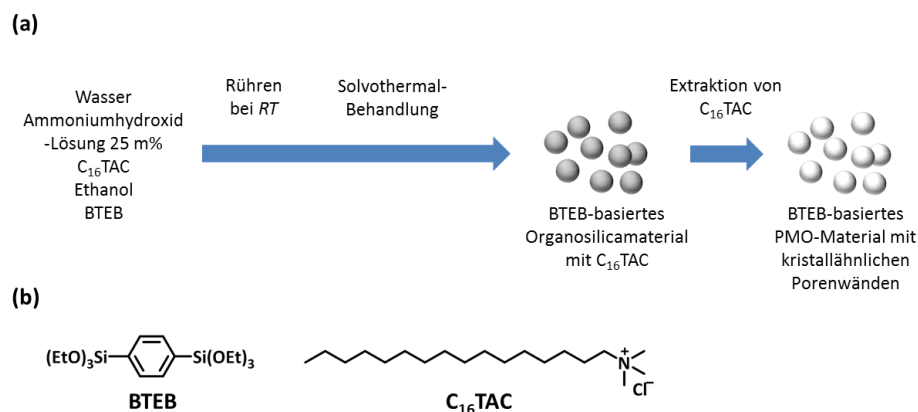


Abbildung 81 Schematische Darstellung des genutzten Synthesemodellsystems zur Herstellung von porösen Organosilicamaterialien für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Syntheseparameter auf die Bildung von kristallähnlichen Porenwänden. (a) Syntheseroute, (b) Verwendetes Organosilan (BTEB) und Amphiphil ($C_{16}TAC$).

Für die Ausgangssynthese wurde die bis-silylierte Vorläuferverbindung BTEB in einem ammoniakalischen, wässrigen, amphiphilhaltigen ($C_{16}TAC$) Medium (pH-Wert ca. 11.8) gelöst in 1 g Ethanol (96 V%) eingebracht und

über einen Raumtemperatur- (3 h) sowie Solvothermal-syntheseschritt (24 h/100 °C) in das Hybridmaterial überführt. Das genutzte Amphiphil wurde anschließend durch Extrahieren wieder entfernt. Ausgehend von dieser Synthese wurde der Einfluss der Temperatur während des Solvothermal-schrittes (keine Solvothermal-Behandlung, 60 °C, 80 °C und 100°C), die Dauer der Solvothermal-Behandlung (0 h, 1 h, 2 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h) sowie die Menge an organischem Lösungsmittel (Ethanol 96 V%: 0 g, 1.0 g, 5.0 g, 8.3 g und 10 g) im Reaktionssystem in Bezug auf die Ausbildung von kristall-ähnlichen Porenwänden untersucht.

Die Charakteristika des Materials, welches über die Ausgangssynthese erhalten wurde, werden im Folgenden kurz vorgestellt. Das so erhaltene Organosilicapulver weist eine Typ IVa Standardisotherme sowie eine spezifische Oberfläche von 885 m²g⁻¹ und eine sehr breite Porengrößenverteilung (3-10 nm, Maximum der Porengrößenverteilung: 4.9 nm) auf mesoskopischer Ebene auf (Abbildung 82 (a) und (b)). Darüber hinaus zeigt die Isotherme eine Hysterese im Relativdruckbereich von ca. 0.4 bis 0.85, die wahrscheinlich durch *pore blocking*^{[199][222]} hervorgerufen wird.

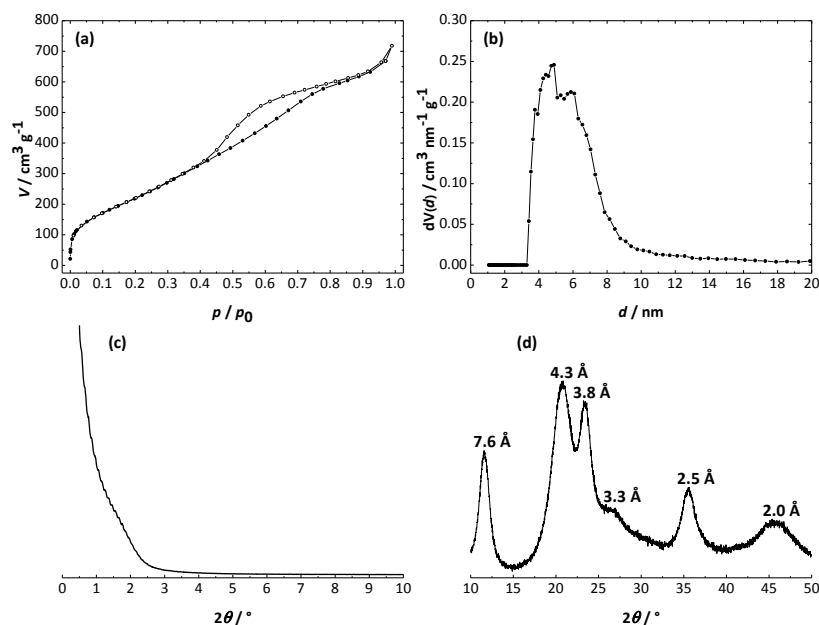


Abbildung 82 Stickstoff-Physisorptionsisotherme (a) und die zugehörige Porengrößenverteilung (b) des Organosilicamaterials (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). Röntgenpulverdiffraktogramm ((c): Kleinwinkelbereich, (d): Weitwinkelbereich) des Organosilicamaterials. Die Angaben in Ångström (d) entsprechen den jeweiligen d -Werten der gezeigten Reflexlagen. Dieses Material wurde mittels der Ausgangssyntheseparameter dargestellt.

Die im Material enthaltenen Mesoporen zeigen fast keine periodische Ordnung, was aus der leichten Reflexschulter im Kleinwinkelbereich der röntgenographischen Untersuchung hervorgeht (Abbildung 82 (c)). Dahingegen kann über die signifikanten Reflexlagen (d -Werte: 7.6 Å, 4.3 Å, 3.8 Å, 3.3 Å, 2.5 Å und 2.0 Å) im Weitwinkelbereich eine *crystal-like*-Anordnung der Bis-silyloxybenzol-Einheiten eindeutig identifiziert werden. Die Reflexlagen (Abbildung 82 (d)) stimmen mit denen von Inagaki *et al.*^[45] 2002, für eine *crystal-like*-Anordnung von Benzol-Brücken in einem PMO-Material, erstmals beschriebenen und zugeordneten Reflexlagen nahezu komplett überein. Beim Vorliegen von kristallähnlichen Porenwänden kann deren Aufbau als alternierende Abfolge von organischen ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) und anorganischen Schichten ($(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})_n$ -Netzwerk) beschrieben werden, die eine lamellare Anordnung aufzeigen und bei dem die $(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})_n$ -Schichten über die Benzol-Brücken miteinander verknüpft sind (Abbildung 83: Ansicht eines Strukturmodells der Porenwand eines BTEB-basierten PMOs: Blickrichtung c-Ebene bzw. b-Ebene).

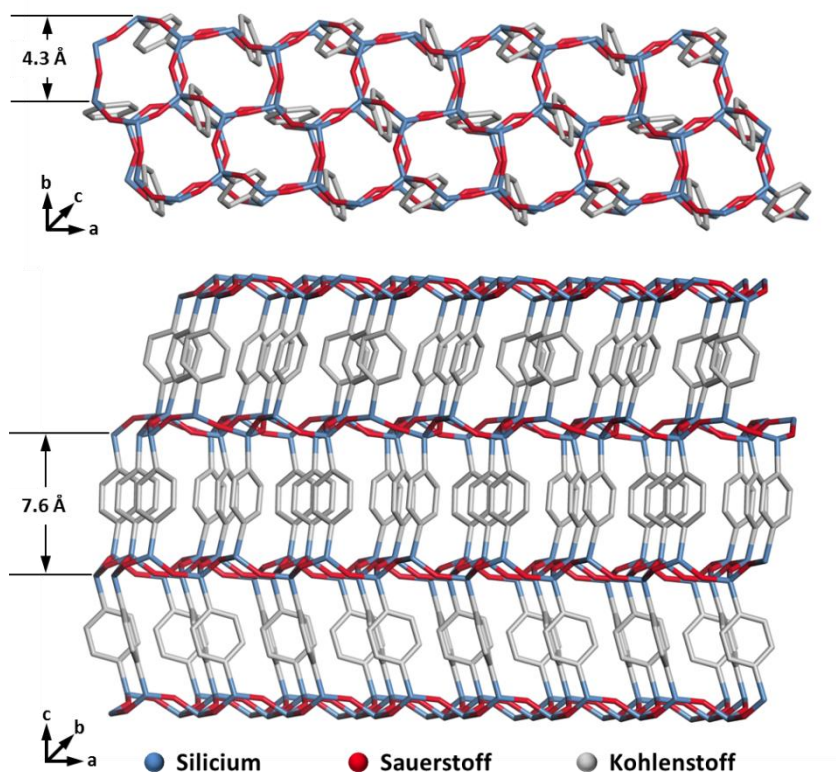


Abbildung 83 Strukturmodell der Porenwand eines BTEB-basierten PMO-Materials mit kristallähnlichen Porenwänden.

Die über das röntgenographische Experiment gefunden d -Werte können dabei signifikanten Abständen innerhalb dieser Struktur zugeordnet werden. So ist der Reflex (ca. $11.6^\circ 2\theta$) mit einem d -Wert von $7.6 \text{ \AA}$ auf die Länge der bis-silyloxybenzol Einheiten im Organosilicanetzwerk zurückzuführen und der Reflex bei ca. $20^\circ 2\theta$ (d -Wert: $4.3 \text{ \AA}$) beschreibt die Distanz zwischen den zwei endständigen Siliciumatomen in einer gewinkelten Si–O–Si–O–Si-Einheit innerhalb der anorganischen Silica-Schichten des Organosilicanetzwerks. Die $4.3 \text{ \AA}$ entsprechen ebenfalls dem Abstand zwischen zwei benachbarten Benzolringen.^[45] Die weiteren Reflexlagen bei größeren Winkeln und damit kleineren d -Werten sind Reflexe höherer Ordnung und werden ebenfalls durch die organische Brückeneinheit oder der Distanz zwischen den beiden Siliciumatomen erzeugt.

In den folgenden drei Unterkapiteln wird der Einfluss der oben genannten Syntheseparameter (Solvothormaltemperatur, Solvothormaldauer und Menge an organischem Lösungsmittel) auf die Bildungen von kristallähnlichen Porenwänden beschrieben und diskutiert.

4.6.1 Einfluss der Solvothormaltemperatur

Zuerst wurde der Einfluss der Temperatur während der solvothormalen Behandlung untersucht. Hierfür wurde die gleiche Zusammensetzung des Reaktionsmediums wie bei der in Abschnitt 4.6 beschriebenen Ausgangssynthese genutzt und die Solvothormaltemperatur wie folgt variiert: 3 h/keine Solvothormal-Behandlung, 24 h/ 60°C , 24 h/ 80°C und 24 h/ 100°C (vor der solvothormalen Behandlung der jeweiligen Probe wurde diese immer 3 h bei Raumtemperatur in einem verschlossen Gefäß gerührt). Im Folgenden werden die erhaltenen Produkte mit den Kürzeln T-kSB, T- 60°C , T- 80°C und T- 100°C benannt. Hierbei steht T für Temperatur (variiertes Syntheseparameter) und kSB für keine Solvothormal-Behandlung sowie 60°C , 80°C und 100°C für die jeweils genutzte Solvothormaltemperatur.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der verschiedenen BTEB-basierten Materialien weisen unterschiedliche Verläufe auf (Abbildung 84). So können die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Produkte T-kSB und T- 60°C als ein Hybrid aus einer Typ I und Typ IV Standardisotherme beschrieben werden, was auf Poren mit Größen im Grenzbereich (Mikroporen $< 2 \text{ nm}$ und

Mesoporen 2-50 nm) zwischen Mikro- und Mesoporen hindeutet. Dies wird durch die jeweilige Porengrößenverteilung von T-kSB und T-60 °C, welche über den NLDFT-Kernel (N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast) ermittelt wurden, bestätigt. So zeigen diese Porengrößen von ca. 1 bis 4 nm für T-kSB mit einem Porengrößenverteilungsmaximum von 2.6 nm und 1.5 bis 5 nm für T-60 °C mit einem Porengrößenverteilungsmaximum von 3.2 nm. Wird die Temperatur bei der Solvothermal-Behandlung weiter erhöht werden für die dargestellten Materialien Isothermen des Typs IVa gemessen, die Hysteresen aufweisen. Das Vorhandensein von Hysteresen deutet daraufhin, dass die Organosilicamaterialien Porengrößen > 4nm besitzen, da sich ab dieser Porengröße der Unterschied zwischen einer Kapillarkondensation (Adsorption) und einem Phasenübergang durch Verdampfung (Desorption) bemerkbar macht.^[4] Die sehr breiten Porengrößenverteilungen (NLDFT) der Produkte T-80 °C (2.5 bis 9 nm, Porengrößenverteilungsmaximum 3.8 nm) und T-100 °C (3.5 bis 10 nm, Porengrößenverteilungsmaximum 4.9 nm) bestätigen dies. In der Tabelle 39 sind die einzelnen spezifischen Oberflächen (BET-Methode)^[195] sowie die Porengrößenverteilungsmaxima für die verschiedenen BTEB-basierten Materialien zusammengefasst.

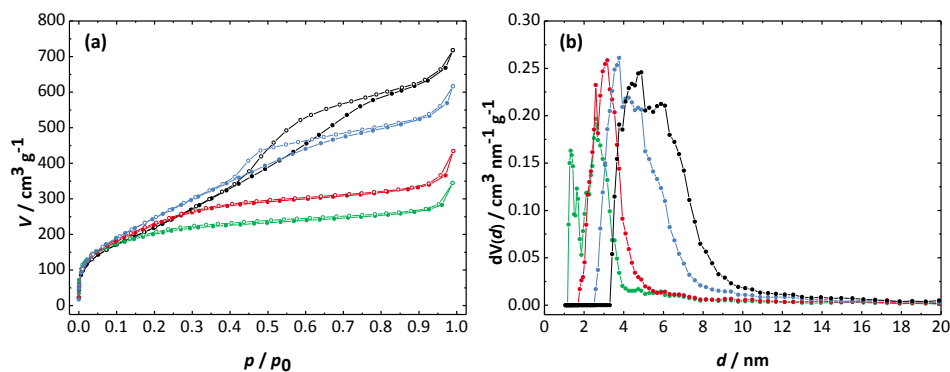


Abbildung 84 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (a) und die zugehörige Porengrößenverteilungen (b) der BTEB-basierten Organosilicamaterialien (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). T-kSB (grün), T-60 °C (rot), T-80 °C (blau), T-100 °C (schwarz).

Tabelle 39 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der auf BTEB basierenden Organosilicamaterialien, bei deren Synthese die Solvothermaltemperatur variiert wurde.

Material	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{pore\_max.}}/\text{nm}$
T-kSB	696	2.6
T-60 °C	847	3.2
T-80 °C	978	3.8
T-100 °C	885	4.9

Die Verschiebung der Porengröße zu höheren Werten mit steigender Temperatur kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass es durch die höhere Temperatur im Reaktionssystem zu anderen Packungsdichten für die C_{16}TAC -Miezellen kommt und damit zu größeren Porendurchmessern. Die sehr breiten Porengrößenverteilungen der Organosilicaprodukte T-80 °C und T-100 °C sind darüber hinaus ein Indiz dafür, dass das eingesetzte Amphiphil C_{16}TAC zwar als Porogen, aber nur schwach als strukturdirigierendes Agens bei diesen Synthesen gewirkt hat, da sonst einheitlich große Poren zwischen 3 und 4 nm zu erwarten gewesen wären.

Abbildung 85 und Abbildung 86 zeigen die röntgenographischen Untersuchungen der vier verschiedenen BTEB-basierten Organosilicaprodukte T-kSB, T-60 °C, T-80 °C und T-100 °C in den Winkelbereichen von 0-10° bzw. 10-50° 2θ . Über die Röntgenpulverdiffraktometrie können zwei Charakteristika der BTEB-basierten porösen Materialien und deren Abhängigkeit von der Nutzung bzw. Steigerung der Temperatur während der Solvothermal-Behandlung, nachgewiesen werden. So zeigt sich, dass mit der Erhöhung der Temperatur die Reflexlagen, die eine *crystal-like*-Anordnung der in den Porenwänden des Organosilicanetzwerks integrierten BTEB-Moleküle anzeigen, vorhanden sind und dass deren Schärfe mit steigender Solvothermaltemperatur zunimmt (Abbildung 86). Damit einher geht aber der Verlust der Periodizität, der in den porösen Organosilicaprodukten vorhanden Mesoporen. Lässt sich für T-kSB und T-60 °C bei ca. 2.2° 2θ noch

ein Reflex identifizieren, der eine *worm-like*-Porenordnung beschreibt, ist dies für die Materialien T-80 °C bzw. T-100 °C nicht mehr der Fall (Abbildung 85). In Tabelle 40 sind die Materialeigenschaften, die über die Röntgenpulverdiffraktometrie erhalten wurden zusammengefasst.

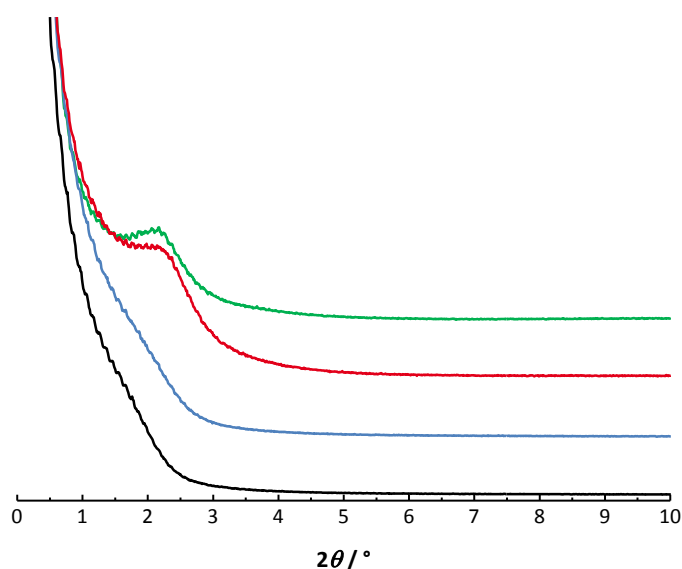


Abbildung 85 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 0 bis 10° 2θ (Kleinwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien. T-kSB (grün), T-60 °C (rot), T-80 °C (blau), T-100 °C (schwarz).

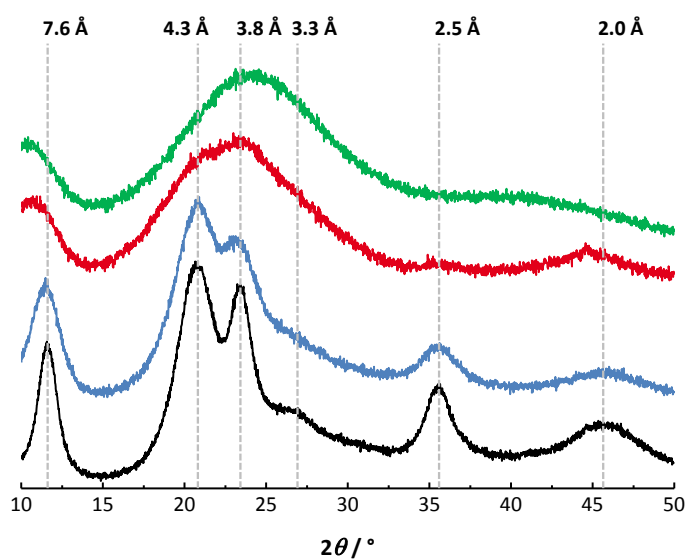


Abbildung 86 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 10 bis 50° 2θ (Weitwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien. T-kSB (grün), T-60 °C (rot), T-80 °C (blau), T-100 °C (schwarz). Die Angaben in Ångström entsprechen den jeweiligen d -Werten der gezeigten Reflexlagen.

Tabelle 40 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der auf BTEB basierenden Organosilicamaterialien, bei deren Synthese die Solvothermaltemperatur variiert wurde (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
T-kSB	(+)	(-)
T-60 °C	(+)	(-)
T-80 °C	(-)	(+)
T-100 °C	(-)	(+)

(+): positiv
(-): negativ

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine höhere Reaktionstemperatur für die Ausbildungen von kristallähnlichen Porenwänden von Vorteil ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass durch die höhere Temperatur mehr Energie im Reaktionssystem vorliegt und so eine höhere Reaktivität der einzelnen Reaktanten gegeben ist, wie z. B. für die Hydroxidionen, welche für die katalytische Si–O–Si-Bindungsbildung bzw. -spaltung^[185] verantwortlich sind (genutzter pH-Wert bei den Synthesen 11.8). Durch das vorliegende dynamische Gleichgewicht zwischen Bindungsbildung und Bindungsspaltung der Si–O–Si-Bindungen im Organosilicanetzwerk besteht außerdem für die BTEB-Moleküle bzw. bis-silyloxybenzol Einheiten über die gesamte Reaktionsdauer die Möglichkeit der Ausrichtung zueinander und damit der Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden. Weiterhin kommt es durch die höhere Temperatur zu einer Dominanzverschiebung bei den vorherrschenden Wechselwirkungen (Vorläuferverbindung/Amphiphilkopfgruppe *versus* π - π -Wechselwirkungen) hin zu den π - π -Wechselwirkungen. Diese beiden Wechselwirkungen liegen daher in Konkurrenz zueinander vor. Bei großer Krümmung und kleinen Durchmessern können die π - π -Wechselwirkungen schlechter wirken. Bei höherer Temperatur werden die Mizellen stärker gestört und damit uneinheitlich und die Verteilung der Porendurchmesser breiter. Diese begünstigt aber scheinbar die π - π -Wechselwirkungen, die dann dominieren.

Da die Mesoporenordnung mit der Erhöhung der Solvothermaltemperatur verloren geht, könnte eventuell basierend auf einer von Cornelius *et al.*^[84] für ein ähnliches Reaktionssystem (BTEVB, OTAC, NaOH, Wasser, genutzter pH-Wert 14, Solvothermaltemperatur 95 °C) beschriebenen Erkenntnis erklärt werden. So gingen sie davon aus, dass eine zu lange solvothermale Behandlung dazu führt, dass sich die gebildeten Organosilicaporenwände (Poren noch mit OTAC gefüllt) durch Hydrolyse teilweise auflösen und so mehrere Porenkanäle miteinander zu größeren Poren zusammenwachsen. Für das von Cornelius *et al.*^[84] genutzte Reaktionssystem wurde eine erste Änderung der Porengröße ab einer solvothermalen Behandlungsdauer von 24 Stunden beobachtet. Die Hydrolyse der Si-O-Si-Bindungen wird dabei durch eine höhere Solvothermaltemperatur begünstigt, da das für die Bindungsspaltung verantwortliche Hydroxidion durch die höhere Temperatur reaktiver ist und gleichfalls eine bessere Löslichkeit der entstehenden Organosilanole bei höherer Temperatur vorliegt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass für die Darstellung einer „perfekten“ *crystal-like*-Anordnung bei dem in dieser Arbeit genutzten Reaktionssystem eine erhöhte Temperatur (100 °C) während der solvothermalen Behandlung notwendig ist. Da aber die Kombination aus 24 h solvothermalen Behandlungsdauer und 100 °C Solvothermaltemperatur zu einer breiten Mesoporengrößenverteilung und der Zerstörung der periodischen Anordnung der Mesoporen führt, ist zu überlegen ob über die Verkürzung der solvothermalen Behandlungsdauer beides erreicht werden kann. Der Einfluss der solvothermalen Behandlungsdauer auf die Materialeigenschaften des resultierenden BTEB-basierten porösen Organosilicamaterials wird im folgenden Abschnitt beschrieben und diskutiert.

4.6.2 Einfluss der Solvothermaldauer

Neben der verwendeten Temperatur wurde auch der Einfluss der Dauer des solvothermalen Syntheseschritts untersucht. Hierfür wurden ausgehend von der Modellsynthese (100 °C/24 h, siehe Abschnitt 4.6) unterschiedliche Zeitintervalle gewählt, welche alle unter einer Dauer von 24 h lagen, da für dieses Material bereits eine *crystal-like*-Orientierung generiert werden konnte, dieses poröse Organosilicaprodukt aber, vermutlich aufgrund einer

zu langen Solvothermaldauer, eine sehr breite Mesoporengrößenverteilung aufwies. Die Temperatur des solvothermalen Syntheseschrittes wurde mit 100 °C festgelegt. Die solvothermale Behandlungsdauer wurde für die einzelnen Synthesen wie folgt variiert: keine solvothermale Behandlung bzw. 1 h, 2 h, 6 h, 12 h, 18 h und 24 h. Hierbei ging der solvothermalen Behandlung der Proben immer ein, unter Rühren durchgeführter, dreistündiger Raumtemperaturschritt in einem geschlossenen Gefäß voraus. Zur besseren Übersicht werden die erhaltenen Organosilicasyntheseprodukte mit den Kürzeln t-kSB, t-1 h, t-2 h, t-6 h, t-12 h, t-18 h und t-24 h benannt. Dabei steht t für die Zeit, welches der variierte Syntheseparameter ist und kSB für keine Solvothermal-Behandlung. Die Kürzel 1 h, 2 h, 6 h, 12 h, 18 h und 24 h beschreiben die Dauer der jeweiligen durchgeführten Solvothermal-Behandlung.

In Abbildung 87 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen (Auswertung über NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast) der einzelnen BTEB-basierten Organosilicamaterialien dargestellt. Hierbei zeigt sich das die Isothermen in Abhängigkeit von der solvothermalen Behandlungsdauer unterschiedliche Verläufe aufweisen.

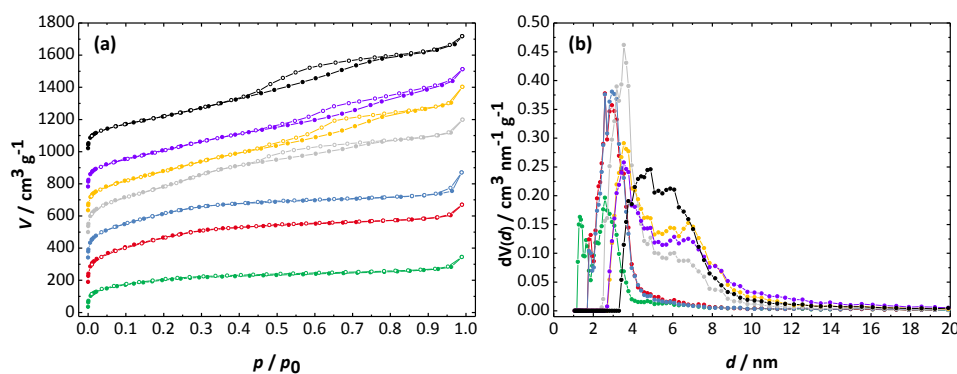


Abbildung 87 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (a) und die zugehörige Porengrößenverteilungen (b) der BTEB-basierten Organosilicamaterialien (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). t-kSB (grün), t-1 h (rot), t-2 h (blau), t-6 h (grau), t-12 h (orange), t-18 h (violett), t-24 h (schwarz). Zur besseren Übersicht wurden die Isothermen um jeweils 150 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf der Ordinate zueinander verschoben.

So können die Isothermen der Organosilicaprodukte t-kSB, t-1 h und t-2 h als eine Mischung aus den Standardisothermen des Typs I und IV beschrieben

werden, was auf eine Porengrößenverteilung am Grenzbereich zwischen Mikro- und Mesoporen hindeutet. Dies wird über die Ermittlung (NLDFT) der jeweiligen Porengrößenverteilungen bestätigt. Die Porengrößenverteilungen beginnen alle zwischen 1 und 2 nm und enden bei ca. 4 nm (Abbildung 87 (b) t-kSB grüne Kurve, t-1 h rote Kurve und t-2 h blaue Kurve). Bei weiterer Verlängerung (6, 12, 18 bzw. 24 h) der solvothermalen Behandlungsdauer werden ausschließlich Isothermen des Typs IVa gemessen, die eine Hysterese aufweisen. Das Auftreten der Hysteresen deutet daraufhin, dass in den Materialien Poren vorkommen, die größer als eine bestimmte kritische Porengröße sind. Diese kritische Porengröße liegt bei der Nutzung von Stickstoff (77 K) als Adsorptiv bei ca. 4 nm.^[4] Ab diesem Porendurchmesser macht sich der Unterschied zwischen Kapillarkondensation und dem bei der Porenleerung stattfindenden klassischen Phasenübergang bemerkbar, was sich dadurch zeigt, dass die Adsorption und Desorption bei unterschiedlichen Relativdrücken abläuft und es dadurch zur Ausbildung einer Hysterese kommt. Die über NLDFT aus den einzelnen Isothermen berechneten Porengrößenverteilungen bestätigen diese Hypothese. So werden für die Syntheseprodukte t-6 h, t-12 h, t-18 h und t-24 h Porengrößenverteilungen mit einer Breite von ca. 2.5-3.5 nm bis rund 10 nm gefunden (Abbildung 87 (b) t-6 h graue Kurve, t-12 h orange Kurve, t-18 h violette Kurve und t-24 h schwarze Kurve). Hierbei nimmt der Anteil an größeren Mesoporen in der Verteilung mit längerer solvothermalen Behandlung zu und das Porengrößenverteilungsmaximum verschiebt sich zu größeren Werten (Tabelle 41). Für eine bessere Übersicht ist die Verschiebung zu größeren Porengrößen mit Zunahme der Dauer des Solvothermalschrittes in der Abbildung 88 für die Porengrößenverteilungen der Materialien, welche 0 h (t-kSB), 6 h (t-6 h) sowie 24 h (t-24 h) solvothermal behandelt wurden, noch einmal dargestellt.

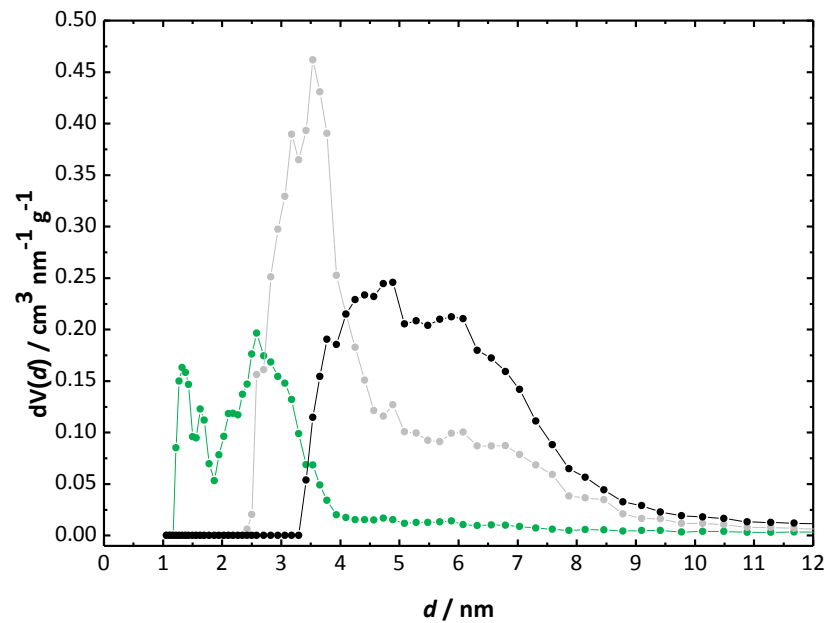


Abbildung 88 Porengrößenverteilungen ausgesuchter BTEB-basierter Organosilicamaterialien, welche bei 100 °C unterschiedlich lang (0 h/t-kSB (grün), 6 h/t-6 h (grau) und 24 h/t-24 h (schwarz)) solvothermal behandelt wurden (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast).

Darüber hinaus kann auch für die spezifische Oberfläche der einzelnen BTEB-basierten Organosilicamaterialien eine Abhängigkeit von der Dauer der solvothermalen Behandlung beobachtet werden. So nimmt diese bis zu einer solvothermalen Behandlungsdauer von 6 h zu und nimmt dann bei längerer solvothermaler Behandlung wieder ab (Tabelle 41), was mit der Verschiebung der Porengrößen zu größeren Mesoporen bei längerer Solvothermaldauer korreliert.

Tabelle 41 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der auf BTEB basierenden Organosilicamaterialien, bei deren Synthese die Solvothermaldauer variiert wurde.

Material	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
t-kSB	696	2.6
t-1 h	1153	2.9
t-2 h	1155	2.9
t-6 h	1308	3.5
t-12 h	1105	3.5
t-18 h	1017	3.5
t-24 h	885	4.9

Die schmalen Porengrößenverteilungen, welche für die Materialien bei kürzerer solvothermaler Behandlungsdauer mit Porendurchmessermaxima im Größenbereich einer Mizelle des eingesetzten Amphiphils C_{16}TAC erhalten wurden, sind ein Indiz dafür, dass eine mögliche Mesoporenordnung über die Reduktion der Synthesedauer erhalten werden konnte.

Die röntgenographischen Untersuchungen (Abbildung 89) im Winkelbereich von $0-10^\circ 2\theta$ der BTEB-basierten porösen Organosilicaproducte zeigen, dass die Mesoporenordnung eine Funktion der solvothermalen Behandlungsdauer ist. So kann im Winkelbereich von ca. $1-3^\circ 2\theta$ ein Reflex identifiziert werden, der eine *worm-like*-Porenanordnung beschreibt. Dieser Reflex wird für die Syntheseprodukte t-kSB, t-1 h, t-2 h und t-6 h gefunden. Für die Organosilicamaterialien t-12 h, t-18 h und t-24 h lässt sich nur noch eine sehr schwache Reflexschulter in diesem Winkelbereich finden.

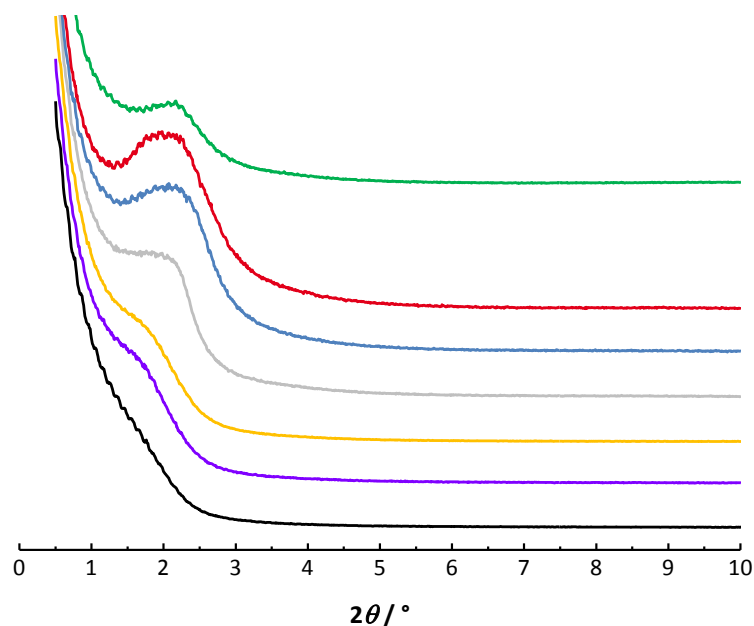


Abbildung 89 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 0 bis 10° 2θ (Kleinwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien. t-kSB (grün), t-1 h (rot), t-2 h (blau), t-6 h (grau), t-12 h (orange), t-18 h (violett), t-24 h (schwarz).

Durch die Reduktion der solvothermalen Behandlungsdauer auf ≤ 6 h kann also eine Mesoporenordnung bei den genutzten 100°C Solvothermaltemperatur erhalten werden. Dies korreliert mit der Beobachtung von Cornelius *et al.*^[84], dass eine zu lange solvothermale Behandlung zum Zusammenwachsen von vormals separierten Poren, durch die teilweise Hydrolyse des Organosilicanezwerks, führt (siehe auch Abschnitt 4.6.1).

Die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden ist im vorliegenden Reaktionssystem ebenfalls eine Funktion der solvothermalen Behandlungsdauer, was röntgenographische Experimente im Winkelbereich von 10 – 50° 2θ zeigen (Abbildung 90). So werden erst nach 6 h solvothermalen Behandlungsdauer erste Ansätze der, für die kristallähnlichen Porenwände eines BTEB-basierten porösen Materials, typischen Reflexlagen^[45] gefunden, deren Ausprägung mit einer solvothermalen Behandlungsdauer von > 6 h immer weiter zunimmt. In Tabelle 42 sind die einzelnen, über die Röntgendiffraktometrie ermittelten, Materialeigenschaften noch einmal zusammengefasst wiedergegeben.

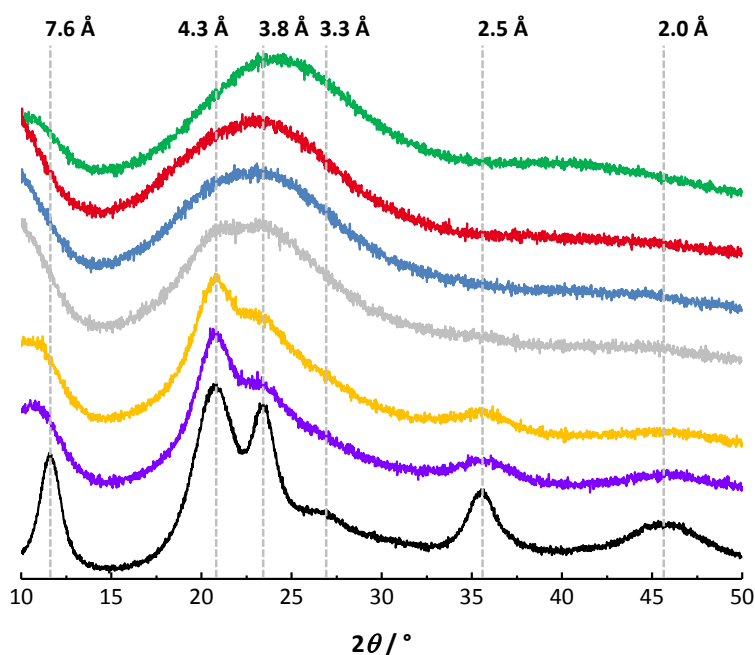


Abbildung 90 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 10 bis 50° 2θ (Weitwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien. t-kSB (grün), t-1 h (rot), t-2 h (blau), t-6 h (grau), t-12 h (orange), t-18 h (violett), t-24 h (schwarz). Die Angaben in Ångström entsprechen den jeweiligen d -Werten der gezeigten Reflexlagen.

Tabelle 42 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der auf BTEB basierenden Organosilicamaterialien, bei deren Synthese die Solvothermaldauer variiert wurde (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
t-kSB	(+)	(-)
t-1 h	(+)	(-)
t-2 h	(+)	(-)
t-6 h	(+)	(-/°)
t-12 h	(-)	(°)
t-18 h	(-)	(°)
t-24 h	(-)	(+)

(+): positiv

(°): erste Ansätze des gewünschten Ergebnisses

(-): negativ

Abschließend kann gesagt werden, dass die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden und die Ausbildung von periodisch geordneten Mesoporen für das hier untersuchte Reaktionssystem (BTEB, Ethanol 96 V%, Wasser, NH_4OH 25 m%, C_{16}TAC , Solvothermaltemperatur 100 °C) zwei zeitlich separat voneinander ablaufende Vorgänge sind und die Mesoporenordnung vor der Ausbildung der kristallähnlichen Porenwände bereits wieder verloren geht.

4.6.3 Einfluss der Menge an organischem Lösungsmittel

Wie bereits in Kapitel 1.3.2 beschrieben, hat auch die Lösungsmittelzusammensetzung einen Einfluss auf die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden bei porösen Organosilicaprodukten. Daher wurde ausgehend von der Modellsynthese (siehe Abschnitt 4.6) untersucht, welche Auswirkungen die genutzte Menge an Ethanol auf die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden bei den BTEB-basierten Syntheseprodukten hat.

Hierfür wurde bei zwei verschiedenen Solvothermaltemperaturen von 80 bzw. 100-105 °C unterschiedliche Mengen an Ethanol 96 V% eingesetzt. So wurden jeweils 0.4 g BTEB in einer bestimmten Menge Ethanol 96 V% (80 °C: 1.0 g, 5.0 g, 10 g sowie 100-105 °C: 0 g, 1.0 g, 8.3g, 10 g) gelöst und zu einer Lösung aus 34 g Wasser, 5.47 g Ammoniumhydroxid-Lösung 25 m% und 0.2 g C_{16}TAC gegeben. Dieses Gemisch wurde dann für 3 h bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Danach wurde das Gemisch bei der jeweiligen Temperatur für 24 h solvothermal behandelt und anschließend das Amphiphil C_{16}TAC durch Lösungsmittelextraktion entfernt. Im Folgenden werden zur besseren Übersicht die einzelnen Syntheseprodukte mit der Bezeichnung E-Solvothermaltemperatur-Menge an Ethanol benannt. So erhält zum Beispiel das Syntheseprodukt, das bei 80 °C Solvothermaltemperatur mit 1 g Ethanol 96 V% hergestellt wurde, das Kürzel E-80 °C-1 g.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Abbildung 91) der so erhaltenen BTEB-basierten Organosilicaproducte weisen unterschiedliche Verläufe auf. Unabhängig von der genutzten Solvothermaltemperatur können alle Isothermen durch eine Typ IVa Standardisotherme beschrieben werden, welche verschieden geartete Hysteresen zeigen.

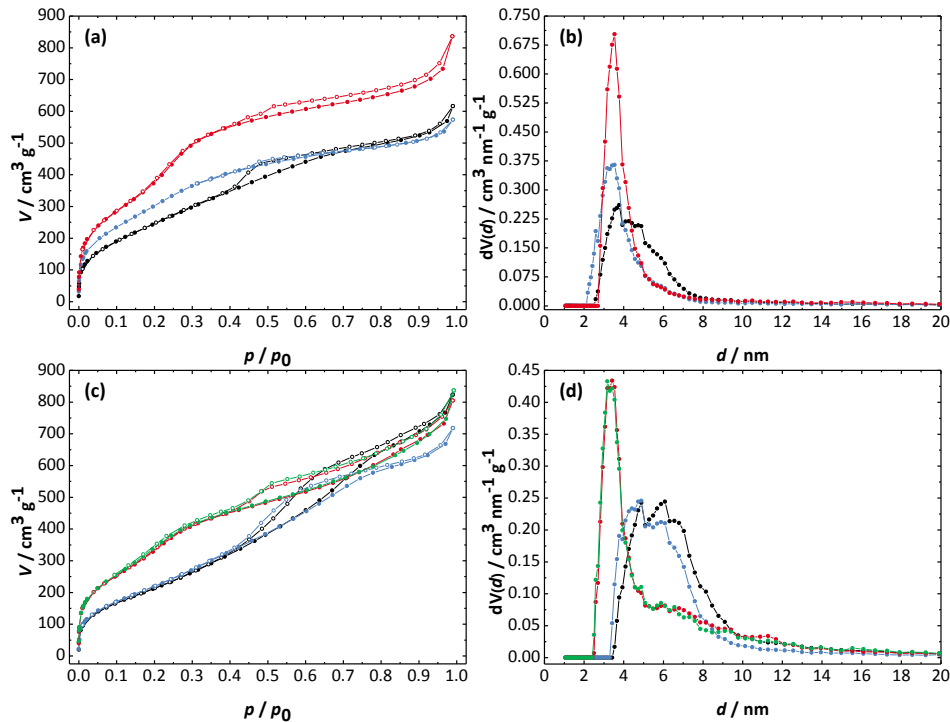


Abbildung 91 Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die zugehörigen Porengrößenverteilungen der BTEB-basierten Organosilicamaterialien, welche bei 80 °C dargestellt wurden ((a), (b)) sowie bei 100-105 °C ((c), (d)) (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). Illustration ((a), (b)): E-80 °C-1 g (schwarz), E-80 °C-5 g (blau), E-80 °C-10 g (rot); Illustration ((c), (d)): E-105 °C-0 g (schwarz), E-100 °C-1 g (blau), E-100 °C-8.3 g (rot), E-100 °C-10 g (grün).

Dies spricht dafür, dass es sich bei den verschiedenen BTEB-basierten Syntheseprodukten um mesoporöse Organosilicamaterialien mit Poren von teilweise > 4 nm handelt. Das Poren mit Durchmessern von > 4 nm in den Materialien vorkommen müssen, kann darauf zurückgeführt werden, dass es aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen bei der Porenfüllung (Kapillarkondensation) und Porenentleerung (klassische Verdampfung) bei der Nutzung des Adsorptivs Stickstoff ab ca. 4 nm zur Ausbildung einer Hysterese bei der Isotherme kommt.^[4] Die in Abbildung 91 (c) und (d) gezeigten Porengrößenverteilungen der verschiedenen Syntheseprodukte bestätigen die Hypothese das in den Materialien Poren von größer 4 nm vorliegen. So zeigen die Materialien E-80 °C-1 g, -5 g und -10 g Porengrößenverteilungen von ca. 2-8 nm und die Materialien E-100 °C-0 g, -1 g, -8.3 g und -10 g Porengrößenverteilungen von ca. 2.5-10 nm. Unabhängig von der genutzten Solvothertemperatur zeigt sich der Trend, dass bei größerer Menge an Ethanol 96 V% im Reaktionssystem höhere spezifische Ober-

flächen sowie schmalere Porengrößenverteilungen für die einzelnen Materialien erhalten werden. Schmalere bedeutet hierbei, dass vermehrt nur eine Porengröße auftritt, aber die Verteilung trotzdem eine gewisse Breite besitzt. Die einzelnen spezifischen Oberflächen sowie die Porengrößenverteilungsmaxima der BTEB-basierten Materialien sind in Tabelle 43 zusammengefasst wiedergegeben.

Tabelle 43 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der auf BTEB basierenden Organosilicamaterialien, bei deren Synthese die Menge an Ethanol 96 V% variiert wurde.

Material	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
E-80 °C-1 g	978	3.8
E-80 °C-5 g	1199	3.5
E-80 °C-10 g	1674	3.5
E-105 °C-0 g	853	6.0
E-100 °C-1 g	885	4.9
E-100 °C-8.3 g	1375	3.4
E-100 °C-10 g	1397	3.2

Die Zunahme der spezifischen Oberfläche sowie die schmalere werdende Porengrößenverteilung kann damit erklärt werden, dass durch den mehr vorhandenen Ethanol 96 V% eine bessere Löslichkeit der eingesetzten bisilylierten Vorläuferverbindung BTEB sowie des Amphiphils C_{16}TAC vorliegt. Dadurch kommt es wahrscheinlich zu einer besseren Wechselwirkungsinteraktion (S^+I^- -Mechanismus, siehe auch Abschnitt 1.2.1) zwischen den beiden Edukten für den Aufbau eines Organosilicamaterials mit periodisch geordneten Mesoporen. Bei den Materialien, die mit einer Solvothermaltemperatur von 100-105 °C hergestellt wurden, zeigt sich, dass ein höherer Gehalt an Ethanol 96 V% dazu führt, dass das bereits in den vorangegangenen Abschnitten erwähnte Zusammenwachsen von Poren durch eine zu lange solvothermale Behandlung^[84] anscheinend reduziert wird.

Für die BTEB-basierten Syntheseprodukte, die mit 5 g Ethanol 96 V% oder mehr hergestellt wurden, konnte bei ca. $2-2.2^\circ 2\theta$ (d -Wert ca. 4.4-4.0 nm) ein Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 92) identifiziert werden, der auf eine periodische Anordnung der Mesoporen im porösen Organosilicamaterial hindeutet.

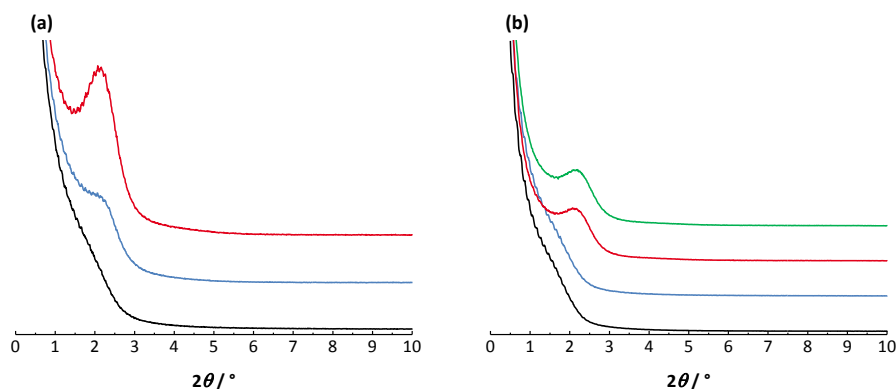


Abbildung 92 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 0 bis $10^\circ 2\theta$ (Kleinwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien, welche bei 80°C dargestellt wurden (a) sowie bei $100-105^\circ\text{C}$ (b). Illustration (a): E- 80°C -1 g (schwarz), E- 80°C -5 g (blau), E- 80°C -10 g (rot); Illustration (b): E- 105°C -0 g (schwarz), E- 100°C -1 g (blau), E- 100°C -8.3 g (rot), E- 100°C -10 g (grün).

Diese als *worm-like*-Ordnung bezeichnete periodische Anordnung der Mesoporen konnte für die Materialien, welche mit keinem oder 1 g Ethanol 96 V% hergestellt wurden, nicht mehr identifiziert werden. Hier wurde nur noch eine leichte Reflexschulter im oben genannten Winkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms beobachtet. Das mehr Ethanol 96 V% zu besser geordneten Mesoporen führt, könnte daran liegen, dass das von Cornelius *et al.*^[84] beschriebene, teilweise Zusammenwachsen der Mesoporen bei zu langer solvothermaler Behandlung durch die bessere Löslichkeit des 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzols (BTEB) bzw. 1,4-Bis(trihydroxysilyl)benzols verlangsamt bzw. herausgezögert wird. Dass es im Reaktionssystem mit der Zeit auch vermehrt zum Vorhandensein des BTEB-basierten Organosilanols kommt, liegt daran, dass die Hydrolyse und Kondensation alkalisch katalysiert durchgeführt wurde (pH-Wert ca. 11.7-11.8, abhängig von der genutzten Menge an Ethanol 96 V%). Dabei führen die Hydroxidionen zum einen zur Si-O-Si-Bindungsbildung, aber auch zur Spaltung^[185] dieser Bindung, wobei sich ein pH-Wert-abhängiges Gleich-

gewicht einstellt.^[21] Weiterhin spielt auch die Zusammensetzung des Lösungsmittels in Bezug auf das eingesetzte Amphiphil ($C_{16}TAC$) und dessen kritischen Mizellenbildungskonzentration eine entscheidende Rolle. So ist deren Wert/Lage stark vom genutzten Lösungsmittel abhängig und eine Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung kann dazu führen, dass diese Konzentration unterschritten wird und es gar nicht zur Ausbildung von Mizellen im System kommt und somit auch keine Poren im späteren Organosilicamaterial auf diesem Weg gebildet werden können.

Die röntgenographischen Untersuchungen (Abbildung 93 und Abbildung 94) im Winkelbereich von 10 – 50° 2θ zeigen, dass mit steigendem Anteil an Ethanol 96 V% im Reaktionssystem die Bildung von kristall-ähnlichen Porenwänden reduziert wird.

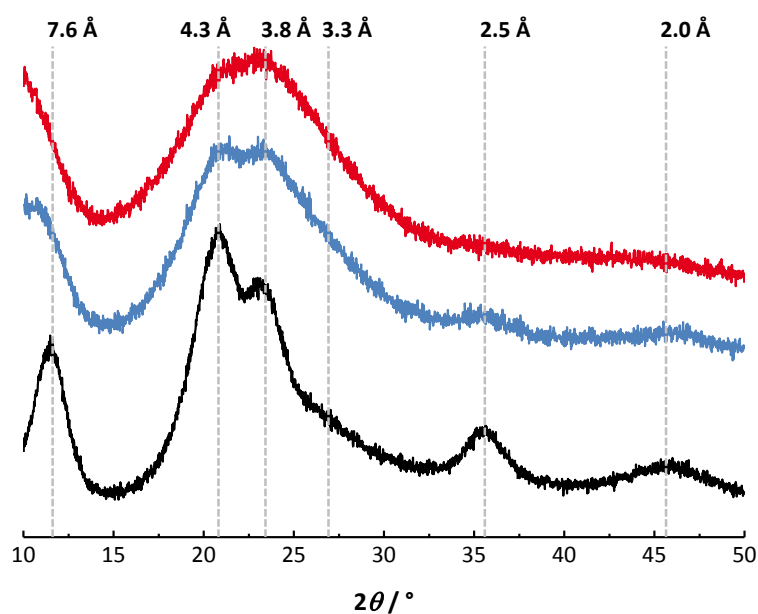


Abbildung 93 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 10 bis 50° 2θ (Weitwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien, dargestellt bei 80°C Solvothermaltemperatur. E- 80°C -1 g (schwarz), E- 80°C -5 g (blau), E- 80°C -10 g (rot). Die Angaben in Ångström entsprechen den jeweiligen d -Werten der gezeigten Reflexlagen.

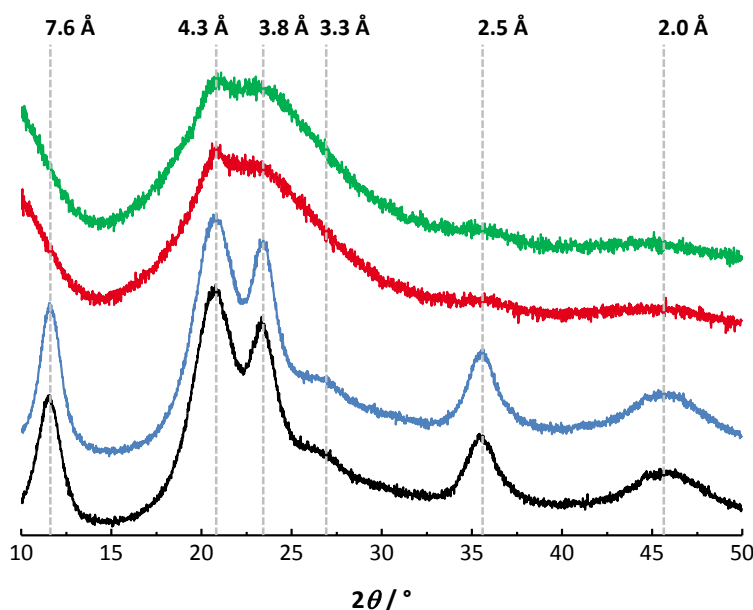


Abbildung 94 Röntgenpulverdiffraktogramme, im Winkelbereich von 10 bis 50° 2θ (Weitwinkelbereich), der verschiedenen BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien, dargestellt bei 100-105 °C Solvothermaltemperatur. E-105 °C-0 g (schwarz), E-100 °C-1 g (blau), E-100 °C-8.3 g (rot), E-100 °C-10 g (grün). Die Angaben in Ångström entsprechen den jeweiligen d -Werten der gezeigten Reflexlagen.

Dahingegen werden bei einem Gehalt von null oder 1 g Ethanol 96 V% im Reaktionssystem die typischen Reflexlagen^[45] für eine *crystal-like*-Anordnung der Benzol-Brücken im Organosilicanezwerk beobachtet. Dieser Unterschied könnte auch durch eine gewisse Berührungsflächenminimierung zwischen den Vorläuferverbindungsmolekülen (BTEB) und der restlichen Reaktionsumgebung erklärt werden. So liegen die einzelnen BTEB-Moleküle bei einer gewissen Lösungsmittelunverträglichkeit (schlechtere Löslichkeit) eher in Agglomeraten im Reaktionsmedium vor. Somit befinden sich die BTEB-Moleküle in einem geringeren Abstand zueinander, wodurch die für die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden mitverantwortlichen intermolekularen Wechselwirkungen (z.B. π - π -Wechselwirkungen) besser zur Geltung kommen können und eine periodische Anordnung der Monomereinheiten im späteren Organosilicamaterial eher zu erwarten ist. Durch den höheren Gehalt an Ethanol 96 V% wird diese Agglomeratbildung wahrscheinlich reduziert oder tritt sogar gar nicht auf. In Tabelle 44 sind die, über die Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelten, Materialeigenschaften

für die einzelnen Syntheseprodukte, bei deren Synthese der Gehalt an Ethanol variiert wurde, zusammengefasst.

Tabelle 44 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der auf BTEB basierenden Organosilicamaterialien, bei deren Synthese der Gehalt an Ethanol 96 V% variiert wurde (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Material	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
E-80 °C-1 g	(-)	(+)
E-80 °C-5 g	(+)	(-/o)
E-80 °C-10 g	(+)	(-)
E-105 °C-0 g	(-)	(+)
E-100 °C-1 g	(-)	(+)
E-100 °C-8.3 g	(+)	(-)
E-100 °C-10 g	(+)	(-)
(+): positiv (o): erste Ansätze des gewünschten Ergebnisses (-): negativ		

Für die Darstellung von kristallähnlichen Porenwänden bei porösen Organosilicamaterialien, sollte also ein Lösungsmittel eingesetzt werden, in dem das verwendete bis-silylierte Organosilan nicht allzu gut löslich ist. Hierbei ist auch zu überlegen, inwieweit als Vorläuferverbindungen bis-silylierte Organosilane mit Alkoholat-Gruppen zum Einsatz kommen sollten. So entstehen bei der Hydrolyse und Kondensation von 0.4 g 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol, welches zur Darstellung der BTEB-basierten porösen Organosilicamaterialien in diesem Abschnitt genutzt wurde, 0.28 g bzw. 0.35 mL Ethanol, was ebenfalls einen Einfluss auf die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden haben kann. Alternativ könnten z. B. Halogen- oder Allylorganosilane als Vorläuferverbindungen eingesetzt werden, wobei hierbei mit der Bildung der jeweiligen Halogenwasserstoffsäure bzw. des jeweiligen ungesättigten Alkans ebenfalls Nebenprodukte entstehen, die den Aufbau des porösen Organosilicanezwerks

beeinflussen könnten. Eine interessante Methode um jegliche Nebenprodukte auszuschließen, wäre die Nutzung von bereits hydrolysiertem und polykondensiertem Organosilica als Ausgangsmaterial für die Synthese von porösen Organosilicamaterialien mit kristallähnlichen Porenwänden. So könnte das Organosilicapulver durch den Einsatz einer alkalischen, amphiphilhaltigen, rein wässrigen Lösung in ein PMO-Material mit kristallähnlichen Porenwänden umgesetzt werden, ohne dass irgendwelche Nebenprodukte auf das Syntheseprodukt Einfluss nehmen. Dieser Syntheseweg gleicht in gewisser Weise einer pseudomorphen Transformation (siehe auch Abschnitt 1.3.5), mit dem Unterschied dass hier der Erhalt der Morphologie nicht ausschlaggebend ist.

4.6.4 Fazit zu kristallähnlichen Porenwänden in porösen Organosilicas

Für die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden bei porösen Organosilicamaterialien ist es wichtig, dass sich die Vorläuferverbindungsmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden, damit die intermolekularen Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite, wie z. B. π - π -Wechselwirkungen, dazu führen, dass sich die Vorläuferverbindungsmoleküle im späteren Organosilicanetzwerk periodisch anordnen. Hierfür ist eine alkalisch katalysierte Synthese gegenüber einer sauer katalysierten Synthese von Vorteil, da das Hydroxidion die gebildeten Si–O–Si-Bindungen leichter wieder spalten und zur erneuten Kondensation bringen kann (dynamisches Gleichgewicht zwischen Spaltung und Kondensation).^[21] Dies führt dazu, dass in einer ersten ungeordneten Kondensation eine gewisse Nähe zwischen den einzelnen Vorläuferverbindungsmoleküle geschaffen wird und mit fortlaufender Synthesedauer sich die Vorläuferverbindungsmoleküle durch den partiellen Bindungsbruch/Rekondensationschritt über intermolekulare Wechselwirkungen ausrichten können.

Auf diesen Prozess kann durch das gezielte Einstellen von bestimmten Syntheseparametern Einfluss genommen werden. So führt eine höhere Temperatur während der solvothermalen Behandlung zu besser geordneten kristallähnlichen Porenwänden, was darauf zurückgeführt werden kann, dass dadurch mehr Energie im Reaktionssystem vorhanden ist und so kinetische Effekte begünstigt werden. So sind die π - π -Wechselwirkungen, welche

mitverantwortlich sind für die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden,^[84] durch eine erhöhte Temperatur während der Synthese stärker ausgeprägt. Dahingegen nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Vorläuferverbindungsmolekülen und den Amphiphilkopfguppen (C₁₆TAC) durch eine höhere Synthesetemperatur ab. Dieser gegenläufige Prozess begünstigt also die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden, kann aber die Bildung eines periodisch mesoporösen Organosilica verhindern.

Auch durch die Dauer der Synthese kann Einfluss auf den Ordnungsgrad der organischen Brückeneinheiten im porösen Organosilicamaterial genommen werden. So führt eine zeitlich längere Solvothermal-Behandlung auf molekularer Ebene zu einem höheren Ordnungsgrad in den Porenwänden, bis hin zu „perfekt“ geordneten kristallähnlichen Porenwänden. Dieses Ordnungsphänomen braucht eine gewisse Anlaufzeit, die vom gewählten Reaktionssystem abhängig ist. Für das hier untersuchte Reaktionssystem (Wasser:Ammoniumhydroxid-Lösung 25 m%:C₁₆TAC:BTEB:Ethanol 96 V%) liegt sie zwischen 6 und 12 h, bei der Nutzung von 1 g Ethanol 96 V%. Im Vergleich hierzu werden in der Literatur für andere Systeme andere Anlaufzeiten beschrieben. So berichten Morell *et al.*^[83] für das Reaktionssystem BTEBP:OTAC:NaOH:Wasser das nach 60-150 min erste Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden können, die eine *crystal-like*-Anordnung der Biphenyl-Brücken beschreiben. In einem weiteren Beispiel wird von einer Anlaufzeit von ca. 50 min berichtet (Reaktionssystem BTEVB:OTAC:NaOH:Wasser).^[84] Eine allgemeingültige Aussage, nach welcher Reaktionszeit es zur Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden kommt, kann daher nicht getroffen werden.

Eine Erhöhung der Menge an Ethanol 96 V% im Reaktionssystem führt dazu, dass die Ordnung der Mesoporen (*worm-like*-Porenordnung) auch bei höheren solvothermalen Temperaturen von 80 bzw. 100-105°C und einer längeren Synthesedauer (24 h), erhalten bleibt. Dies kann vermutlich auf die bessere Löslichkeit der Vorläuferverbindung BTEB und des Amphiphils C₁₆TAC, durch den höheren Gehalt an Ethanol 96 V%, zurückgeführt werden, da hierdurch eine verbesserte Interaktion (*S⁺I*-Mechanismus) zwischen diesen beiden Edukten möglich ist. Ein höherer Gehalt an Ethanol 96 V% im

Reaktionssystem führt aber auch dazu, dass die Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden unterbunden wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Vorläuferverbindung BTEB bei einer gewissen vorliegenden schlechteren Löslichkeit eher in Agglomeraten im Reaktionssystem vorliegt, um so eine Berührungsflächenminimierung mit dem restlichen Reaktionsmedium zu erzielen. Durch diese BTEB-Agglomerate ist eine gewisse räumliche Nähe gegeben und damit eine starke Auswirkung der intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. π - π -Wechselwirkungen) möglich, um eine *crystal-like*-Anordnung der Benzol-Brückeneinheiten zu erzeugen. Durch den höheren Gehalt an Ethanol 96 V% wird diese Agglomeratbildung wahrscheinlich reduziert oder sogar unterbunden. Da wie schon erwähnt die Wechselwirkungen der Vorläuferverbindungsmoleküle mit den Amphiphilkopffgruppen (C₁₆TAC) in Konkurrenz zu den π - π -Wechselwirkungen stehen und die erstgenannte Wechselwirkungsart durch die Menge und Art des Lösungsmittels stark beeinflusst werden kann, ist dies ebenfalls als ein Grund anzusehen warum bei höherem Ethanolgehalt keine kristallähnlichen Porenwände vorliegen. So wird wahrscheinlich durch die größere Menge an Ethanol 96 V% die kritische Mizellenbildungskonzentration (C₁₆TAC) besser erreicht und die Wechselwirkungen der Vorläuferverbindungsmoleküle mit den Mizellen dominieren und bestimmen auch die Ordnung in den Porenwänden in dem sie die π - π -Wechselwirkungen verringern.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Bildung von kristallähnlichen Porenwänden bei porösen Organosilicamaterialien von vielen verschiedenen Faktoren abhängig ist und in die eine oder andere Richtung beeinflusst werden kann. Eine positive Wirkung hat dabei das Verwenden eines alkalischen Mediums, eine erhöhte Synthesetemperatur und die Verwendung eines Lösungsmittels in dem die Vorläuferverbindung nicht allzu gut löslich ist. Darüber hinaus ist es von Vorteil Vorläuferverbindungen zu nutzen, die die Möglichkeit von intermolekularen Wechselwirkungen besitzen, wie z. B. π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken.

4.7 Post-synthetische Funktionalisierung von porösen BTEVA-basierten Organosilicas unterschiedlicher Morphologie

Azobenzol, ein Diazen-(H–N=N–H)-Derivat, bei dem die Wasserstoffatome gegen Phenylringe ausgetauscht sind, ist einer der bekanntesten Vertreter der Azo-Funktion-tragenden Moleküle, welche in einer *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration existieren können.^[215] Dieser Wechsel zwischen der thermodynamisch stabileren *trans*-Konfiguration hin zur *cis*-Konfiguration und zurück (erstmalige Identifikation 1937 durch G. S. Hartley)^[216] kann durch unterschiedliche Stimuli (Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung, mechanischer Stress oder elektrostatische Stimulation sowie Temperatur) hervorgerufen werden.^[215] Das macht diese organische Baueinheit für viele Anwendungsgebiete interessant, insbesondere für optoelektronische Applikationen. Hierbei unterscheiden sich die Eigenschaften der *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration maßgeblich, wie z. B. in der Farbe, der Löslichkeit, dem chromatographischen Verhalten^[217] oder der räumlichen Ausdehnung.

Daher sollte untersucht werden, inwieweit die Möglichkeit besteht, eine solche Azobenzol-Funktion in ein poröses Organosilica zu integrieren. Dies sollte über eine post-synthetische Funktionalisierung (*grafting*) an bestehenden porösen BTEVA-basierten Organosilicamaterialien unterschiedlicher Morphologie erfolgen. Als Ausgangsmaterialien wurden die in den Abschnitten 4.2, 4.3 und 4.5 beschriebenen Materialien genutzt, welche eine Kugel-, Kern-Schale- bzw. inverse Opal-Morphologie aufweisen. Für die Integration der Azobenzol-Funktionen wurde die chemische Anbindung von 4-Phenylazobenzoylchlorid mittels Amidbindung (–NHCO–) an die, in den BTEVA-basierten Materialien vorhandenen primären Amingruppen gewählt, da es eine einfache chemische Reaktion mit einem hohen Reaktionsumsatz ist. In Abbildung 95 ist die beschriebene Vorgehensweise und das gewünschte Synthesziel noch einmal graphisch zusammengefasst.

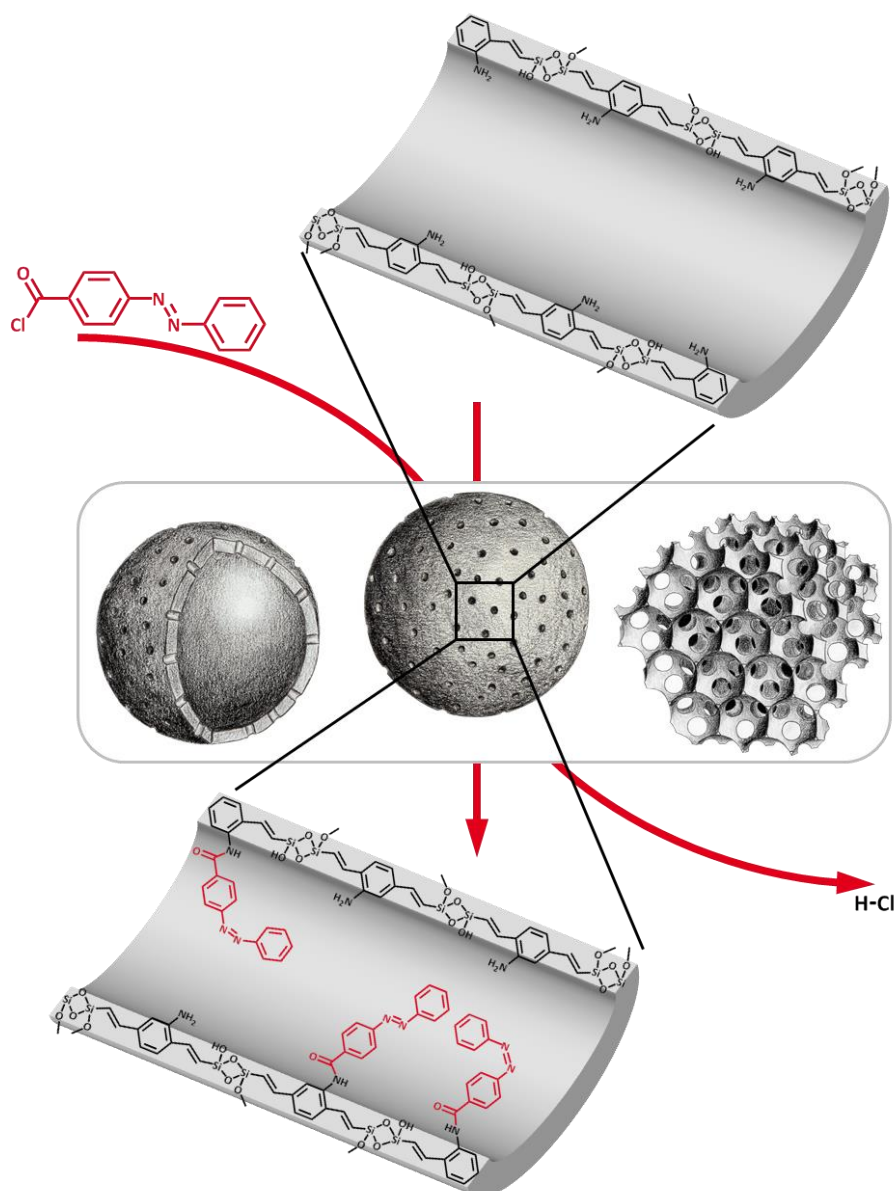


Abbildung 95 Graphische Zusammenfassung der Vorgehensweise und des Synthesezieles für die post-synthetische Funktionalisierung von porösen BTEVA-basierten Organosilicas unterschiedlicher Morphologie.

Die drei unterschiedlichen Divinylanilin-verbrückten, porösen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien wurden wie oben bereits erwähnt mittels Peptid-Kupplungsreaktion mit 4-Phenylazobenzoylchlorid funktionalisiert. Die thermisch aktivierten (5 h bei 80 °C) Hybridmaterialien wurden hierfür mit der Azo-Verbindung in Tetrahydrofuran bei 30 °C in einer Inertgasatmosphäre (N₂-Atmosphäre) umgesetzt und nach anschließendem Waschen mit Tetrahydrofuran, Wasser und Ethanol abschließend getrocknet (Abbildung 96).

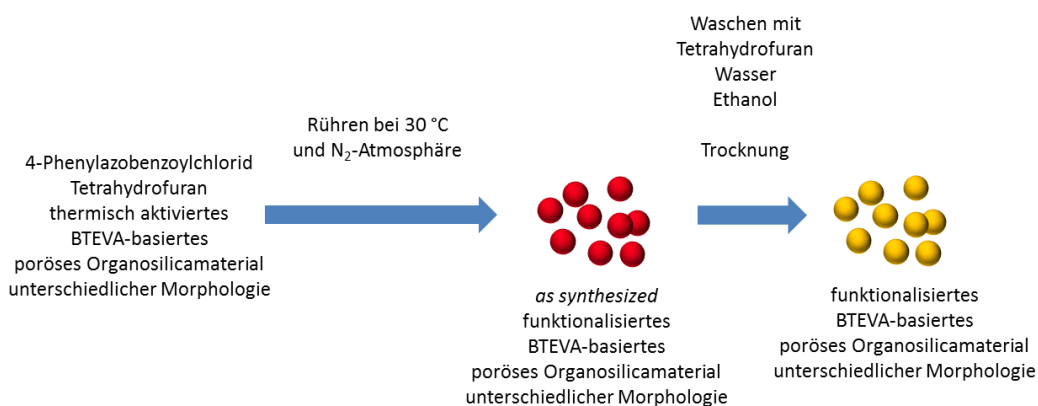


Abbildung 96 Schematische Darstellung der Syntheseroute für die post-synthetische Funktionalisierung der porösen BTEVA-basierten Organosilicas unterschiedlicher Morphologie.

Die Charakterisierung der post-synthetisch funktionalisierten Materialien erfolgte über unterschiedliche physikochemische Methoden deren Ergebnisse in den folgenden Unterkapiteln beschrieben und diskutiert werden. Hierbei sind drei Fragestellungen von besonderem Interesse: (1.) Ist das poröse Hybridmaterial nach der post-synthetischen Funktionalisierung intakt? (2.) Ist die Azo-Verbindung im porösen Hybridmaterial chemisch integriert? (3.) Sind die charakteristischen Eigenschaften der Azo-Funktion im porösen Hybridmaterial nutzbar?

4.7.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Über den optischen Vergleich von REM-Aufnahmen (Abbildung 97) der unterschiedlichen porösen Organosilicamaterialien vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierungsprozedur sollte untersucht werden, ob die Morphologie durch die post-synthetische Funktionalisierung beeinflusst wird.

Es zeigt sich, dass die gewählte Syntheseprozedur zur Funktionalisierung an den primären Aminfunktionen der porösen Divinylanilin-verbrückten Organosilicamaterialien keinerlei Veränderung bei der Morphologie der Materialien hervorruft. So werden sowohl vor, als auch nach der post-synthetischen Funktionalisierung für das Material mit Kern-Schale-Morphologie sphärische Partikel gefunden, die eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 617 nm aufweisen (Abbildung 97 (a) und (b)).

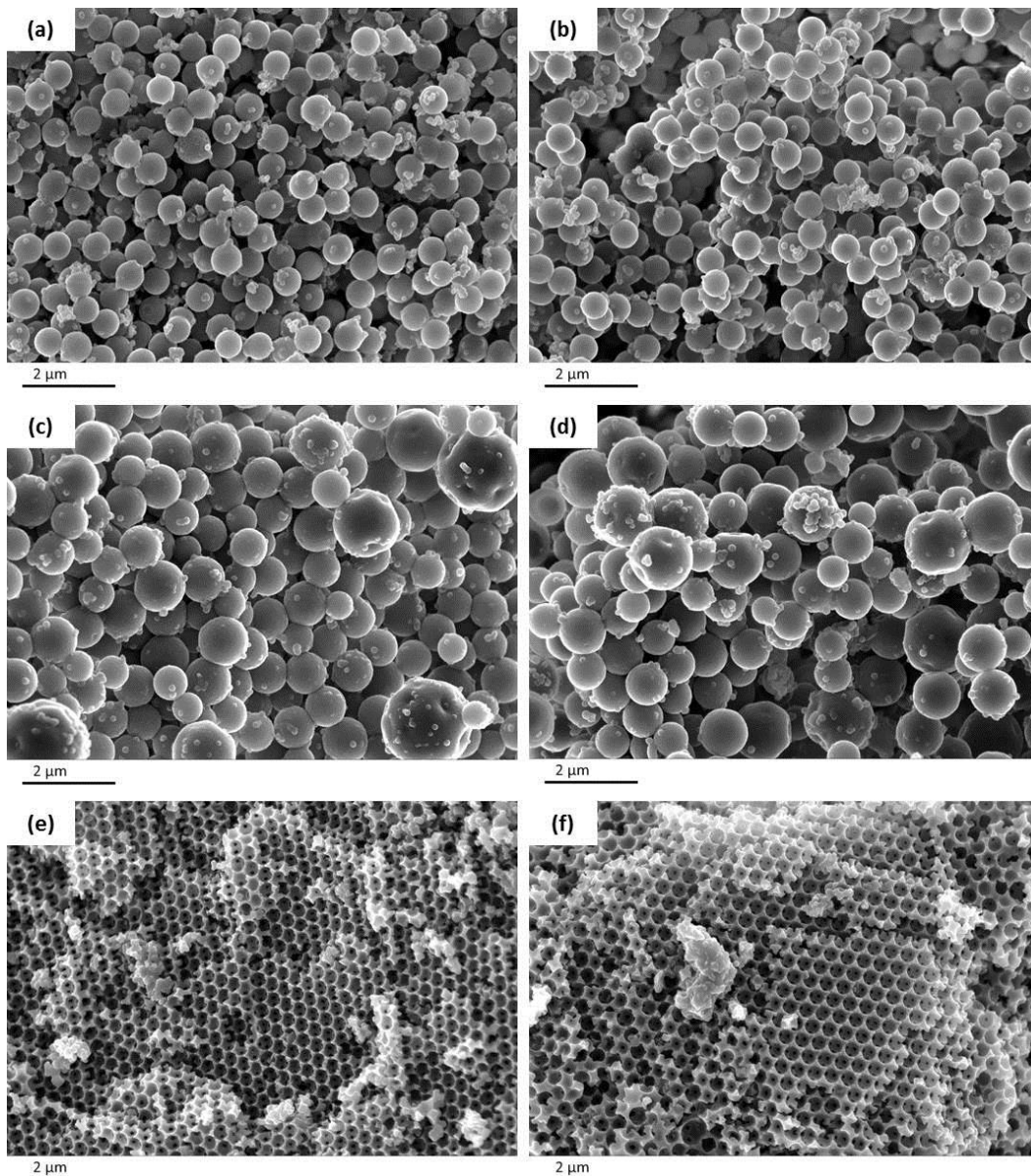


Abbildung 97 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Organosilicamaterialien vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierung. ((a) vorher, (b) nachher) Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, ((c) vorher, (d) nachher) Materialien mit Kugel-Morphologie, ((e) vorher, (f) nachher) Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

Für das Material mit Kugel-Morphologie lassen sich auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 97 (c) und (d) sphärische Partikel identifizieren, die eine sehr breite Partikelgrößenverteilung von wenigen 100 nm bis in den Submikrometerbereich zeigen. Für das Organosilicamaterial mit inverser Opal-Morphologie zeigt sich, dass beide eine dichteste Packung von ca. 333 nm durchmessenden sphärischen Makroporen, welche über zwölf Porenfenster miteinander verbunden sind, zeigen und somit auch hier keine morphologische Veränderung auftritt. Zusammenfassend sind die einzelnen Partikel-

bzw. Makroporendurchmesser der verschiedenen Materialien unterschiedlicher Morphologie in Tabelle 45 wiedergegeben.

Tabelle 45 Partikel- bzw. Makroporendurchmesser der verschiedenen Organosilicamaterialien, die aus REM-Aufnahmen bestimmt wurden. Für das Material mit Kugel-Morphologie wurde aufgrund der Polydispersität der Partikelgröße ein Größenbereich für den Partikeldurchmesser angegeben.

Morphologie	$d_{\text{vorher}}/\mu\text{m}$	$d_{\text{nachher}}/\mu\text{m}$	Bemerkung
Kern-Schale	0.62	0.62	
Kugel	0.13-2.0	0.13-1.6	starke Polydispersität der Partikelgröße
inverser Opal	0.33	0.33	

4.7.2 Stickstoff-Physisorptionsanalyse

Über die Stickstoff-Physisorptionsanalyse der Produkte und dem Vergleich mit den Porositätscharakteristika des jeweiligen Ausgangsmaterials, sollte die erwartete Reduzierung der in den Ausgangsmaterialien vorhanden Mikro- und Mesoporosität untersucht werden. In Abbildung 98 sind die gemessenen Isothermen sowie die zugehörigen Porengrößenverteilungen für die einzelnen Materialien unterschiedlicher Morphologie, sowie für das jeweilige Syntheseprodukt der post-synthetischen Funktionalisierungsprozedur, dargestellt. Hierbei wurden die Porengrößenverteilungen über einen NLDT-Kernel (N_2 , 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast) ermittelt. Die Isothermen der drei Ausgangsmaterialien verschiedener Morphologie (Kern-Schale-, Kugel- und inverse Opal-Morphologie) zeigen alle einen unterschiedlichen Isothermenverlauf. So kann die Isotherme des Kern-Schale-Materials als Typ IVa Standardisotherme beschrieben werden, welche aufgrund der voneinander abweichenden Vorgänge bei der Porenfüllung (Kapillarkondensation) bzw. Porenentleerung (klassischer Phasenübergang durch Verdampfung) eine Hysterese aufweist.

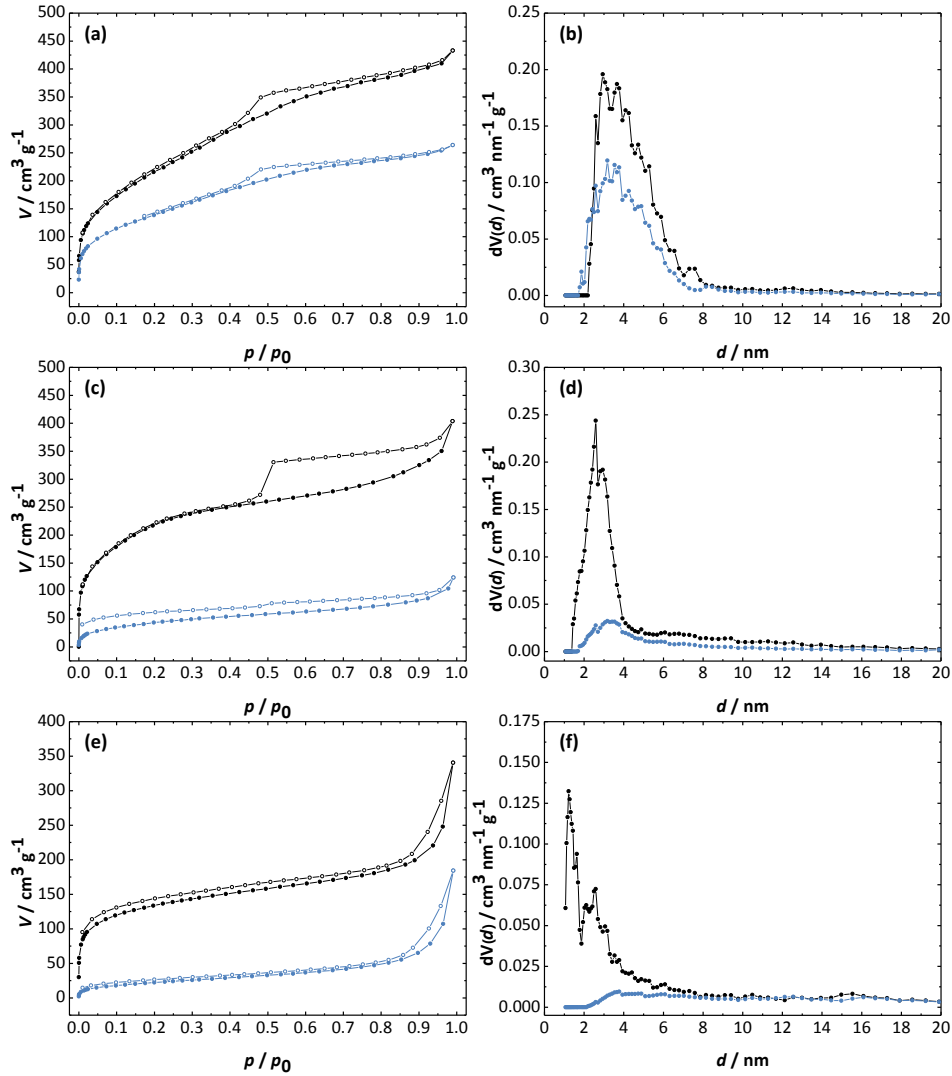


Abbildung 98 Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und die zugehörigen Porengrößenverteilungen (rechts) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien vor (schwarz) und nach (blau) der post-synthetischen Funktionalisierung (NLDFT-Kernel: N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption). ((a), (b)) Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, ((c), (d)) Materialien mit Kugel-Morphologie, ((e), (f)) Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

Die Hysterese bildet sich aus, wenn im Porennetzwerk Poren einer bestimmten Porengröße oder größer vorliegen. Für das genutzte Adsorptiv Stickstoff (77 K) liegt diese kritische Porengröße bei ca. 4 nm.^[4] Wohingegen die Isotherme des Ausgangsmaterials mit Kugel-Morphologie eher eine Mischung aus den Standardisothermen des Typs Ib und IVa darstellt, was für Porengrößen um die 2 nm spricht, dem Grenzwert zwischen Mikro- und Mesoporosität. Die hier auftretende Hysterese kann dabei auf Kavitationseffekte^[222] zurückgeführt werden. Das inverse Opal-Material weist eine Isotherme des Typs Ib auf und kann daher als ein nahezu rein mikroporöses

Material beschrieben werden. Die Porengrößenverteilungen der einzelnen Ausgangsmaterialien für die post-synthetische Funktionalisierung bestätigen diese Hypothesen (Abbildung 98 (b) Kern-Schale-, (d) Kugel- und (e) inverse Opal-Morphologie). So zeigt das Kern-Schale-Material eine Porengrößenverteilung mit einer Breite von ca. 2-8 nm, das Material mit Kugel-Morphologie eine mit einer Breite von ca. 1.5-5 nm und das inverse Opal-Material weist eine Porengrößenverteilung von ca. 1-4 nm auf, wobei deren Maximum bei < 2 nm liegt.

Ein Indiz, dass die post-synthetische Funktionalisierung erfolgreich war, ist die Reduzierung der spezifischen Oberfläche für die Syntheseprodukte aus der post-synthetischen Funktionalisierung im Vergleich zum jeweiligen Ausgangsmaterial (Tabelle 46). Dass das Material mit Kern-Schale-Morphologie im Vergleich zu den anderen beiden Materialien nahezu keine Abnahme der spezifischen Oberfläche zeigt, kann darüber erklärt werden, dass zum einen die Anzahl an primären Amingruppen (Reaktionspartner für das 4-Phenylazobenzoylchlorid) im Ausgangsmaterial wahrscheinlich geringer ist (siehe auch Abschnitt 4.7.5) und zum anderen eventuell auch die als Kern des Kern-Schale-Materials genutzte reine Silicaphase eine Porosität aufweist. Im Porensystem der Silica-Kerne würde es aufgrund des Fehlens der primären Aminfunktionen zu keiner chemischen Anbindung der eingesetzten Azo-Verbindung kommen und damit auch nicht zur Erniedrigung der spezifischen Oberfläche. Die Isotherme des post-synthetisch funktionalisierten Kern-Schale-Materials entspricht ebenfalls einer Typ IVa Standardisotherme und gleicht dem Verlauf der Isotherme des Ausgangsmaterials nur mit einem weniger starken Anstieg an adsorbiertem spezifischen Volumen (Abbildung 98 (a)). Die Isothermen der post-synthetisch funktionalisierten Materialien mit Kugel-Morphologie bzw. mit inverser Opal-Morphologie weisen den Verlauf für ein kaum poröses bzw. unporöses Material auf. So eine starke Abnahme der Porosität allein durch das *grafting*-Reagenz war nicht zu erwarten. Es ist eventuell möglich dass neben dem *grafting*-Reagenz auch das bei der Synthese genutzte Tetrahydrofuran, Wasser und Ethanol über ihr jeweiliges Sauerstoffatom an das Stickstoffatom der Divinylanilin-Brücken koordinativ gebunden werden (Wasserstoffbrücken) und somit zur Reduktion der Porosität beitragen.

Tabelle 46 Aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten erhaltene Daten der verschiedenen Organosilicamaterialien vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierung mit 4-Phenylazobenzoylchlorid.

Morphologie	<i>grafting</i>	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore\_max.}}/\text{nm}$
Kern-Schale	vorher	810	2.9
	nachher	513	3.2
Kugel	vorher	760	2.6
	nachher	160	3.2
inverser Opal	vorher	486 (0.017-0.15) ^a	< 2 ^b
	nachher	n. p.	n. p.

a: p/p_0 -Bereich für die nicht-klassische Bestimmung der BET-Oberfläche

b: Porengrößenbestimmung von Mikroporen mit Stickstoff nicht möglich

n. p.: nicht porös

4.7.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 99) der Materialien vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierungsprozedur zeigt, dass es sowohl auf mesoskopischer (Mesoporenordnung) wie auch molekularer (kristallähnliche Porenwände) Ebene kaum zu Veränderungen kommt, da sich die einzelnen Röntgenpulverdiffraktogramme des jeweiligen untersuchten Materials verschiedener Morphologie nahezu gleichen. Die Intensitätsreduzierung der Reflexlage bei ca. $1\text{-}3^\circ 2\theta$ nach der post-synthetischen Funktionalisierung ist ein Indiz, dass es zur Integration der Azo-Verbindung in den Poren der Ausgangsmaterialien gekommen ist.^[114] So führt eine Reduktion der Porosität (siehe Abschnitt 4.7.2) und damit einhergehend weniger Poren im Material auch zur Reduktion der Signalintensität im Röntgendiffraktogramm, da somit weniger Beugungszentren im Organosilicamaterial vorliegen. In Tabelle 47 sind die verschiedenen Materialeigenschaften, die über die Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt wurden, zusammengefasst. Die Ergebnisse aus den REM-Experimenten und den Stickstoff-Physisorptionsanalysen sowie den röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Materialstruktur

(Morphologie, Mesoporenordnung, kristallähnliche Poren-wände etc.) durch die post-synthetische Funktionalisierung nur wenig beeinflusst wird und dass es zur Integration des *grafting*-Reagenzes 4-Phenylazobenzoylchlorid kommt. Somit ist die Frage aus Abschnitt 4.7, ob das poröse Hybridmaterial nach der post-synthetischen Funktionalisierung intakt ist, positiv zu beantworten.

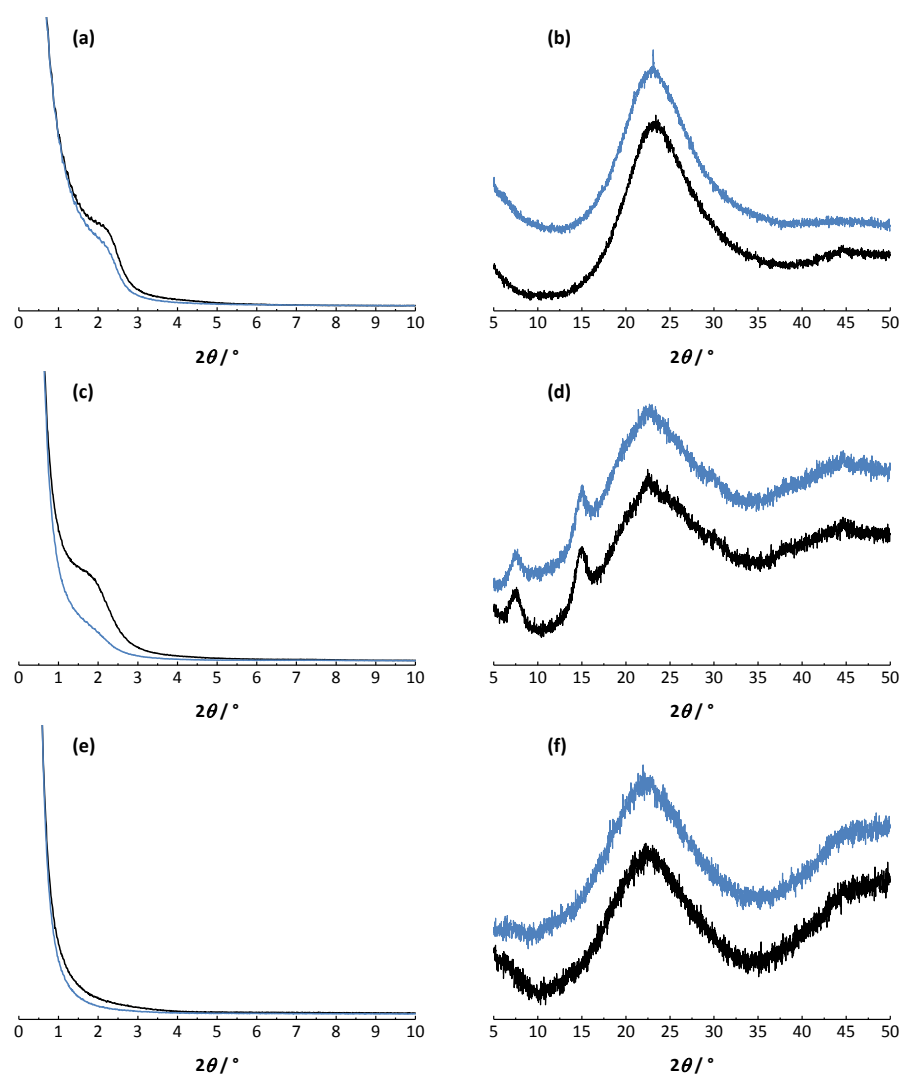


Abbildung 99 Röntgenpulverdiffraktogramme (links: Kleinwinkelbereich 0-10° 2θ , rechts: Weitwinkelbereich 5-50° 2θ) der unterschiedlichen Organosilicamaterialien vor (schwarz) und nach (blau) der post-synthetischen Funktionalisierung. ((a), (b)) Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, ((c), (d)) Materialien mit Kugel-Morphologie, ((e), (f)) Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

Tabelle 47 Porenordnung und *crystal-like*-Anordnung der verschiedenen Organosilica-materialien vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierung mit 4-Phenylazo-benzoylchlorid (Auswertung anhand von Röntgenpulverdiffraktometriedaten).

Morphologie	<i>grafting</i>	Porenordnung	<i>crystal-like</i> -Anordnung
Kern-Schale	vorher	(+)	(-)
	nachher	(+)	(-)
Kugel	vorher	(+)	(+)
	nachher	(-)	(+)
inverser Opal	vorher	(-)	(-)
	nachher	(-)	(-)

(+): positiv

(-): negativ

Anhand von infrarotspektroskopischen Experimenten und simultaner Thermoanalyse wird in den folgenden zwei Unterkapiteln untersucht, ob die Azo-Verbindung chemisch oder nur physikalisch in den Poren des Materials integriert ist.

4.7.4 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Über den Vergleich der Infrarotspektren (Abbildung 100) vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierung kann die Fragestellung, ob die Azo-Verbindung kovalent gebunden im porösen Hybridmaterial integriert ist, positiv beantwortet werden. So treten in den Infrarotspektren der post-synthetische funktionalisierten Materialien neue Banden auf, welche die neu gebildeten Amidbindungen qualitativ beschreiben (Schwingungen: $\nu(\text{C=O})$ 1668 cm^{-1} , $\delta(\text{C-N-H})$ 1524 cm^{-1} und $\gamma(\text{N-H})$ 689 cm^{-1}). Zur besseren Übersicht ist in den Abbildung 101 und Abbildung 102 nur der Bereich von 2000-1200 cm^{-1} bzw. 1200-400 cm^{-1} der verschiedenen IR-Spektren gezeigt und die signifikanten Banden markiert.

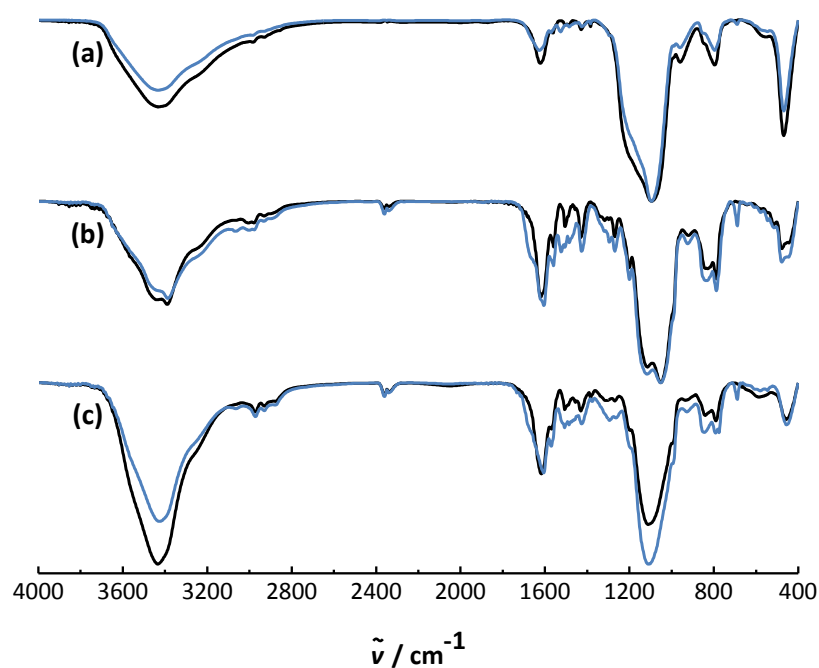


Abbildung 100 Infrarotspektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien vor (schwarz) und nach (blau) der post-synthetischen Funktionalisierung. (a) Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, (b) Materialien mit Kugel-Morphologie, (c) Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

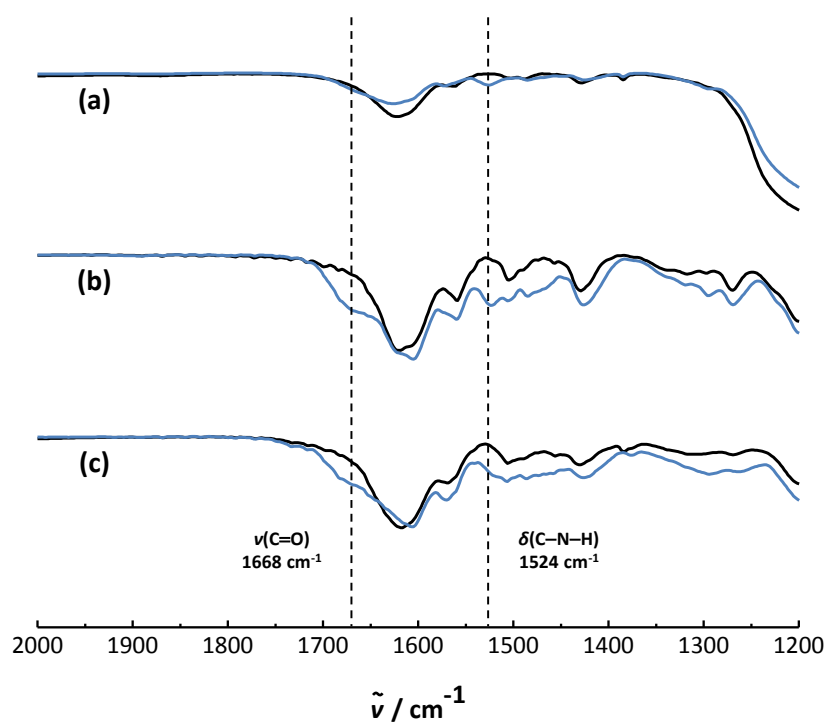


Abbildung 101 Infrarotspektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien vor (schwarz) und nach (blau) der post-synthetischen Funktionalisierung im Wellenzahlenbereich von 2000 bis 1200 cm⁻¹. (a) Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, (b) Materialien mit Kugel-Morphologie, (c) Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

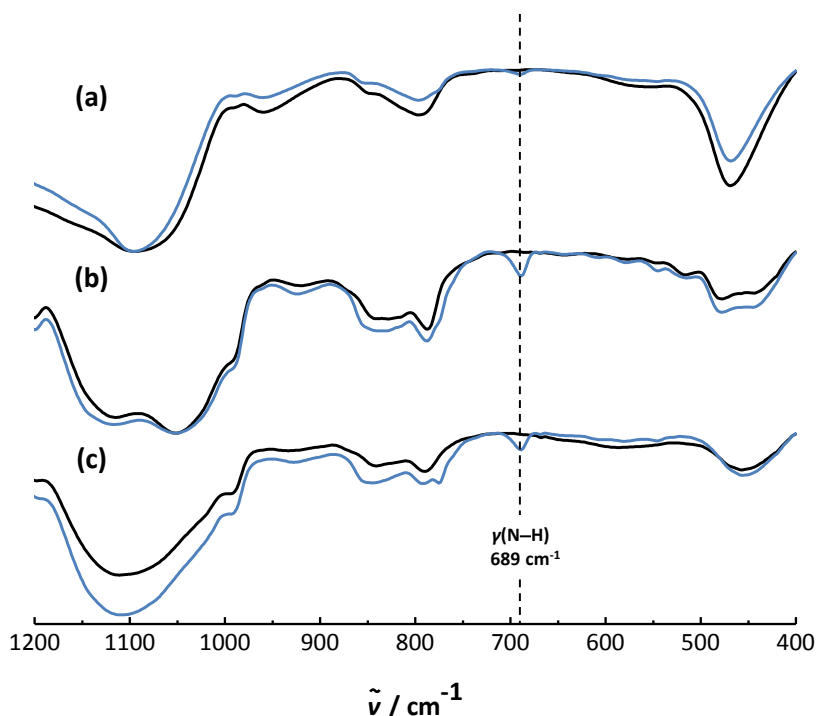


Abbildung 102 Infrarotspektren der unterschiedlichen Organosilicamaterialien vor (schwarz) und nach (blau) der post-synthetischen Funktionalisierung im Wellenzahlenbereich von 1200 bis 400 cm^{-1} . (a) Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, (b) Materialien mit Kugel-Morphologie, (c) Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

Dass es sich hierbei um Banden, die durch die neu gebildeten Amid- bzw. Peptidbindungen im porösen Hybridmaterial hervorgerufen werden, handelt zeigt auch der Vergleich mit der Literatur von Beretta *et al.*^[67], die in ein bestehendes BTEVA-basiertes PMO-Material ebenfalls über eine post-synthetische Funktionalisierungsprozedur die Aminosäure *L*-Alanin über eine Peptid-Kupplungsreaktion chemisch integrierten. Darüber hinaus zeigen die Spektren (Abbildung 100 schwarze Spektren) der Ausgangsmaterialien die typischen Banden für ein BTEVA-basiertes Organosilicamaterial, was der Vergleich mit dem IR-Spektrum von BTEVA, das als Vorläuferverbindung für die einzelnen Organosilicamaterialien verschiedener Morphologie genutzt wurde (siehe Abschnitt 4.1.3 Abbildung 29), zeigt.

Der Intensitätsunterschied der signifikanten Banden für das post-synthetische funktionalisierte Material mit Kern-Schale-Morphologie im Vergleich zu den beiden anderen Materialien (Kugel- und inverse Opal-Morphologie) lässt sich dadurch erklären, dass das Kern-Schale-Material weniger primäre Amingruppen für die post-synthetische Funktionalisierungsreaktion zur

Verfügung stellt (siehe auch Abschnitt 4.7.5), da dieses Material nur zu einem gewissen Teil aus BTEVA aufgebaut ist (Silica-Kern und BTEVA-basierte Schale). Daher kann es trotz einer vergleichbaren Funktionalisierungsdichte zu einer geringeren Konzentration an Amidbindungen im KBr-Pressling für die Infrarotspektroskopie kommen und damit zu den Intensitätsunterschieden für die signifikanten Banden.

4.7.5 Simultane Thermoanalyse

Nachdem über die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Materialien unterschiedlicher Morphologie qualitativ eine erfolgreiche post-synthetische Funktionalisierung nachgewiesen wurde, sollte über simultane Thermoanalyseexperimente eine quantitative Aussage über die Funktionalisierungsdichte dieser Materialien getroffen werden. In Abbildung 103 sind die erhaltenen simultanen Thermoanalysemessungen für die einzelnen post-synthetisch funktionalisierten Syntheseprodukte dargestellt.

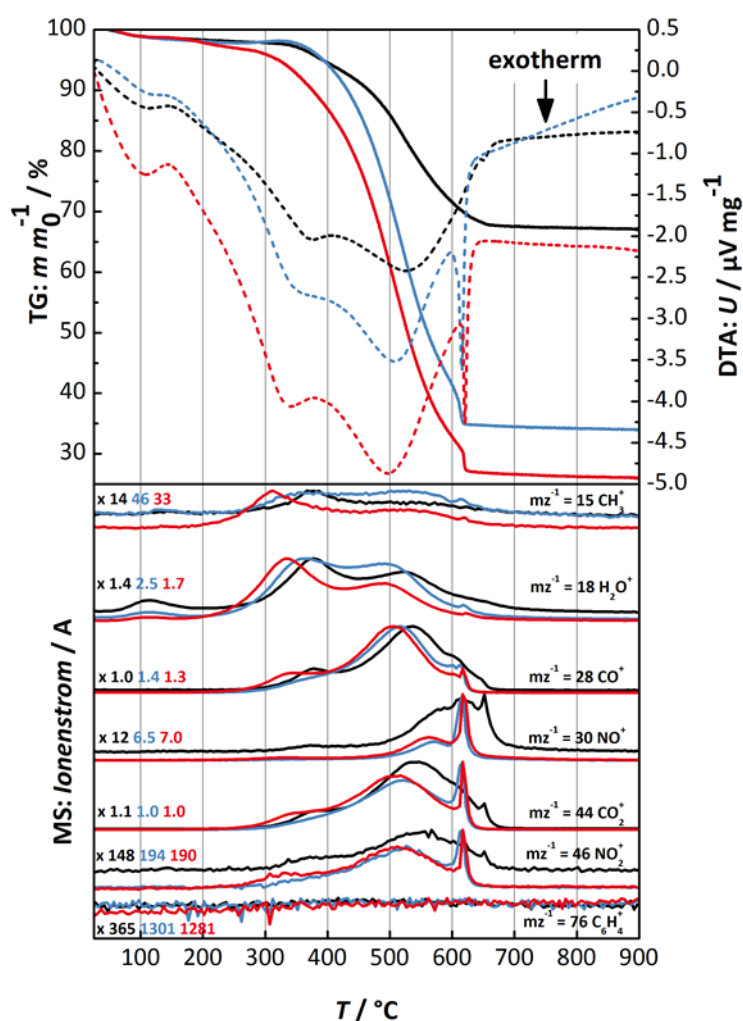


Abbildung 103 Simultane Thermoanalysen (Massenverlust: kompakte Kurve, Differenz-Thermoanalyse: gestrichelte Kurve) der unterschiedlichen post-synthetisch funktionalisierten Organosilicamaterialien verschiedener Morphologie. Materialien mit Kern-Schale-Morphologie (schwarz), Materialien mit Kugel-Morphologie (blau), Materialien mit inverser Opal-Morphologie (rot). Die Messungen wurden in einer O₂/Ar-Atmosphäre (20/80 (V/V)) durchgeführt.

Zur Ermittlung der Funktionalisierungsdichte für die einzelnen Materialien wurde wie folgt vorgegangen: Aus theoretischen Berechnungen (vollständiger Kondensationsgrad angenommen) kann der prozentuale Massenanteil der organischen Brückeneinheit für ein BTEVA-basiertes Ausgangsmaterial mit 57.9 m% und für ein vollständig (alle primären Amigruppen haben mit dem 4-Phenylbenzoylchlorid eine Amidbindung ausgebildet) post-synthetisch funktionalisiertes Material mit 77.1 m% ermittelt werden. Hierfür wurde das Organosilicanezwerk in [O_{3/2}-Si-R-Si-O_{3/2}]-Einheiten unterteilt, wobei R für die jeweilige organische Komponente (Divinylanilin-Brücke bzw. die mit 4-Phenylazobenzoylchlorid funktionalisierte Divinylanilin-Brücke)

steht. Für die drei post-synthetisch funktionalisierten Syntheseprodukte unterschiedlicher Morphologie sollte der ermittelte Massenanteil für die organische Brückenfunktion zwischen diesen beiden Extremwerten liegen. Dadurch besteht die Möglichkeit die Funktionalisierungsdichte für die einzelnen post-synthetisch funktionalisierten Materialien unterschiedlicher Morphologie über die in Abbildung 104 dargestellte Gleichung zu ermitteln.

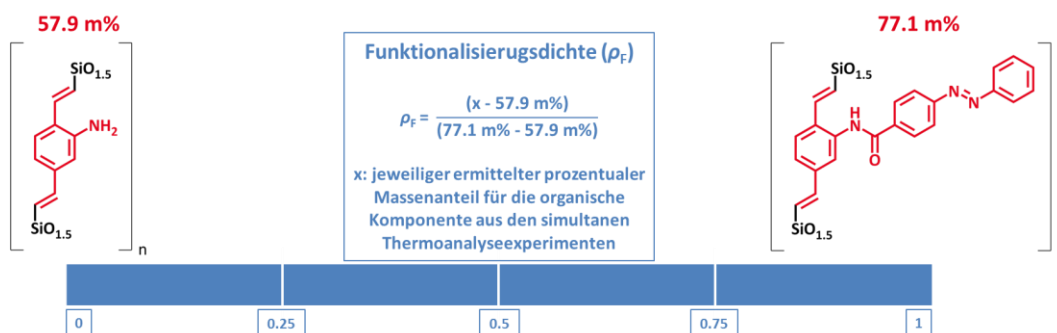


Abbildung 104 Schematische Darstellung der Berechnung der Funktionalisierungsdichte. In rot sind die jeweiligen organischen Komponenten des Organosilicanelements der beiden Extremfälle (reines BTEVA-basiertes Material sowie vollständig post-synthetisch funktionalisiertes Material) gekennzeichnet.

Für die Ermittlung des Massenanteils wurde der Temperaturbereich von 300-900 °C genutzt. Die bis 300 °C auftretenden Massenverluste wurden nicht berücksichtigt, da es sich hierbei z. B. um adsorbierte Feuchte oder Reste von Amphiphil, welches für die Synthese der BTEVA-basierten Ausgangsmaterialien genutzt wurde, handelt. Darüber hinaus wurde als Ausgangsmasse für die Berechnung des prozentualen Massenanteils aus den simultanen Thermoanalysedaten die Masse gewählt, die bei der Starttemperatur (300 °C) des genutzten Temperaturintervalls vorlag. So ergaben sich folgende Werte für den organischen Anteil des jeweiligen Syntheseproduktes aus der post-synthetischen Funktionalisierung: Material mit Kern-Schale-Morphologie 31.4 m%, Material mit Kugel-Morphologie 65.3 m% und Material mit inverser Opal-Morphologie 72.8 m%. Neben der Funktionalisierungsdichte, die einen Wert zwischen null und eins haben kann, wird in dieser Dissertation auch noch eine spezifische Funktionalisierungsdichte angegeben, welche das Verhältnis der Stoffmenge kovalent gebundenen *grafting*-Reagenzes pro Gramm post-synthetisch funktionalisiertem Materials darstellt. Beispielhaft ist hier die Berechnung der spezifischen Funktio-

nalisierungsdichte für das post-synthetisch funktionalisierte Material mit Kugel-Morphologie wiedergegeben. Es wird dabei von 1 g Material ausgegangen und die Werte 65.3 m% (ermittelter prozentualer Anteil der organischen Brückenfunktion des post-synthetisch funktionalisierten Kugel-Materials), 57.9 m% (prozentualer Anteil der organischen Brückenfunktion des Ausgangsmaterials aus theoretischen Überlegungen) sowie $209.22 \text{ g mol}^{-1}$ (Molmasse der neu im post-synthetisch funktionalisierten Kugel-Material integrierten organischen Komponente) genutzt. Somit ergibt sich folgende Rechnung:

- $65.3 \text{ m\%} - 57.9 \text{ m\%} = 7.4 \text{ m\%}$
- $1 \text{ g} \cdot 7.4 \text{ m\%} \cdot (100 \text{ m\%})^{-1} = 0.074 \text{ g}$
- $0.074 \text{ g} \cdot (1 \text{ g} \cdot 209.22 \text{ g mol}^{-1})^{-1} = 3.54 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \triangleq \underline{0.35 \text{ mmol g}^{-1}}$

Die einzelnen Werte für die Funktionalisierungsdichte bzw. spezifischen Funktionalisierungsdichte für das jeweils post-synthetisch funktionalisierte Material sind in Tabelle 48 zusammengefasst.

Tabelle 48 Funktionalisierungsdichten (ρ_F) der unterschiedlichen post-synthetisch funktionalisierten Organosilicamaterialien verschiedener Morphologien, ermittelt aus Thermoanalyse-Experimenten.

Morphologie	ρ_F^a	spezifische $\rho_F/\text{mmol g}^{-1a, b}$
Kern-Schale	n. b.	0.37
Kugel	0.39	0.35
inverser Opal	0.78	0.71

a: Temperaturintervall 300 bis 900 °C

b: pro Gramm post-synthetisch funktionalisiertes Material

n. b.: nicht bestimmbar

Bei der Ermittlung der einzelnen Funktionalisierungsdichten treten material-spezifische Besonderheiten auf, die im Folgenden beschrieben und diskutiert werden. So ist für das Kern-Schale-Material zu beachten, dass dieses nicht

vollständig aus BTEVA aufgebaut ist und aus einem Silica-Kern und einer BTEVA-basierten Schale besteht. Daher wird aus dem simultanen Thermoanalyseexperiment ein weit kleinerer prozentualer Massenanteil für die organische Brückenfunktion (Divinylanilin-Brücke) ermittelt als der theoretische Wert von 57.9 m% (Material nur aus BTEVA aufgebaut). Um trotzdem die Funktionalisierungsdichte für das Kern-Schale-Material ermitteln zu können, muss auf einem anderen Weg der prozentuale Massenanteil der Divinylanilin-Brücke am Ausgangsmaterial bestimmt werden. Hierfür wurde für das BTEVA-basierte Ausgangsmaterial mit Kern-Schale-Morphologie, ebenfalls über ein simultanes Thermoanalyseexperiment, der prozentuale Massenanteil für die Divinylanilin-Brücken mit 23.6 m% bestimmt, wobei die oben beschriebene Vorgehensweise genutzt wurde. Somit besteht die Möglichkeit die spezifische Funktionalisierungsdichte für das post-synthetisch funktionalisierte Material mit Kern-Schale-Morphologie zu berechnen. Diese Vorgehensweise ist aber auch fehlerbehaftet, da durch die Syntheseprozedur der post-synthetischen Funktionalisierung noch im Kern-Schale-Ausgangsmaterial befindliche Reste von Amphiphil (CTAB) teilweise entfernt werden (Vergleich von ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messungen des Materials vor und nach der post-synthetischen Funktionalisierung, Abbildung 105).

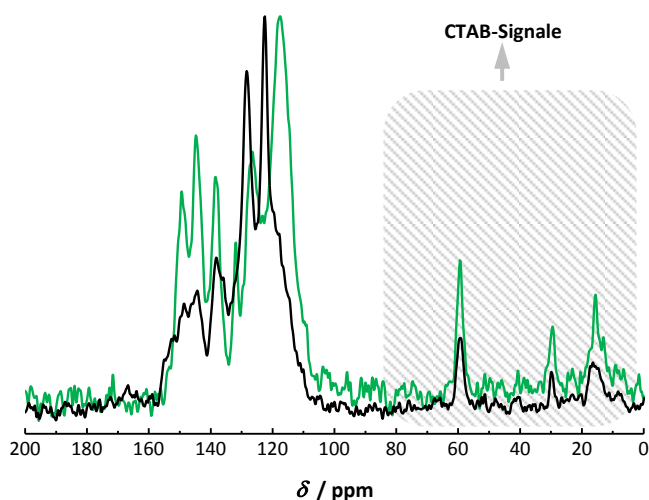


Abbildung 105 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des BTEVA-basierten Kern-Schale-Ausgangsmaterials (grün) sowie des post-synthetisch funktionalisierten Kern-Schale-Materials (schwarz). Der grau hinterlegte Bereich markiert die Lage der durch CTAB verursachten Signale.

Darüber hinaus zeigt der Vergleich mit einem simultanen Thermoanalyseexperiment von reinem Amphiphil CTAB (siehe Abschnitt 4.3.1, Abbildung 49 graue Kurven), dass dieses in einem Temperaturbereich von ca. 180-590 °C thermisch zersetzt wird und somit einen höheren Massenanteil für die organische Brückenfunktion vortäuscht. Wird dies vernachlässigt, ergibt sich die in Tabelle 48 angegebene spezifische Funktionalisierungsdichte für das post-synthetisch modifizierte Kern-Schale-Material. Nicht bestimmbar ist dagegen die Funktionalisierungsdichte für das post-synthetisch modifizierte Kern-Schale-Material, da keine Möglichkeit besteht, den oberen theoretischen Grenzwert für ein vollständig post-synthetisch funktionalisiertes Kern-Schale-Material zu berechnen.

Für das Material mit inverser Opal-Morphologie besteht ein ähnliches Problem. So wird aus dem simultanen Thermoanalyseexperiment des eingesetzten BTEVA-basierten inversen Opal-Ausgangsmaterials ein stark erhöhter Wert (experimenteller Wert: 69.1 m%, theoretischer Wert: 57.9 m%) für den prozentualen Massenanteil der organischen Brückenfunktion ermittelt (siehe hierzu auch Abschnitt 4.5.5). Dies deutet darauf hin, dass auch in diesem Material noch eingesetztes Amphiphil (CTAB) enthalten ist, dessen Menge sich ebenfalls durch die post-synthetische Funktionalisierungsprozedur ändert. Eine ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messung (Abbildung 106) des post-synthetisch funktionalisierten Materials mit inverser Opal-Morphologie zeigt aber, dass weiterhin CTAB im Syntheseprodukt vorliegt. Da CTAB, wie oben bereits aufgeführt, sich im Temperaturbereich zwischen 180-590 °C thermisch zersetzt, ist der aus dem simultanen Thermoanalyseexperiment ermittelte Wert von 72.8 m% für die organische Brückenfunktion des post-synthetisch modifizierten Materials mit inverser Opal-Morphologie zu hoch, was zu einer zu hohen Funktionalisierungsdichte bzw. spezifischen Funktionalisierungsdichte für dieses Material führt.

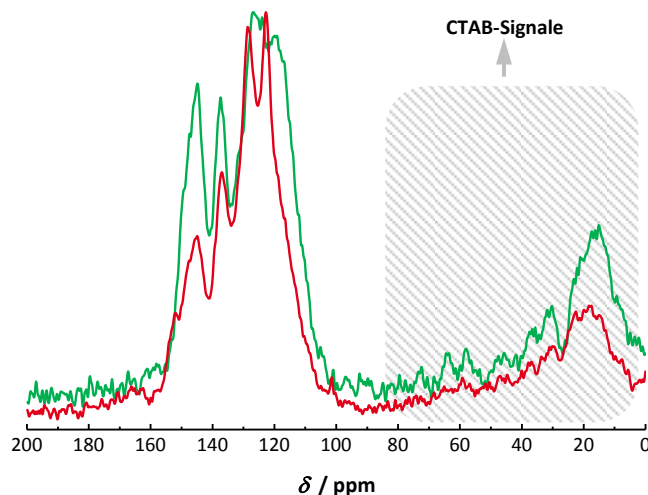


Abbildung 106 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des BTEVA-basierten inversen Opal-Ausgangsmaterials (grün) sowie des post-synthetisch funktionalisierten inversen Opal-Materials (rot). Der grau hinterlegte Bereich markiert die Lage der durch CTAB verursachten Signale.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die ermittelten Funktionalisierungsdichten bzw. spezifischen Funktionalisierungsdichten für die einzelnen post-synthetischen modifizierten Materialien unterschiedlicher Morphologie nur als grobe Richtwerte angesehen werden können und ein Vergleich, ob eine der Morphologien den anderen in Bezug auf den Funktionalisierungsgrad überlegen ist, nicht zielführend wäre.

4.7.6 UV/Vis-Spektroskopie

Inwieweit die chemisch, in den Organosilicamaterialien unterschiedlicher Morphologie, integrierten Azo-Farbstoffmoleküle nach der post-synthetischen Modifikation noch die charakteristischen Eigenschaften der Azo-Funktion aufweisen (schaltbar zwischen der *trans*- und *cis*-Konfiguration), wurde mittels UV/Vis-Experimenten untersucht. Für das 4-Phenylazobenzoylchlorid sowie für jedes der post-synthetisch funktionalisierten Syntheseprodukte konnten die für eine Azo-Funktion charakteristischen elektronischen Übergänge (π - π^* und n - π^*) identifiziert werden (Abbildung 107 bzw. Abbildung 108). Hierbei wird der π - π^* -Übergang dem *trans*-Isomer und der n - π^* -Übergang dem *cis*-Isomer zugeordnet.^[114]

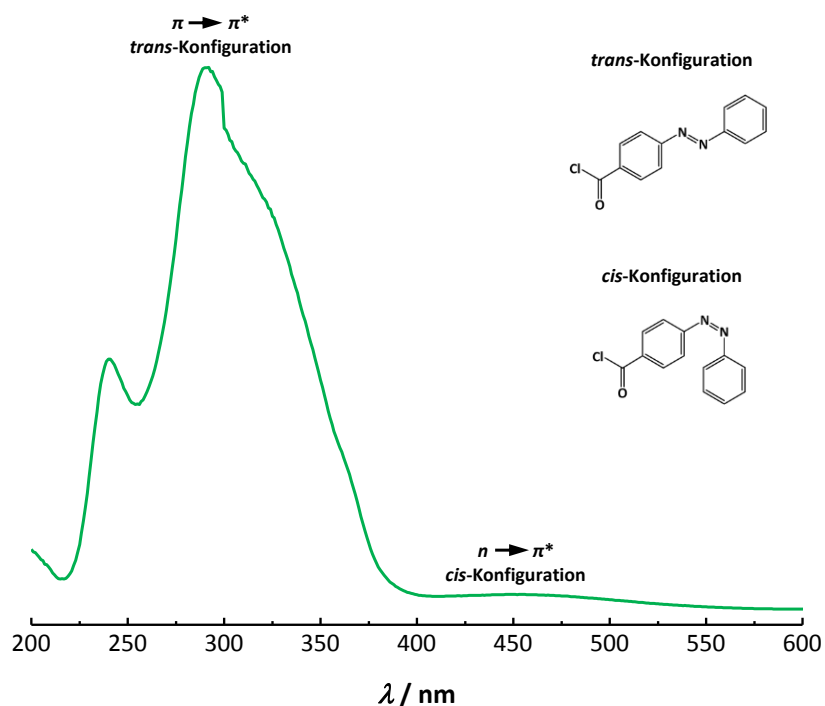


Abbildung 107 Festkörper-UV/Vis-Spektrum von 4-Phenylazobenzoylchlorid.

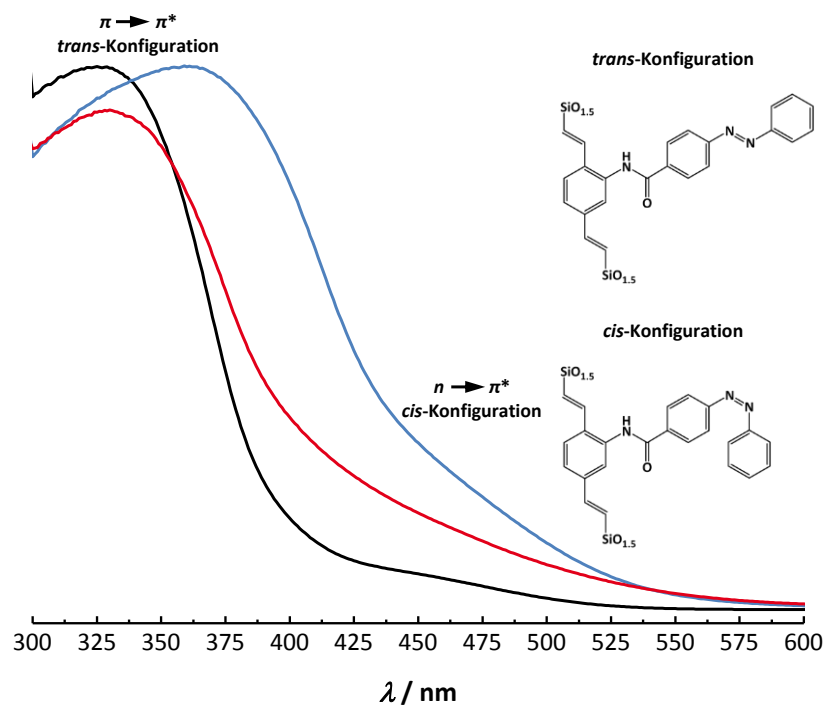


Abbildung 108 Festkörper-UV/Vis-Spektren der unterschiedlichen post-synthetisch funktionalisierten Organosilicamaterialien verschiedener Morphologie. Material mit Kern-Schale-Morphologie (schwarz), Material mit Kugel-Morphologie (blau), Material mit inverser Opal-Morphologie (rot).

Es zeigt sich, dass die Azo-Funktionen, unabhängig vom untersuchten Material, zum Großteil in der thermodynamisch stabileren, linearen *trans*-Konfiguration vorliegen, was an der weitaus höheren Intensität der Bande des π - π^* -Übergangs im jeweiligen Spektrum festzustellen ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl die erhöhte Temperatur (bei der Synthese) als auch elektromagnetische Strahlung > 400 nm (z. B. Tageslicht) die Azo-Funktion in diese Konfiguration zwingt. Weiterhin zeigt sich, dass die Maxima des π - π^* - bzw. n - π^* -Übergangs, abhängig vom untersuchten Material, bei verschiedenen Wellenlängen auftreten (Tabelle 49).

Tabelle 49 Auflistung der Lage der relevanten UV/Vis-Signale für den π - π^* - bzw. n - π^* -Übergang für 4-Phenylazobenzoylchlorid sowie die unterschiedlichen post-synthetisch funktionalisierten Organosilicamaterialien verschiedener Morphologie.

Farbstoff bzw. Morphologie	π - π^* -Übergang	n - π^* -Übergang
	$\lambda_{\text{max.}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max.}}/\text{nm}$
4-Phenylazobenzoylchlorid	292	448
Kern-Schale	325	450
Kugel	359	478
inverser Opal	330	459

Interessanterweise tritt für den Wechsel vom freien Azo-Farbstoff (4-Phenylazobenzoylchlorid) zum kovalent gebundenen (über Amidbindungen) Azo-Farbstoff, innerhalb der einzelnen post-synthetisch funktionalisierten Hybridmaterialien, kein einheitlicher Wert in Bezug auf die Verschiebung der Bandenmaxima auf. Es ist aber der Trend zu beobachten, dass sowohl das Bandenmaximum des π - π^* -Übergangs als auch des n - π^* -Übergangs zu größeren Wellenlängen für die Banden der post-synthetischen funktionalisierten Hybridmaterialien verschoben sind. Es scheint aber eine Abhängigkeit für die Stärke der Verschiebung von der jeweiligen Morphologie des Materials zu geben. So betragen diese für den π - π^* -Übergang beziehungsweise n - π^* -Übergang 33 nm/2 nm für das Kern-Schale-

Material, 67 nm/30 nm für das Kugel-Material und 38 nm/11 nm für das Material mit inverser Opal-Morphologie.

Die unterschiedliche Lage der Banden für die Hybridmaterialien könnte eventuell durch die verschiedenen Morphologien der einzelnen post-synthetisch funktionalisierten Materialien erklärt werden. So liegt der Anteil des BTEVA-basierten Organosilica (Silica-Kern und BTEVA-basierte Organosilicaschale) am Kern-Schale-Material nur bei ca. 30 %, was über das Verhältnis der Q- zu T-Signale anhand von einer ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Messung abgeschätzt wurde (Q:T ungefähr 70:30, Spektrum hier nicht gezeigt). Die anderen beiden Materialien mit Kugel- bzw. inverser Opal-Morphologie sind dagegen zu 100 % aus BTEVA aufgebaut. Da die Darstellung der BTEVA-basierten Kern-Schale-Partikel in einem alkalischen Reaktionssystem durchgeführt wurde (Ummantelung der Silica-Kerne: pH-Wert ca. 11.4, pseudomorphe Transformation: pH-Wert ca. 12.4, siehe auch Abschnitt 4.3) kommt es hierbei wahrscheinlich zu einer Co-Kondensation von rein anorganischen Silanol-Spezies aus dem Silica-Kern und Organosilanol-Spezies aus der Schalenstruktur und somit zu einer gewissen Verdünnung/räumlichen Trennung für die Divinylanilin-Brücken in der Schalenstruktur des Kern-Schale-Materials. Dieser mögliche Verdünnungseffekt für die Divinylanilin-Brücken im Kern-Schale-Ausgangsmaterial würde im späteren post-synthetisch funktionalisierten Kern-Schale-Material für die Azo-Funktionen ebenfalls eine stärkere Separation voneinander bewirken und damit möglicherweise zu leicht anderen Anregungsenergien/Wellenlängen für den π - π^* - bzw. n - π^* -Übergang führen. Darüber hinaus könnte die zum Großteil konkav gekrümmte Oberfläche des post-synthetisch funktionalisierten inversen Opal-Materials auch einen Einfluss auf die energetische Anregung der Azo-Funktion besitzen, da die Azo-Funktionen mehr zueinander hingerrichtet sind, als bei einer konvex gekrümmten Oberfläche. Weiterhin würde eine geringere Separation der Azo-Funktionen zu einer höheren Packungsdichte dieser führen und somit zu stärkeren Wechselwirkungen (π - π -Wechselwirkungen über das π -Elektronensystem und Wasserstoffbrücken aufgrund der Amid- bzw. Diazen-Funktionen) der Azo-Funktionen untereinander, was vermutlich ebenfalls zur energetischen Verschiebung der Bandenlage beiträgt. Zum besseren Verständnis sind in

Abbildung 109 die beschreiben möglichen Einflüsse auf die energetische Lage des π - π^* - bzw. n - π^* -Übergangs der Azo-Funktion, die durch den unterschiedlichen Aufbau bzw. die Struktur der post-synthetisch funktionalisierten Materialien hervorgerufen werden können, graphisch dargestellt.

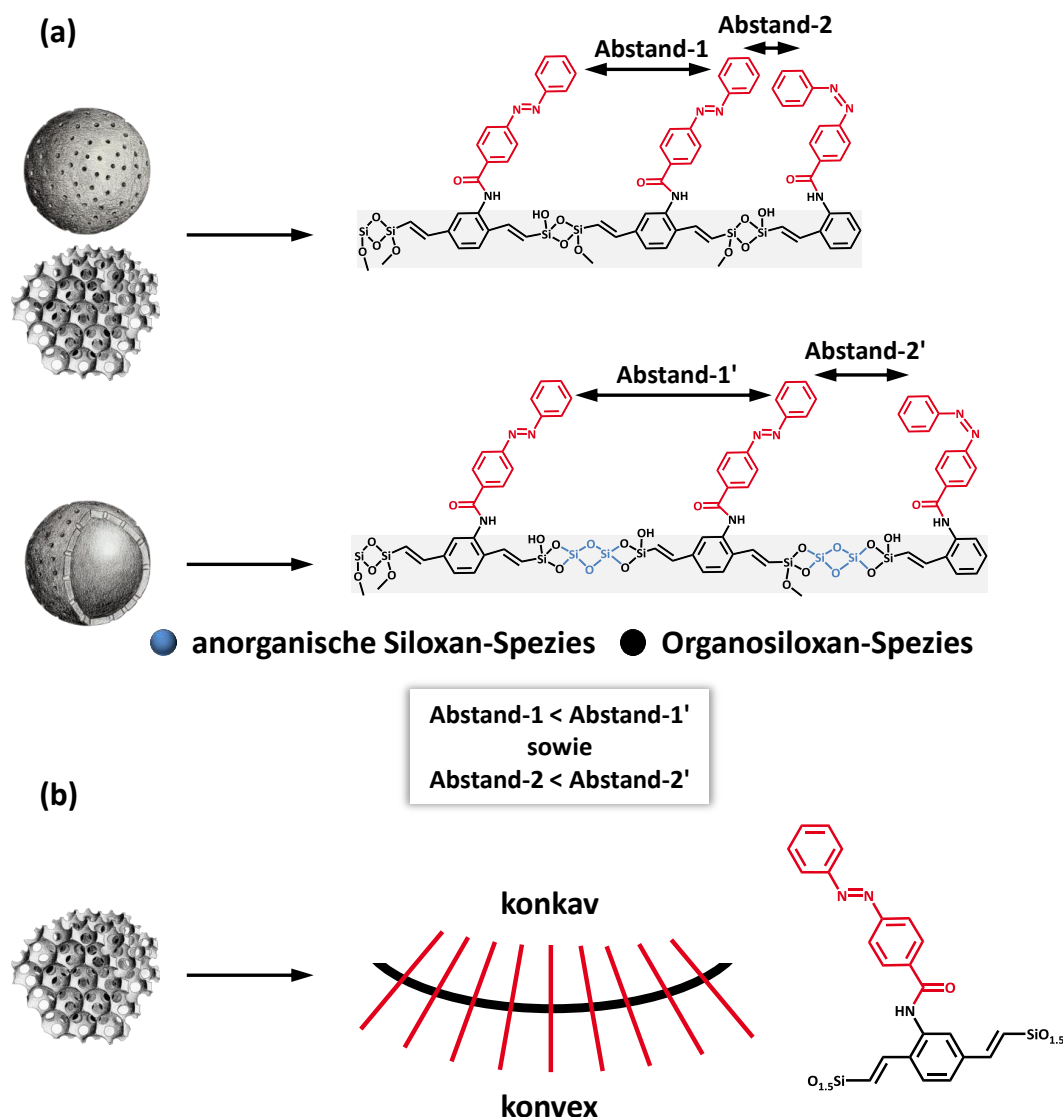


Abbildung 109 Schematische Darstellung möglicher Einflüsse der unterschiedlichen genutzten Morphologien der post-synthetisch funktionalisierten Organosilicamaterialien. (a) Separationseffekt für die Azo-Funktionen durch mögliche Co-Kondensation bei dem Material mit Kern-Schale-Morphologie, (b) möglicher Einfluss der hauptsächlich konkav gekrümmten Oberfläche des Materials mit inverser Opal-Morphologie auf die Ausrichtung der Azo-Funktionen zueinander.

Der Wechsel der Konfiguration der Azo-Funktion vom *trans*-Zustand hin zur thermodynamisch weniger stabileren *cis*-Konfiguration kann durch elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge im Bereich des π - π^* -Übergangs erzwungen werden. Der umgekehrte Vorgang kann entweder thermisch oder durch elektromagnetische Strahlung von > 400 nm hervorgerufen werden. Daher wurde über folgendes Experiment der mögliche Schaltvorgang der Azo-Funktionen im jeweiligen Material unterschiedlicher Morphologie untersucht.

- Aufnahme des UV/Vis-Spektrums der Probe
- Bestrahlung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 365 nm für 60 min bei Raumtemperatur
- Aufnahme des UV/Vis-Spektrums der Probe nach der Bestrahlung
- Thermische Behandlung der Probe bei 80 °C für 60 min in Dunkelheit (Umluftofen)
- Aufnahme des UV/Vis-Spektrums der Probe nach der thermischen Behandlung

Die so erhaltenen UV/Vis-Spektren der unterschiedlichen post-synthetisch funktionalisierten Materialien verschiedener Morphologie sind in der Abbildung 110 wiedergegeben. Ein erfolgreicher Schaltvorgang an der Azo-Funktion (...*trans*-, *cis*-, *trans*-Konfiguration...) zeigt sich anhand einer Intensitätsänderung der zwei signifikanten Banden. So ändert sich das Verhältnis der Intensitäten der Banden des π - π^* -Übergangs (steht für den *trans*-Zustand der Azo-Funktion) und des n - π^* -Übergangs (steht für den *cis*-Zustand der Azo-Funktion) bei einem erfolgreich Schaltvorgang zueinander. Ein solcher Schaltvorgang konnte nur für das post-synthetisch funktionalisierte Kern-Schale-Material beobachtet werden (Abbildung 110 (a)). Für die anderen zwei post-synthetisch funktionalisierten Materialien mit Kugel- bzw. inverser Opal-Morphologie wurde kein Schalten zwischen

dem *trans*- und *cis*-Zustand der Azo-Funktion detektiert (Abbildung 110 (b) bzw. (c)).

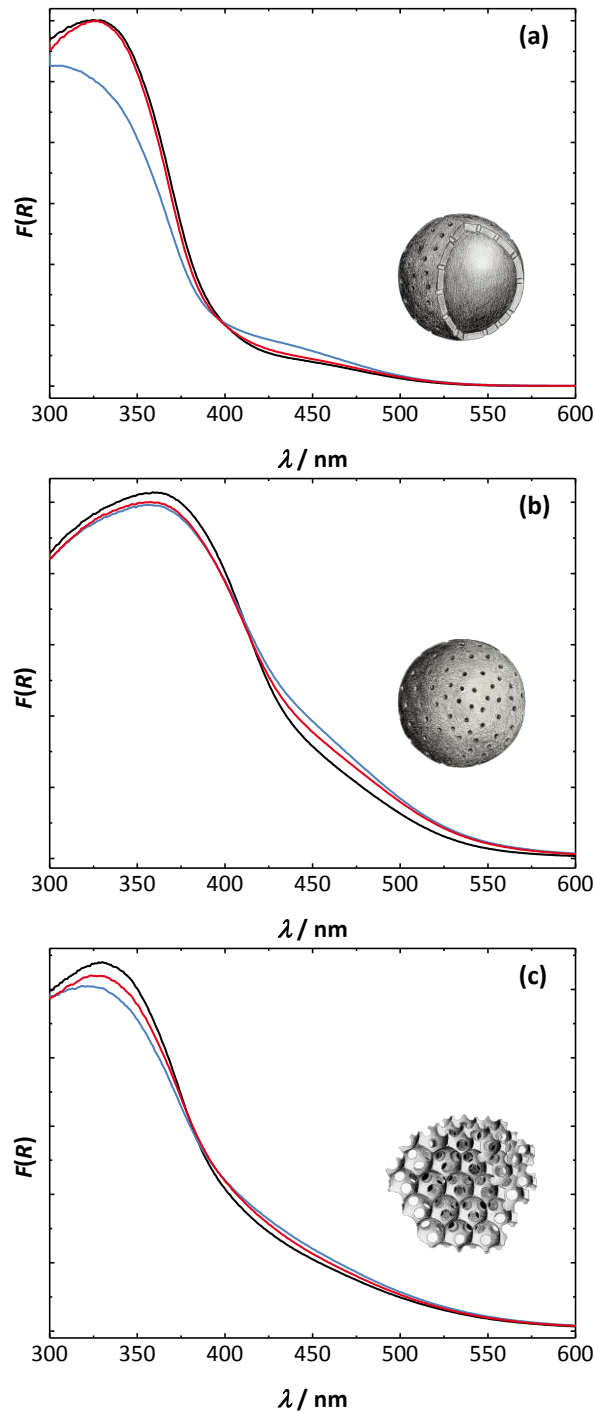


Abbildung 110 Festkörper-UV/Vis-Spektren der unterschiedlichen post-synthetisch funktionalisierten Organosilicamaterialien verschiedener Morphologie. Vor der Bestrahlung (schwarz), nach einer 60-minütigen Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 365 nm (blau) sowie nach einer 60-minütigen thermischen Behandlung bei 80 °C (rot). (a) Material mit Kern-Schale-Morphologie, (b) Material mit Kugel-Morphologie, (c) Material mit inverser Opal-Morphologie.

Was dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen post-synthetisch funktionalisierten Materialien hervorruft kann verschiedene Ursachen haben. So hat die Funktionalisierungsdichte^{[84][220]} und die Verteilung der Azo-Funktionen in den Materialien^[119] einen Einfluss auf deren Schaltbarkeit. Die Funktionalisierungsdichten der einzelnen post-synthetisch funktionalisierten Materialien verschiedener Morphologie, die in dieser Arbeit beschrieben werden, liegen ungefähr in derselben Größenordnung (siehe hierfür Abschnitt 4.7.5 Tabelle 48). Aber aufgrund einer möglichen Kondensation zwischen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und $[\text{O}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiO}_3]^{6-}$ -Bausteinen (Silica-Kern bzw. Organosilicaschale) bei der Darstellung des Kern-Schale-Materials (siehe auch Abschnitt 4.3.1) kann davon ausgegangen werden, dass die über Amidbindungen im Kern-Schale-Material integrierten Azo-Funktionen separierter vorliegen, als bei den anderen beiden post-synthetischen funktionalisierten Materialien mit Kugel- bzw. inverser Opal-Morphologie. Der geringste Abstand zwischen zwei Azo-Funktionen entspricht der Länge einer Divinylanilin-Brücke (1.13 nm),^[67] da dies dem Abstand zwischen zwei primären Aminfunktionen entspricht, welche an der Ausbildung der kovalenten Amidbindungen beteiligt sind. Der Abstand zwischen zwei primären Aminfunktionen wird wahrscheinlich durch die bereits erwähnte auftretende Integration von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteinen in die Schale des Kern-Schale-Materials größer und somit kommt es auch zu einer höheren Separation der Azo-Funktionen im post-synthetisch funktionalisierten Kern-Schale-Material. Aufgrund dieser größeren Separation der Divinylanilin-Brücken und damit auch der post-synthetisch integrierten Azo-Funktionen im Kern-Schale-Material ist der Schaltvorgang zwischen dem *trans*- und *cis*-Zustand der Azo-Funktionen in diesem Material möglich, da bei diesem Material wahrscheinlich dadurch keine sterische oder chemische Hinderung auftritt.

So besteht nämlich die Möglichkeit, dass die Stickstoffatome der Azo-Funktion sowohl mit den nicht post-synthetisch funktionalisierten, in den Materialien daher noch vorhandenen primären Amingruppen, anderen Azo-Funktionen, als auch mit den ebenfalls vorliegenden Amid-Funktionen über Wasserstoffbrücken interagieren können.^[221] Diese chemische Hinderung wäre durch einen geringeren Separationsgrad der Azo-Funktionen sowie der

hauptsächlich konkav gekrümmten Oberfläche des inversen Opal-Materials (siehe auch Abbildung 109) begünstigt. Weiterhin wird in der Literatur^[114] berichtet, dass auch π -Elektronen einen Einfluss auf den Wechsel zwischen *trans*- und *cis*-Konfiguration der Azo-Funktion besitzen. So berichten Timm *et al.*^[114], dass eine π -elektronenreiche Umgebung das *cis*-Isomer in den Poren stabilisieren könnte. Eine π -elektronenreiche Umgebung liegt auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen vor. So besitzen die BTEVA-basierten Ausgangsmaterialien für die post-synthetische Funktionalisierung ein konjugiertes π -Elektronensystem von zehn π -Elektronen plus das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms der primären Amin-Funktion pro Divinylanilin-Brücke und die in den Hybridmaterialien kovalent gebunden Azo-Funktionen haben ebenfalls pro Einheit 14 π -Elektronen plus zwei freie Elektronenpaare der Stickstoffatome der Diazen-Funktion. Darüber hinaus liefert auch noch die Kohlenstoff/Sauerstoff-Bindung der Amid-Funktion zwei weitere π -Elektronen plus zwei freie Elektronenpaare am Saueratom pro Bindung. So besteht die Möglichkeit, dass das Zusammenspiel der beschriebenen Phänomene dazu führt, dass der Schaltvorgang für die post-synthetisch funktionalisierten Materialien mit Kugel- bzw. inverser Opal-Morphologie unterbunden wird.

4.7.7 Fazit zur post-synthetischen Funktionalisierung von porösen BTEVA-basierten Organosilicas unterschiedlicher Morphologie

Ausgehend von den zu Beginn des Kapitels 4.7 formulierten Fragestellungen - (1.) Ist das poröse Hybridmaterial nach der post-synthetischen Funktionalisierung intakt? (2.) Ist die Azo-Verbindung im porösen Hybridmaterial chemisch integriert? (3.) Sind die charakteristischen Eigenschaften der Azo-Funktion im porösen Hybridmaterial nutzbar? - kann festgehalten werden, dass die Peptidkupplungsreaktion von 4-Phenylazobenzoylchlorid erfolgreich war und dass die primären Amingruppen an der inneren Oberfläche der porösen BTEVA-basierten Hybridmaterialien unterschiedlicher Morphologie für die chemische Funktionalisierung mit Azo-Verbindungen zugänglich sind. So wurde die bestehende Morphologie (Kern-Schale-, Kugel- und inverse Opal-Morphologie) der porösen BTEVA-basierten Ausgangsmaterialien durch die genutzte Syntheseprozedur für die post-synthetische Funktio-

nalisation wenig beeinflusst und war auch nach der Funktionalisierung intakt.

Über verschiedene physikochemische Untersuchungsmethoden konnte nachgewiesen werden, dass die Azo-Verbindung in den Materialien unterschiedlicher Morphologie chemisch über Amidbindungen integriert ist. Hierbei zeigten sich Unterschiede in der Funktionalisierungsdichte in Abhängigkeit vom Aufbau bzw. der Struktur des eingesetzten porösen BTEVA-basierten Ausgangsmaterials. So wurden spezifische Funktionalisierungsdichten von 0.37 mmol g^{-1} für das Material mit Kern-Schale-Morphologie, 0.35 mmol g^{-1} für das Material mit Kugel-Morphologie und 0.71 mmol g^{-1} für das inverse Opal-Material ermittelt. Hierbei ist aber zu beachten, dass diese Werte nur als grobe Richtwerte angesehen werden können, da die Auswertung stark fehlerbehaftet ist und durch materialspezifische Eigenschaften des jeweiligen Ausgangsmaterials beeinflusst wird.

Ein optisch/thermisch induziertes Schalten zwischen der *trans*- und *cis*-Konfiguration (...*trans*-, *cis*-, *trans*-Zustand...), der chemisch in den porösen Hybridmaterialien unterschiedlicher Morphologie integrierten Azo-Funktion, konnte nur für das Material mit Kern-Schale-Morphologie beobachtet werden. Dieses unterschiedliche Verhalten ist vermutlich auf verschiedene Faktoren zurückzuführen. So wird in der Literatur davon berichtet, dass sowohl die Funktionalisierungsdichte^{[84][220]} als auch die Verteilung der Azo-Funktionen^[119] einen signifikanten Einfluss auf deren Schaltbarkeit besitzen. So ist es für einen erfolgreichen Schaltvorgang von Nöten, dass die Funktionalisierungsdichte nicht zu hoch ist und die einzelnen Azo-Funktionen nicht in Agglomeraten im porösen Hybridmaterial vorliegen. Diese Vorgaben wurden scheinbar nur für das Kern-Schale-Material erreicht, da für das Kern-Schale-Ausgangsmaterial durch eine mögliche Co-Kondensation von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteinen aus den eingesetzten Silica-Kernen und $[\text{O}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiO}_3]^{6-}$ -Bausteinen aus der Organosilicaschale ein höherer Separationsgrad im Ausgangsmaterial für die Divinylanilin-Brücken und somit auch für die Azo-Funktionen im späteren post-synthetisch funktionalisierten Kern-Schale-Material vorliegt. Darüber hinaus könnte auch die hauptsächlich konkav gekrümmte Oberfläche des Materials mit inverser Opal-Morphologie einen negativen Einfluss auf die

Schaltbarkeit der Azo-Funktionen haben, da diese durch die konkave Krümmung verstärkt zueinander ausgerichtet sind und damit mehr Azo-Funktionen pro Fläche vorliegen.

Daher wäre zu überlegen, ob für die zwei Materialien mit Kugel- bzw. inverser Opal-Morphologie eine gezielte Co-Kondensation von anorganischem Silan (z. B. TEOS) und BTEVA genutzt werden könnte, um ein erfolgreiches Schalten der Azo-Funktionen zu erreichen.

5 RESÜMEE

Die Forschung und Entwicklung zu mesoporösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit periodisch geordneten Porensystemen (PMO-Materialien) der letzten zwei Dekaden bietet für viele Anwendungsgebiete das Potential, Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu konzipieren. So werden PMO-Materialien z. B. bereits in Applikationsgebieten, wie der Katalyse, als Trägermaterial oder als Katalysator, in der Sensorik, als optisch aktive Komponente oder für diverse biomedizinische Fragestellungen, eingesetzt.

Aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten zwischen verschiedenen organischen Komponenten und dem anorganischem Silica-Rückgrat, gepaart mit einer definierten makroskopischen Morphologie, war es Ziel dieser Arbeit neuartige Synthesestrategien für PMO-Materialien mit definierter Morphologie zu entwickeln und so das bestehende Portfolio zu erweitern. Hierbei sollte aus den drei Organosilanen BTEB, BTEVB und BTEVA PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden erzeugt werden, die die Morphologien Kugel, Kern-Schale, Hohlkugel bzw. inverser Opal besitzen. Darüber hinaus sollten zwei anwendungsrelevante Materialeigenschaften von PMO-Materialien untersucht werden. So sollte die Bildung von kristallähnlichen Porenwänden (*crystal-like*-Anordnung) sowie die Möglichkeit der post-synthetischen Funktionalisierung, in Abhängigkeit von der vorliegenden Morphologie des zu modifizierenden Materials, studiert werden, um so das Verständnis über die ablaufenden Mechanismen auszubauen.

Ausgehend von der Synthesegrundidee, das Morphologiedesign und die Darstellung von periodisch geordneten Materialgrößen auf mesoskopischer bzw. molekularer Ebene durch pseudomorphe Transformation synthetisch zu trennen, konnten für jede gewählte Morphologie neuartige hochporöse (bis zu $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) Organosilicamaterialien generiert werden. Hierbei zeigten die einzelnen Materialien Unterschiede in Bezug auf die Periodizität der Mesoporen sowie die strukturelle Beschaffenheit der Porenwand, was auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden kann. In Tabelle 50 ist eine Übersicht zu den erhaltenen Materialien und deren Spezifikationen gezeigt.

Tabelle 50 Übersicht zu den erfolgreich dargestellten porösen Organosilicamaterialien mittels neuartiger Synthesestrategie (1. Syntheseschritt: Darstellung der Morphologie, 2. Syntheseschritt: Einbringung von Materialeigenschaften auf mesoskopischer bzw. molekularer Ebene durch pseudomorphe Transformation).

Vorläuferverbindung	BTEB	BTEVB	BTEVA	BTEB/BTEVB
Morphologie				
 Kugel	✓ PMO/KÄP	✓ POAO/KÄP	✓ PMO/KÄP	
 Kern-Schale	✓ PMO	✓ PMO	✓ PMO	✓ PMO
 Hohlkugel	✓ PMO/KÄP			
 inverser Opal	✓ PMO/KÄP	✓ POAO	✓ POAO	

PMO: periodisch mesoporöses Organosilica
 KÄP: kristallähnliche Porenwände
 POAO: poröses, organisch-anorganisches Organosilica

In Abhängigkeit von der darzustellenden Morphologie wurden verschiedene Besonderheiten bei der Synthese festgestellt. So zeigte sich für die Darstellung der Materialien mit kugelförmiger Morphologie, dass die

gewählte Methode (modifizierte Stöber-Methode: Nutzung eines alkalischen Amphiphil-haltigen Reaktionsmediums) zur Herstellung der Morphologie für die Vorläuferverbindung BTEB funktionierte und im ersten Syntheseschritt ein PMO-Material von einheitlich großen spärlichen Partikeln erhalten werden konnte, das amorphe Porenwände aufwies. Über die pseudomorphe Transformation konnten für dieses Material kristallähnliche Porenwände unter Erhalt der periodischen Mesoporenordnung synthetisiert werden. Bei der Verwendung von BTEVB und BTEVA konnte über eine modifizierte Stöbersynthese keine einheitlich große kugelförmige Morphologie der Kondensationsprodukte erzeugt werden. Daher wurde bei der Nutzung dieser Vorläuferverbindungen für das Design der kugelförmigen Morphologie ein alkalisch katalysierter klassischer Sol-Gel-Prozess genutzt, welcher unter Anpassung des Lösungsmittelgemischs für BTEVB bzw. BTEVA zu sphärischen Kondensationsprodukten dieser bis-silylierten Vorläuferverbindungen führte. Beide Organosilicaprodukte wiesen relativ breite Partikelgrößenverteilungen auf. Das sphärische Material basierend auf BTEVB wies nach dem ersten Syntheseschritt bereits eine Porosität auf mesoskopischer Größenskala ($609 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) auf, obwohl für die Synthese keinerlei Substanzen eingesetzt wurden, die als porengenerierendes Agenz fungieren können. Es wurde vermutet, dass diese Porosität durch das, durch das Reaktionsmedium induzierte, spezielle Kondensationsverhalten des BTEVB hervorgerufen wurde. So wird in der Literatur von Loy *et al.*^[41] für organisch-verbrückte Polysilsesquioxane (auch Organosilica genannt) von auftretender Mikro- und Mesoporosität in Abhängigkeit von den für die Herstellung genutzten Sol-Gel-Bedingungen sowie der verwendeten Vorläuferverbindung berichtet. So weisen die Autoren insbesondere daraufhin, dass ein hervorstechendes Merkmal von aromatisch-verbrückten Polysilsesquioxanen eine extrem hohe spezifische Oberfläche ist. Beispielhaft nannten sie für 1,4-Phenylen-verbrückte Polysilsesquioxanxerogele einen Bereich von 600 bis $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Über die pseudomorphe Transformation des BTEVB- bzw. BTEVA-basierten sphärischen Ausgangsprodukts konnten die in Tabelle 50 wiedergegebenen Materialspezifikationen auf mesoskopischer und molekularer Ebene für diese Organosilicas erreicht werden.

Die nicht vorhandenen kristallähnlichen Porenwände bei den Materialien mit Kern-Schale-Morphologie können auf eine materialspezifische Eigenschaft zurückgeführt werden. Da es sich beim eingesetzten Kernmaterial um kugelförmige Silica-Partikel handelt und sich das Silica gegenüber Hydroxidionen ähnlich verhält wie das für den Aufbau der Schalen genutzte Organosilica (Vorläuferverbindungen: BTEB, BTEVB bzw. BTEVA), kann es bei der alkalischen Reaktionsführung zur Co-Kondensation zwischen reinem Silanol- und Organosilanolspezies kommen, was eine periodische Anordnung der organischen Brückeneinheiten erschwert oder sogar verhindern kann. Mit dem Einbau von reinen Silanol-Spezies aus dem Kernmaterial in die Schalenstruktur, gehen zwei weitere morphologiespezifische Phänomene einher. Zum einen wurden zwischen Kern und Schale teilweise Kavitäten beobachtet, die auch schon in der Literatur^[82] beschrieben wurden, zum anderen konnte in dieser Arbeit aufgezeigt werden, dass neben der Schale auch das Kernmaterial wahrscheinlich eine gewisse Porosität besitzt. Darüber hinaus zeigte sich für die Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, dass das Entfernen des eingesetzten Amphiphils mittels Lösungsmittel-extraktion nicht zur vollständigen Entfernung dessen führt (Restamphiphil-gehalt ca. 5 m% (ermittelt über simultane Thermoanalyse-Experimente)). Über die Synthese von Kern-Schale-Materialien mit bifunktionaler Schalenstruktur (BTEB/BTEVB-Mixturen: 3:1, 1:1 und 1:3 (n/n)) wurde gezeigt, dass das Aufwachsen zweier unterschiedlicher Organosilane auf den Silica-Kernen grundsätzlich gelingt. Darüber hinaus zeigte sich, dass die verschiedenen eingesetzten Organosilane, trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, zu ähnlichen Anteilen wie im Vorläuferverbindungsgemisch in der Schalenstruktur integriert wurden (ermittelte Verhältnisse aus ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Experimenten: Benzol- zu Divinylbenzol-Brücken 2.4:1, 1:1 und 1:2.9) und die Porositätscharakteristika, wie spezifische Oberfläche oder periodische Anordnung der Mesoporen einem gewissen Trend folgend, zwischen den beiden Materialien liegen, deren Schale nur aus BTEB bzw. BTEVB aufgebaut sind.

Die in dieser Arbeit dargestellten Materialien mit Hohlkugel- bzw. inverser Opal-Morphologie zeigen, dass mit Hilfe des gewählten Syntheseansatzes auch weitaus komplexere Morphologien zerstörungsfrei pseudomorph

transformiert werden können. Morphologieübergreifend zeigte sich, dass der Erhalt der Morphologie eine Funktion des pH-Werts darstellt und nur in einem bestimmten pH-Wertfenster gearbeitet werden kann, welches sich von ca. pH 11 bis 13 erstreckt (Erfahrungswerte aus der eigenen experimentellen Arbeit). Wird der pH-Wert zu niedrig gewählt, kommt es zu keinem oder einem sehr langsamen Angriff der Hydroxidionen auf das (Organo)silica-Netzwerk und das Material liegt nach der pseudomorphen Transformation unverändert vor. Wohingegen es bei einem zu hohen pH-Wert zur Zerstörung der vorliegenden Morphologie kommt.

Darüber hinaus zeigen auch die unterschiedlichen Organosilane (BTEB, BTEVB und BTEVA) aufgrund ihrer differenzierten chemischen Eigenschaften einen sehr großen Einfluss auf die erfolgreiche Darstellung der Materialien mit definierter Morphologie. Besonders bei der Interaktion der Organosilane mit den eingesetzten Kunststoffpartikeln (PMMA) zeigte sich dies. So war es für die Synthese der Materialien mit Hohlkugelmorphologie nicht möglich, BTEVB bzw. BTEVA ohne starke Nebenphasen auf den genutzten sphärischen PMMA-Partikeln aufwachsen zu lassen und somit konnten keine Hohlkugelmateriale auf Basis dieser beiden bis-silylierten Vorläuferverbindungen synthetisiert werden. Hier zeigt sich der Vorteil von Silicapartikeln als Kernmaterial, da diese aufgrund ihrer hohen chemischen Verwandtschaft zu den Organosilanen ein Aufwachsen dieser stark begünstigen. Die Schwierigkeit beim Einsatz von Silicapartikeln als Templat in einem Silica-Organosilica-Komposit besteht in der selektiven Entfernung des Silicas, da das Silica sowie das Organosilica nahezu identisch auf einen chemischen Angriff durch z. B. Hydroxidionen reagieren. So kommt es hierbei meist zum Einbau von rein anorganischen Silanolspezies in das Organosilicanezwerk, wie in der Literatur für Hohlkugelmateriale basierend auf BTEE und BTEB gezeigt.^{[150][155]}

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden, wie bereits aufgeführt, zwei anwendungsrelevante Materialgrößen (kristallähnliche Porenwände, post-synthetische Funktionalisierung poröser BTEVA-basierter Materialien unterschiedlicher Morphologie) untersucht.

Für die Studien zur Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden wurde der Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter (Temperatur des solvothermalen Reaktionsschritts, Dauer des solvothermalen Reaktionsschritts, Menge an organischem Lösungsmittel (Ethanol 96 V%) im Reaktionssystem) auf das darzustellende Material anhand eines Modellsystems untersucht. Für eine „perfekte“ Ausbildung von kristallähnlichen Porenwänden zeigte sich, dass eine Erhöhung der Temperatur während des solvothermalen Syntheseschritts sowie eine längere Reaktionszeit zu besseren Ergebnissen führen. Dahingegen wurde durch die Erhöhung des Ethanolgehalts im Reaktionsmedium der Ordnungsgrad auf molekularer Ebene reduziert und eine *crystal-like*-Anordnung ab einer gewissen Menge an Ethanol unterbunden.

Für die Studien zur post-synthetischen Funktionalisierung von porösen Organosilica unterschiedlicher Morphologie (Kugel, Kern-Schale und inverser Opal) wurden BTEVA-basierte Materialien, deren Synthesen in den Abschnitten 4.2, 4.3.1 bzw. 4.5 beschrieben wurden, genutzt. Als Kupplungsreagenz wurde 4-Phenylazobenzoylchlorid eingesetzt, da die Azobenzol-Funktion eine hoch interessante organische Baueinheit darstellt, die durch unterschiedliche äußere Stimuli einen Wechsel zwischen der thermodynamisch stabileren *trans*- und der *cis*-Konfiguration durchlaufen kann.^[215] Dieser Wechsel ist mit Eigenschaftsänderungen auf physikochemischer Ebene für die Diazen-Funktion verbunden und macht sie daher für viele Anwendungsgebiete hoch interessant, insbesondere für optoelektronische Applikationen. Die Integration des Kupplungsreagenzes in den porösen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien erfolgte hierbei über die Reaktion der Halogencarbonyl-Funktion des Diazens mit der primären Aminogruppe der Divinylanilin-Brücken des jeweiligen porösen Organosilicamaterials (Amidbindung: -NHCO-). Über diese Syntheseroute konnten so, in Abhängigkeit von der eingesetzten Morphologie des Ausgangsmaterials, unterschiedliche spezifische Funktionalisierungsdichten erzielt werden (Kern-Schale-Material: 0.37 mmol g^{-1} , Kugel-Material: 0.35 mmol g^{-1} , inverses Opal-Material: 0.71 mmol g^{-1}). Die verschiedenen erzielten Funktionalisierungsdichten lassen sich dabei auf materialspezifische Parameter der einzelnen porösen Organosilica verschiedener Morphologie zurückführen. Inwieweit sich, die in die porösen Organosilicamaterialien unterschiedlicher

Morphologie chemisch integrierten Azobenzol-Funktionen optisch/thermisch schalten lassen (Wechsel zwischen *trans*- und *cis*-Konfiguration), wurde mittels Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass, abhängig vom als Ausgangsmaterial für die post-synthetische Funktionalisierung genutzten porösen BTEVA-basierten Organosilica verschiedener Morphologie, ein vollständiger Schaltvorgang von der *trans*-Konfiguration hin zur *cis*-Konfiguration und wieder zurück grundsätzlich möglich war. So konnte nur für das Kern-Schale-Material eine vollständige reversible Schaltung der Azobenzol-Funktionen beobachtet werden. Für das Kugel- bzw. inverse Opal-Material hingegen wurde keine Schaltung der Diazen-Funktion beobachtet. Mögliche Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten könnten materialspezifische Eigenschaften der einzelnen Materialien sein, welche Auswirkungen auf die Funktionalisierungsdichte und den Separationsgrad der Azo-Funktionen im späteren post-synthetisch modifizierten Material verschiedener Morphologie haben.

Durch die in dieser Dissertation aufgezeigten Resultate konnten viele neue und interessante Erkenntnisse bezüglich der Synthese und Materialeigenschaften von periodisch mesoporösen Organosilica gewonnen werden. Insbesondere die erstmalige Übertragung des Konzepts der pseudomorphen Transformation von reinen, porösen Silicamaterialien auf poröse Organosilicamaterialien stellt dabei ein Synthesewerkzeug da, das in der Zukunft viele neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der Synthese von PMO-Materialien eröffnen könnte.

6 SUMMARY

The research and development of mesoporous organic-inorganic hybrid materials with periodically ordered pore systems (PMO materials) during the last two decades shows the potentials of material with tailored properties in a multitude of applications. For example, PMO materials are already being used as support and active material in catalysis, as sensor materials, in optics and in various biomedical applications.

A wide range of applications is accessible due to the variety of possible combinations between different organic functionalities and the inorganic silica backbone, coupled with a defined macroscopic morphology. The aim of this work was to develop novel synthesis strategies for PMO materials with a defined morphology and thus expand the existing portfolio. For this purpose, the three organosilanes BTEB, BTEVB and BTEVA were used to produce PMO materials with crystal-like pore walls, with spherical, core-shell, hollow sphere and inverse opal morphology. In addition, two application-relevant material properties of PMO materials were investigated. The formation of crystal-like pore walls as well as the possibility of post-synthetic functionalization, depending on the existing morphology of the materials were studied in order to further understand the involved mechanisms.

Separating the formation of the morphology from the generation of periodically ordered materials on mesoscopic and molecular level by the utilization of pseudomorphic transformation allowed for the generation of materials with surfaces as high as $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The individual materials show differences in terms of periodicity of the mesopores and the structure of the

pore walls. This can be attributed to different effects. Table 51 shows an overview of the obtained materials and their specifications.

Table 51 Overview of the successfully synthesized porous organosilica materials via a novel synthesis strategy (1st step of the synthesis: production of morphology, 2nd step of the synthesis: introduction of material properties at the mesoscopic or molecular level by pseudomorphic transformation)

Precursor	BTEB	BTEVB	BTEVA	BTEB/BTEVB
Morphology				
 Sphere	✓ PMO/KÄP	✓ POAO/KÄP	✓ PMO/KÄP	
 Core-Shell	✓ PMO	✓ PMO	✓ PMO	✓ PMO
 Hollow Sphere	✓ PMO/KÄP			
 invers Opal	✓ PMO/KÄP	✓ POAO	✓ POAO	

PMO: periodic mesoporous organosilica

KÄP: crystal-like pore walls

POAO: porous, organic-inorganic organosilica

Depending on the desired morphology, various peculiarities in the synthesis were found. While it was possible to produce materials with a uniform spherical morphology (modified Stöber-method: use of an alkaline amphiphile-containing reaction medium) with the precursor BTEB, this could not be observed for BTEVB and BTEVA. Pseudomorphic transformation of the BTEB material resulted in crystal-like pore walls while maintaining the periodic mesopore order. The BTEVA and BTEVB precursors required a change of the synthesis conditions towards an alkaline catalysed classical sol-gel process to yield uniform spherical condensation products. Both organosilica products had relatively broad particle size distributions. The spherical material based on BTEVB showed a porosity on the mesoscopic

scale ($609 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) after the first synthesis step, although no pore-generating agent was used. It was assumed that this porosity was caused by the specific condensation behavior of BTEVB induced by the reaction medium. Loy *et al.*^[41] reported on organic-bridged polysilsesquioxanes (organosilica) with micro- and mesoporosity in dependence of the sol-gel conditions and the precursor. In particular, the authors point out that a prominent feature of aromatic-bridged polysilsesquioxanes is an extremely high specific surface area. As an example, they cited a range of 600 to $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for 1,4-phenylene-bridged polysilsesquioxane xerogels. Through the pseudomorphic transformation of the BTEVB- or BTEVA-based spherical starting product, the material specifications given in table 51 could be achieved at the mesoscopic and molecular level for the resulting organosilica materials.

The absence of crystal-like pore walls in the materials having core-shell morphology can be attributed to a material-specific property. The core material that is used for the synthesis consists of spherical silica particles. These particles behave comparably to the organosilica which is used for the shell (BTEB, BTEVB and BTEVA) with respect to hydroxide ions. Therefore co-condensation between pure silanol and organosilanol species can occur during the alkaline catalyzed reaction. This co-condensation can hinder or even prevent a periodic arrangement of the organic bridges. The incorporation of pure silanol species from the core material into the shell structure is accompanied by two additional phenomena. On the one hand cavities between the core and the shell were partially observed, which have already been described in the literature,^[82] and on the other hand it was proposed in the present work, that not only the shell, but also the core material exhibits a certain porosity. The simultaneous thermal analysis of the core-shell materials indicate incomplete removal of the amphiphile during solvent extraction resulting in a residual amphiphilic content of around five mass percent.

The synthesis of core-shell materials with a bifunctional shell structure (BTEB/BTEVB mixtures: 3:1, 1:1 and 1:3 (n/n)) showed that the growth of two different organosilanes is in principle successful. In addition, it was found that the different organosilanes used, despite their different chemical properties, were integrated into the shell in proportion to the initial

precursor mixture in the shell structure (determined ratios of ^{13}C -CP-MAS-solid-state-NMR-experiments: benzene to divinylbenzene bridges 2.4:1, 1:1 and 1:2.9). Thus, the porosity characteristics, such as the specific surface area and the periodic arrangement of the mesopores, follow a noticeable trend and lie between those of the two materials whose shell is purely composed of BTEB or BTEVB.

The materials presented in this work with hollow sphere or inverse opal morphology show that even more complex morphologies can be nondestructively pseudomorphically transformed with the help of the chosen synthetic approach. Regardless of the morphology of the material, it can be seen that the preservation of the morphology is a function of the pH value and it can only be realized in a specific pH window, which extends from approximately pH 11 to 13 (experience from this work). If the pH is chosen too low, there will be no or very slow attack of the hydroxide ions on the (organo)silica network and the material will remain unchanged after the pseudomorphic transformation. Whereas too high a pH value destroys the present morphology.

Moreover, the different organosilanes (BTEB, BTEVB and BTEVA), due to their different chemical properties, also have a major impact on the successful synthesis of materials with a defined morphology. This was especially evident in the interaction of the organosilanes with the polymeric particles (PMMA) used. It was not possible to synthesize hollow sphere materials utilizing BTEVB or BTEVA due to a secondary phase on the PMMA particles. The close chemical relation between organosilanes and silica particles promotes the growth of the latter on the surface of the former, showing the advantage of silica as core material. This chemical relationship strongly promotes the growth of organosilanes on the silica cores. The difficulty in using silica particles as a template in a silica-organosilica composite is the selective removal of the silica, since the silica as well as the organosilica are almost identical to a chemical attack by for example hydroxide ions. This usually involves the incorporation of purely inorganic silanol species in the organosilica network, as shown in the literature for hollow sphere materials based on BTEE and BTEB.^{[150][155]}

In the second part of this work, the crystal-like pore walls and the post-synthetic functionalization of porous BTEVA-based materials were investigated. Both properties can be relevant for the application of the materials.

For the studies on the formation of crystal-like pore walls, the influence of the temperature, the duration of the solvothermal reaction and the composition of the solvent on the resulting material have been investigated in a model system. For a "perfect" formation of crystal-like pore walls, it was found that an increase in temperature during the solvothermal synthesis step and a longer reaction time lead to better results. A reduction of crystal-like order on the molecular level was obtained by an increase of the ethanol content, with a threshold ethanol content that suppresses crystal-like structure entirely.

For the studies on the post-synthetic functionalization of porous organosilica of different morphology (sphere, core-shell and inverse opal), BTEVA-based materials, the syntheses of which have been described in Sections 4.2, 4.3.1 and 4.5, have been used. As a coupling reagent 4-phenylazobenzoyl chloride was used because the azobenzene function is a highly interesting organic building block, which can undergo a change between the thermodynamically more stable *trans* and the *cis* configuration by different external stimuli.^[215] This change is associated with physicochemical property changes for the diazene function, which can be useful for many applications, especially for opto-electronic applications. The integration of the coupling reagent in the porous, organic-inorganic hybrid materials was carried out via the reaction of the halogencarbonyl function of the diazene with the primary amine group of the divinylaniline-bridges of the respective porous organosilica material (amide bond: -NHCO-). Depending on the morphology of the starting material, different specific functionalization densities could be achieved via this synthetic route (core-shell material: 0.37 mmol g^{-1} , spherical material: 0.35 mmol g^{-1} , inverse opal material: 0.71 mmol g^{-1}). The various achieved functionalization densities can be attributed to material-specific parameters of the individual porous organosilica of different morphology. The extend to which the azobenzene functions (chemically integrated in the porous organosilica materials of different morphology) can be optically/thermally

switched (change between *trans* and *cis* configuration) was investigated by means of solid-state-UV/Vis spectroscopy. It was shown that, depending on the porous BTEVA-based organosilica of different morphologies used as starting material for the post-synthetic functionalization, a complete switching process from the *trans* configuration to the *cis* configuration and back was in principle possible. Only for the core-shell material it was possible to observe a completely reversible switching of the azobenzene functions. For the spherical or inverse opal material, however, no switching of the diazene function was observed. Possible causes for this different behavior could be material-specific properties, which have an effect on the functionalization density and the distance between the azo functions (degree of separation) in the later post-synthetically modified material of different morphology.

The results presented in this dissertation have yielded many new and interesting insights into the synthesis and material properties of periodic mesoporous organosilica. In particular, the first-time transfer of the concept of the pseudomorphic transformation of pure, porous silicas to porous organosilica materials provides a synthesis tool that could open up many new opportunities in the field of the synthesis of PMO materials in the future.

7 EXPERIMENTELLE ARBEITEN

Im folgenden Abschnitt werden die analytischen Methoden, die für die physikochemische Charakterisierung genutzt wurden sowie die Synthesen zu den einzelnen vorgestellten Materialien beschrieben.

7.1 Genutzte analytische Methoden

Im Folgenden sind für die unterschiedlichen genutzten Analysetechniken die verwendeten Messparameter und Geräte dokumentiert.

7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrieexperimente wurden bei Raumtemperatur an einem STOE Stadi P Diffraktometer in Transmission (Cu- K_{α} -Strahlung $\lambda = 0.154178$ nm, 40 kV, 40 mA, Zählzeit: 20 s, Schrittweite: 0.01° , Messbereich: $0.5 - 10^{\circ}$ bzw. $0.5-50^{\circ} 2\theta$) sowie am PANalytical X'Pert Pro PW3040/60 Diffraktometer in Reflexion (Cu- K_{α} -Strahlung $\lambda = 0.154178$ nm, 45 kV, 40 mA, Zählzeit: 250 s, Schrittweite: 0.013° , Messbereich $0.5 - 10^{\circ}$ bzw. Zählzeit: 74 s, Schrittweite: 0.013° , Messbereich: $5 - 50^{\circ} 2\theta$) durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm X'Pert HighScore Plus 2.2.5 der Firma PANalytical.

7.1.2 Physisorption

Die Gas-Physisorptionsisothermen wurden mit einer Quadrasorb-SI-MP von Quantachrome Instruments bei einer Badtemperatur von 77 K unter Verwendung des Adsorptivs Stickstoff aufgenommen. Vor den Sorptions-

experimenten wurden die Proben bei 80 °C für 20 h unter vermindertem Druck an einer MasterPep Degasser-Station der Firma Quantachrome aktiviert. Die Porositätscharakteristika wurden mit der Software QuadraWin™ von Quantachrome Instruments ausgewertet. Die spezifische Oberfläche wurde aus dem Adsorptionszweig nach der Methode von Brunauer-Emmett-Teller (BET)^[195] ermittelt. Hierbei wurde der klassische p/p_0 -Bereich von 0.05-0.3 verwendet. Bei der Nutzung eines anderen Relativdruckbereichs ist dieser bei der jeweiligen Auswertung vermerkt. Für die Berechnung der Porenweitenverteilungen wurde die nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (*non-local density functional theory* (NLDFT)), unter Verwendung des Kernels „N₂, 77 K, Silica, zylindrische Poren, Adsorptionsast“ genutzt.

7.1.3 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss, Modell NTS LEO-1525 (Zoologisches Institut, Universität Hamburg) aufgenommen. Für die Messungen am NTS LEO-1525 wurden die Proben auf einem Aluminiumträger mit leitfähigem Kohlenstoffpad aufgebracht und mit einer Kohlenstoffschicht bedampft, um eine bessere Leitfähigkeit zu erhalten.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen wurden mit Transmissionselektronenmikroskopen der Firma Zeiss, Modell EM902A-Elektronenmikroskop (Zoologisches Institut, Universität Hamburg) und der Firma Jeol, Modell JEM 2200 FS (Physikalische Chemie, Universität Hamburg) aufgenommen. Die Proben wurden zur Vorbereitung in Toluol dispergiert und einige Tropfen dieser Dispersion auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht. Nach Verdampfen des Toluols wurde die Probe vermessen.

7.1.4 Spektroskopische Methoden

Kernspinresonanzspektroskopie

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer durchgeführt, das mit einem 4 mm Doppelresonanzrotor ausgestattet ist. Die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren wurden unter Verwendung eines rampenförmigen Polarisationsstransfers bei einer Betriebsfrequenz von 100.66 MHz gemessen. Als Versuchsbedingungen wurden eine ^1H 90° Pulslänge von 4.0 μs , eine Kontaktzeit von 1 ms und eine Wiederholungsverzögerung von 4 s gewählt. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 13 kHz. Es wurde eine Zwei-Phasen-Pulsmodulation-(TPPM)-Entkopplung während der Messungen verwendet. Als Referenz für die ^{13}C -Messungen diente Alanin. Die ^{29}Si -CP-MAS-Experimente wurden bei einer Betriebsfrequenz von 79.52 MHz, mit einer ^1H 90° Pulslänge von 4.2 μs , einer Kontaktzeit von 2 ms und einer Wiederholungsverzögerung von 5 s durchgeführt. Die MAS-Rate betrug 5 kHz. Es wurde eine kontinuierliche Wellenentkopplung während der Erfassung verwendet. Als Referenz für die ^{29}Si -Messungen wurde $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (Q_8M_8) genutzt. Die NMR-Messungen von Lösungen wurden an einem Fourier 300 NMR Spektrometer (Bruker) mit Chloroform-d als Lösungsmittel durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Als Analysengerät innerhalb dieser Arbeit wurde ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer Vertex 70 der Firma Bruker verwendet. Für die Analysen wurden aus Kaliumbromid (KBr) und der Probensubstanz über eine hydraulische Presse bei einem Druck von 10 bar Presslinge hergestellt. Vor dem Pressen wurde das Gemenge fein gemörsert, um eine gute Probenverteilung zu gewährleisten. Für alle Analysen wurde der Hintergrund mit einem reinen KBr-Pressling gemessen und so korrigiert. Die Messungen wurden im Transmissionsmodus innerhalb eines Messbereiches von 4000-400 cm^{-1} aufgenommen. Hierfür wurden 100 Messzyklen und eine Auflösung

von 4 cm^{-1} genutzt. Zur Verarbeitung der Daten wurde das Programm OPUS 7.2 eingesetzt.

UV/Vis- Spektroskopie

Die Messungen der Feststoffproben erfolgten an einem Cary 5000 Zweistrahlspektrometer der Firma Varian. Als Weißstandard wurde Bariumsulfat verwendet und das Verhältnis von Probe zu Bariumsulfat so gewählt, dass das gemessene Signal bei einem Wert von ungefähr eins lag. Die Proben wurden mit einem *praying-mantis*-Aufsatz vermessen.

7.1.5 Thermische Analyse

Die simultane Thermoanalyseexperimente wurden an einer STA 449 F3 Jupiter (Siliciumcarbid-Ofen) der Firma Netzsch durchgeführt, die mit Kapillarkopplung mit einem QMS 403 Äölos (Massenspektrometer zur Analyse möglicher Probenbestandteile) der Firma Netzsch verbunden ist, gemessen. Die einzelnen Experimente wurden in einer O_2/Ar -Atmosphäre (20/80 V/V) mit einer Temperaturrampe von 5 Kmin^{-1} bis 900 °C unter Nutzung unterschiedlicher Volumenströme der Trägergase durchgeführt. Für die Datenauswertung wurde die Software Proteus Analysis der Firma Netzsch verwendet.

7.1.6 Dynamische Lichtstreuung

Die Experimente zur dynamischen Lichtstreuung erfolgten mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments. Die Detektion des Streulichtes erfolgte dabei in einem Winkel von 173° .

7.2 Synthesen der bis-silylierten Vorläuferverbindungen

In den folgenden zwei Abschnitten werden die Synthesen der bis-silylierten Vorläuferverbindungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, beschrieben.

7.2.1 Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA

Die Synthesen der Vorläuferverbindungen BTEB, BTEVB und BTEVA wurden unter N₂-Atmosphäre mit gereinigten, trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die drei bis-silylierten Organosilan-Monomere wurden entsprechend verschiedener Literatursynthesevorschriften dargestellt (BTEB,^[18] BTEVB,^[66] BTEVA^[67]). Im Folgenden werden nur die Abweichungen von den Literatursynthesevorschriften vorgestellt.

Für die Reinigung der erhaltenen Rohprodukte nach der Grignard- (BTEB) bzw. Heck-Reaktion (BTEVB, BTEVA) wurde auf das Arbeiten unter Inertgas-Atmosphäre verzichtet. Die Ansatzgröße für die Darstellung von BTEVB bzw. BTEVA wurde entsprechend der Literatur gewählt, wohingegen die Ansatzgröße für die Synthese von BTEB um den Faktor 3 reduziert wurde. Auf die Zugabe von Iod für die Darstellung von BTEB wurde nur zurückgegriffen, wenn die Grignard-Reaktion nicht von allein startete. Die Charakterisierung (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR) der dargestellten Vorläuferverbindungen entspricht der der Literatur (BTEB,^[18] BTEVB,^[66] BTEVA^[67]). Der für die Synthese von BTEVB bzw. BTEVA benötigte Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde, wie im Folgenden dargestellt, synthetisiert.

7.2.2 Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.329 g Palladiumchlorid sowie 2.36 g Triphenylphosphin zu 20 mL Dimethylsulfoxid gegeben und dieses Gemisch zum Sieden erhitzt (Farbänderung des Reaktionsgemisch von braungelb nach dunkelrot). Anschließend wurden 0.35 mL (0.36 g) Hydrazin hinzugegeben. Nach kurzer Zeit wurde ein gelbfarbener Feststoff erhalten. Dieser wurde durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol sowie Diethylether gewaschen und abschließend bei reduziertem Druck getrocknet (Ölpumpenvakuum).

Der erhaltene Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysator wurde kühl und dunkel unter Inertgas-Atmosphäre gelagert.

7.3 Synthesen von Materialien mit Kugel-Morphologie

In den folgenden drei Abschnitten werden die Synthesen für die Materialien mit Kugel-Morphologie, unterteilt nach der jeweils genutzten bis-silylierten Vorläuferverbindung, beschrieben. Die Charakterisierung der so dargestellten Materialien wurde in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

7.3.1 BTEB-basiertes Material mit Kugel-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

In einem 500 mL Rundkolben wurden 100 g destilliertes Wasser und 100 g Methanol vorgelegt und durch Rühren (500 rpm, 4 cm Ellipsenrührfisch) homogenisiert. Anschließend wurden 1.75 g C₁₆TAC zugegeben und durch Rühren gelöst. Nach der Zugabe von 0.57 mL 1 mol L⁻¹ Natriumhydroxid-lösung wurden 0.43 mL BTEB zugegeben und das Gemisch verschlossen für 3 h bei Raumtemperatur gerührt (500 rpm, 4 cm Ellipsenrührfisch). Anschließend wurde das Gemisch ohne Rührfisch in eine 500 mL Schottflasche überführt und verschlossen für 20 h bei 100 °C temperiert. Der entstandene weiße Feststoff wurde filtriert und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und anschließend in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert. Abschließend wurde wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und das Produkt bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 100 mg des BTEB-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h

temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 bis 65 °C getrocknet.

7.3.2 BTEVB-basiertes Material mit Kugel-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

In einem verschlossenen 250 mL Rundkolben wurden 3.0 g BTEVB, 39.7 g Methanol und 14.09 g destilliertes Wasser für 0.5 h bei 500 bis 750 rpm und Raumtemperatur homogenisiert (2 cm Ellipsenrührfisch). Anschließend wurden 7.5 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) zugegeben und das Gemisch für 23 h bei Raumtemperatur und 500 bis 750 rpm (2 cm Ellipsenrührfisch) verschlossen gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Zentrifugation (15 min/10000 rpm) vom Lösungsmittel getrennt und bei 80 °C getrocknet. Vor der Zentrifugation wurde das Gemisch ohne Rühren für einige Minuten ruhen gelassen.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 60 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 100 mg des BTEVB-basierten Materials aus Syntheseschritt 1, 2.34 g Ethanol (96 V%) und 2.34 g 2-Propanol gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit

Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.3.3 BTEVA-basiertes Material mit Kugel-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

In einem verschlossenen 50 mL Rundkolben wurden 1.0 g BTEVA, 8.82 g Ethanol (96 V%) und 9.11 g destilliertes Wasser für 0.5 h bei 500 bis 750 rpm und Raumtemperatur homogenisiert (2 cm Ellipsenrührfisch). Anschließend wurden 2.5 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) zugegeben und das Gemisch für 23 h bei Raumtemperatur und 500 bis 750 rpm (2 cm Ellipsenrührfisch) verschlossen gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Zentrifugation (15 min/10000 rpm) vom Lösungsmittel getrennt und bei 80 °C getrocknet. Vor der Zentrifugation wurde das Gemisch ohne Rühren für einige Minuten ruhen gelassen.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 100 mg des BTEVA-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 16 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.4 Synthesen von Materialien mit Kern-Schale-Morphologie

In den folgenden Abschnitten werden die Synthesen für die Materialien mit Kern-Schale-Morphologie, unterteilt nach der jeweils genutzten bis-silylierten Vorläuferverbindung, beschrieben. Die Charakterisierung der so dargestellten Materialien wurde in Abschnitt 4.3 vorgestellt.

7.4.1 BTEB-basiertes Material mit Kern-Schale-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Synthese der sphärischen Silica-Kerne wurden 135 mL Ethanol 96 V% und 15 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung 6 mL TEOS gegeben und das Gemisch für 23 h bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Darauffolgend wurden 100 mL der Silica-Kern-Suspension mit 200 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit 30 mL einer CTAB-haltigen Lösung (0.73 g CTAB gelöst in 20 mL destilliertem Wasser und 10 mL Ethanol 96 V%) versetzt und für 0.5 h bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Dann wurden 1.4 mL BTEB hinzugegeben und das Gemisch für 6 h bei Raumtemperatur verschlossen weiter gerührt. Dieses Gemisch wurde anschließend in eine 500 mL Schottflasche überführt und bei 90 °C für 24 h verschlossen temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 4 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 15 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 200 mg des BTEB-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch

wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.4.2 BTEVB-basiertes Material mit Kern-Schale-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Synthese der sphärischen Silica-Kerne wurden 135 mL Ethanol 96 V% und 15 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung 6 mL TEOS gegeben und das Gemisch für 23 h bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Darauffolgend wurden 100 mL der Silica-Kern-Suspension mit 200 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit 30 mL einer CTAB-haltigen Lösung (0.73 g CTAB gelöst in 20 mL destilliertem Wasser und 10 mL Ethanol 96 V%) versetzt und für 0.5 h bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Dann wurden 1.6 mL BTEVB hinzugegeben und das Gemisch für 6 h bei Raumtemperatur verschlossen weiter gerührt. Dieses Gemisch wurde anschließend in eine 500 mL Schottflasche überführt und bei 90 °C für 24 h verschlossen temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 4 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s

Ultraschallbehandlung), bestehend aus 200 mg des BTEVB-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/ Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 2 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.4.3 BTEVA-basiertes Material mit Kern-Schale-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Synthese der sphärischen Silica-Kerne wurden 134 mL Ethanol 96 V%, 15 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) und 1.7 mL destilliertes Wasser für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung 6 mL TEOS gegeben und das Gemisch für 6 h bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Darauffolgend wurden 100 mL der Silica-Kern-Suspension mit 200 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit 30 mL einer CTAB-haltigen Lösung (0.75 g CTAB gelöst in 20 mL destilliertem Wasser und 10 mL Ethanol 96 V%) versetzt und für 0.5 h bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Dann wurden 1.6 mL BTEVA hinzugegeben und das Gemisch für 14 h bei Raumtemperatur verschlossen weiter gerührt. Dieses Gemisch wurde anschließend in eine 500 mL Schottflasche überführt und bei 90 °C für 24 h verschlossen temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol 96 V% gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend mit destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 200 mg des BTEVA-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/ Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.4.4 BTEB:BTEVB-basierte Materialien mit Kern-Schale-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Synthese der sphärischen Silica-Kerne wurden 135 mL Ethanol 96 V% und 15 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung 6 mL TEOS gegeben und das Gemisch für 23 h bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Darauffolgend wurden 100 mL der Silica-Kern-Suspension mit 200 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit 30 mL einer CTAB-haltigen Lösung (0.73 g CTAB gelöst in 20 mL destilliertem Wasser und 10 mL Ethanol 96 V%) versetzt und für 0.5 h bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Dann wurde das jeweilige BTEB:BTEVB-Gemisch (1.1 mL BTEB:0.4 mL BTEVB, 0.7 mL BTEB:0.8 mL BTEVB oder 0.35 mL BTEB:1.2 mL BTEVB) hinzugegeben und das Gemisch für 6 h bei Raumtemperatur verschlossen weiter gerührt. Dieses Gemisch wurde anschließend in eine 500 mL Schottflasche überführt und bei 90 °C für 24 h verschlossen temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt.

Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 4 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus Natriumhydroxid, CTAB und destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus dem jeweiligen BTEB:BTEVB-basierten Material aus Syntheseschritt 1 und Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 4 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die genutzten Mengen an Edukten sind in Tabelle 51 hinterlegt.

Tabelle 51 Genutzte Mengen für die pseudomorphe Transformation der Materialien mit Kern-Schale-Morphologie.

Material	$m_{\text{NaOH}}/\text{mg}$	$m_{\text{CTAB}}/\text{mg}$	m_{W}/g	m_{M}/mg	m_{EtOH}/g
BTEB:BTEVB 3:1 (n/n)- basiert	30	114	23	200	4.69
BTEB:BTEVB 1:1 (n/n)- basiert	30	114	23	200	4.69
BTEB:BTEVB 1:3 (n/n)- basiert	30	114	23	200	4.69

W: destilliertes Wasser
M: jeweiliges Material aus Syntheseschritt 1
EtOH: Ethanol (96 V%)

7.5 Synthesen von Materialien mit Hohlkugel-Morphologie

In den folgenden Abschnitten werden die Synthesen der Materialien mit Hohlkugel-Morphologie beschrieben. Die Charakterisierung der so dargestellten Materialien wurde in Abschnitt 4.4 vorgestellt.

7.5.1 Synthese der PMMA-Kolloidpartikel

Die kolloidalen PMMA-Partikel wurden nach einer modifizierten Syntheseroute von Schroden *et al.*^[214] hergestellt. Ausgehend von dieser Literatur wurde aus 350 mL destilliertem Wasser, 65 mL Methylmethacrylat (61 g) und 0.40 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AIBA) unter folgenden Bedingungen eine PMMA-Partikel-Suspension dargestellt: $T = 75\text{ °C}$, $t = 1\text{ h}$, $R = 200\text{ bis }500\text{ rpm}$, N_2 -Atmosphäre.

Die erhaltene PMMA-Partikel-Suspension wurde auf zehn Zentrifugenröhrchen (Zentrifugenröhrchen leer: 12.9 g, Zentrifugenröhrchen voll: 48.5 g) aufgeteilt und der Feststoff vom Lösungsmittel durch Zentrifugation (10000 rpm für 15 min) getrennt. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und anschließend wurde der Feststoff, zum Waschen, in destilliertem Wasser wieder dispergiert (mechanisch mit einem Spatel und für 2-5 min mit Ultraschall, Zentrifugenröhrchen leer: 12.9 g, Zentrifugenröhrchen voll: 49.9 g)). Es wurde erneut zentrifugiert (10000 rpm für 15 min) und die überstehende Lösung dekantiert. Abschließend wurde der Niederschlag (je Zentrifugenröhrchen) zur Lagerung durch mechanische Bearbeitung mit einem Spatel und durch Ultraschallbehandlung (2-5 min) in destilliertem Wasser wieder dispergiert (Zentrifugenröhrchen leer: 12.9 g, Zentrifugenröhrchen voll: 53.5 g). So wurden zehn Zentrifugenröhrchen mit einer definierten Menge an PMMA-Partikel-Suspension erhalten.

7.5.2 BTEB-basiertes Material mit Hohlkugel-Morphologie (HK-RT)

Für den Aufbau der Organosilicaschale wurden 0.81 g CTAB in 20.0 mL destilliertem Wasser und 10 mL Ethanol (96 V%) durch Rühren (1000 rpm, 3 cm Ellipsenrührfisch, 250 mL Rundkolben) gelöst. Anschließend wurden der Inhalt eines Zentrifugenröhrchens der PMMA-Partikel-Suspension sowie 9.6 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) zugegeben und das Gemisch

verschlossen für fünf Minuten bei 1000 rpm und Raumtemperatur homogenisiert. Danach wurden 3.0 mL BTEB zugegeben und das Gemisch verschlossen bei 1000 rpm und Raumtemperatur für ca. 24 h gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag durch Filtration abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Das eingesetzte Amphiphil wurde durch Extraktion (Soxhlet-Apparatur, Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V), ca. 3 Tage) entfernt. Hiernach wurde das Material mit Ethanol (96 V%) gewaschen und abschließend bei 50 °C getrocknet.

Die Entfernung der PMMA-Kerne erfolgte mittels Pyrolyse in Inertgas-Atmosphäre (Argon) mit folgendem Pyrolyseprogramm: $T_{\text{Rampe}} = 5\text{ °Cmin}^{-1}$, $T_{\text{Isotherme}} = 350\text{ °C}$, $t_{\text{Isotherme}} = 10\text{ h}$. Nach der Pyrolyse wurde das Material für ca. 24 h mit Aceton extrahiert (Soxhlet-Apparatur), anschließend nochmals mit Aceton gewaschen und bei 50 °C getrocknet.

7.5.3 BTEB-basiertes Material mit Hohlkugel-Morphologie (HK-ST)

Für den Aufbau der Organosilicaschale wurden 0.81 g CTAB in 20.0 g destilliertem Wasser und 7.9 g Ethanol (96 V%) durch Rühren (750 rpm, 3 cm Ellipsenrührfisch, 250 mL Rundkolben) gelöst. Anschließend wurden der Inhalt eines Zentrifugenröhrchens der PMMA-Partikel-Suspension sowie 9.6 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) zugegeben und das Gemisch verschlossen für 0.5 h bei 750 rpm und Raumtemperatur homogenisiert. Danach wurden 3.0 mL BTEB zugegeben und das Gemisch verschlossen bei 750 rpm und Raumtemperatur für weitere 24 h gerührt. Für den solvothermalen Syntheseschritt wurde das Gemisch ohne Rührfisch in eine 250 mL Schottflasche überführt und diese verschlossen für 24 h bei 90 °C temperiert. Anschließend wurde der Niederschlag durch Filtration abgetrennt und mit Aceton/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Das eingesetzte Amphiphil wurde durch Extraktion (Soxhlet-Apparatur, Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V), ca. 2 Tage) entfernt. Weiterhin wurde eine Extraktion (Soxhlet-Apparatur) mit Aceton für ca. 24 h durchgeführt. Hiernach wurde das Material mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Da nach der Trocknung noch äußerlich PMMA sicht- und fühlbar war, wurde die Probe durch Zerreiben pulverisiert und nochmals für ca. 24 h mit Aceton extrahiert (Soxhlet-Apparatur).

Abschließend wurde das Material mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Die Entfernung der PMMA-Kerne erfolgte mittels Pyrolyse unter Inertgas-Atmosphäre (Argon) mit folgendem Pyrolyseprogramm: $T_{\text{Rampe}} = 5 \text{ °Cmin}^{-1}$, $T_{\text{Isotherme}} = 350 \text{ °C}$, $t_{\text{Isotherme}} = 10 \text{ h}$. Nach der Pyrolyse wurde das Material für ca. 24 h mit Aceton extrahiert (Soxhlet-Apparatur), anschließend nochmals mit Aceton gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.5.4 BTEB-basiertes Material mit Hohlkugel-Morphologie (HK-pT)

Das BTEB-basierte Hohlkugel-Material HK-pT wurde über eine pseudomorphe Transformation von HK-RT erhalten. Für die Synthese von HK-RT siehe Abschnitt 7.5.2.

Die pseudomorphe Transformation wurde wie folgt durchgeführt: Es wurden 30 mg NaOH und 114 mg CTAB in 23 g destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension aus 200 mg BTEB-basierten Hohlkugelpartikeln (HK-RT) und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Vor der Zugabe der alkalischen Tensidlösung wurde die ethanolische Hohlkugelsuspension durch 30 s Ultraschallbehandlung homogenisiert. Das Gemisch aus alkalischer Tensidlösung und ethanolischer Hohlkugelsuspension wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend verschlossen bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Aceton/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.6 Synthesen von Materialien mit inverser Opal-Morphologie

In diesem Abschnitt werden die Synthesen für die Darstellung der Materialien mit inverser Opal-Morphologie beschrieben. Die über diese Syntheserouten erhalten Materialien werden in Abschnitt 4.5 vorgestellt.

7.6.1 Synthese des PMMA-Kolloidkristalls

Die Darstellung der PMMA-Kolloidpartikel erfolgte äquivalent zu der in Abschnitt 7.5.1 beschriebenen Syntheseroute. Die PMMA-Kolloidkristalle wurden durch anschließende Zentrifugation der PMMA-Partikel-Suspension für 30 h bei 1000 rpm und 5 °C erhalten. Die überstehende, wässrige Phase wurde mit einer Pipette vorsichtig abgenommen und der PMMA-Kolloidkristall für 90 h bei 50 °C getrocknet. Abschließend wurde der PMMA-Kolloidkristall für 24 h bei 110 °C gesintert.

7.6.2 Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Darstellung der inversen Opale wurde jeweils 1 g PMMA-Kolloidkristall in kleinen Stückchen in einem verschließbaren Polypropylen-Gefäß mit der Vorläuferverbindung (BTEB, BTEVB oder BTEVA) imprägniert. Nach vollständiger Imprägnierung der PMMA-Kolloidkristalle wurden diese aus der Vorläuferverbindungsflüssigkeit genommen und die Oberfläche der imprägnierten PMMA-Kolloidkristalle durch vorsichtiges Abtupfen mit einem Zellstofftuch von überschüssiger Vorläuferverbindung befreit. Anschließend wurden die imprägnierten PMMA-Kolloidkristalle in einem offenen Gefäß über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Im nächsten Syntheseschritt wurden die imprägnierten und getrockneten PMMA-Kolloidkristalle in einem verschlossenen Gefäß mit einer Lösung aus 6 g Salzsäure (32 m%) und 54 g destilliertem Wasser überschichtet und für die Hydrolyse-/Kondensationsreaktion der Vorläuferverbindungsmonomere für 24 h bei 40 °C temperiert. Danach wurden die imprägnierten PMMA-Kolloidkristalle für 24 h bei 40 °C getrocknet. Im letzten Schritt wurde das PMMA-Templat durch Extraktion (Soxhlet-Apparatur) mit Tetrahydrofuran und anschließend mit Ethanol (96 V%) entfernt, mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und über Nacht bei 60 °C getrocknet.

7.6.3 Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus Natriumhydroxid, CTAB und destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus dem jeweiligen inversen Opal-Material aus Syntheseschritt 1 und einem organischem Lösungsmittel gegeben. Dieses Gemisch wurde

verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die genutzten Mengen an Edukten sind in Tabelle 52 dokumentiert.

Tabelle 52 Genutzte Mengen für die pseudomorphe Transformation der Materialien mit inverser Opal-Morphologie.

Material	$m_{\text{NaOH}}/\text{mg}$	$m_{\text{CTAB}}/\text{mg}$	m_{W}/g	m_{M}/mg	m_{Lm}/g
BTEB-basiert	30	114	23	100	4.69 EtOH
BTEVB-basiert	30	114	23	100	2.34 EtOH 2.34 IPA
BTEVA-basiert	30	213	23	100	4.69 EtOH

W: destilliertes Wasser

M: jeweiliges Material aus Syntheseschritt 1

Lm: organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch

EtOH: Ethanol (96 V%)

IPA: Isopropanol

7.7 Synthesen von Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der Materialien, die in Abschnitt 4.6 beschrieben und diskutiert wurden, vorgestellt.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Experimente zur Untersuchung des Einflusses einzelner Syntheseparameter auf die Anordnung der eingesetzten Vorläuferverbindungsmonomere auf molekularer Ebene (kristallähnliche Porenwände) beruhen alle auf der gleichen Basis-Synthese. Im Folgenden ist am System 1 g Ethanol (96 V%)/100 °C Solvothermaltempe-

ratur/24 h Solvothermaldauer der Syntheseablauf exemplarisch dokumentiert:

In einem verschlossenen 100 mL Rundkolben wurden 34 g destilliertes Wasser, 5.47 g Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) und 200 mg C₁₆TAC vorgelegt und durch Rühren (750 rpm, 2 cm Ellipsenrührfisch) eine klare Lösung hergestellt. In einem zweiten Gefäß wurden 0.4 g BTEB und 1.0 g Ethanol (96 V%) vermengt und mit einer Pasteurpipette tropfenweise zu der rührenden (750 rpm, 2 cm Ellipsenrührfisch) Amphiphil-Lösung gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen für 3 h bei Raumtemperatur weiter gerührt und anschließend ohne Rührfisch in eine 100 mL Schottflasche überführt, die verschlossen bei 100 °C für 24 h temperiert wurde. Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Im Anschluss wurde das eingesetzte C₁₆TAC extraktiv (Soxhlet-Apparatur, Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V), 3-4 Tage) entfernt. Nach nochmaligem Waschen des Niederschlags mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) wurde dieser bei 60 °C getrocknet.

Für die einzelnen Experimente wurden folgende Syntheseparameter variiert:

- $T_{\text{Solvothermal}}$: keine Solvothermalbehandlung, 60 °C, 80 °C, 100 °C
- $t_{\text{Solvothermal}}$: 0 h, 1 h, 2 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h
- Menge an Ethanol (96 V%): 80 °C: 1 g, 5 g, 10 g und 100-105 °C: 0 g, 1 g, 8.3 g, 10 g

7.8 Synthesen von Materialien mit Azo-Funktion

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der Materialien, die in Abschnitt 4.7 beschrieben und diskutiert wurden, vorgestellt.

7.8.1 Synthesen der BTEVA-basierten Materialien unterschiedlicher Morphologie

Material mit Kern-Schale-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Synthese der sphärischen Silica-Kerne wurden 134 mL Ethanol 96 V%, 15 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) und 1.7 mL destilliertes Wasser für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung 6 mL TEOS gegeben und das Gemisch für 6 h bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Darauffolgend wurden 100 mL der Silica-Kern-Suspension mit 200 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit 30 mL einer CTAB-haltigen Lösung (0.75 g CTAB gelöst in 20 mL destilliertem Wasser und 10 mL Ethanol 96 V%) versetzt und für 0.5 h bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Dann wurden 1.6 mL BTEVA hinzugegeben und das Gemisch für 14 h bei Raumtemperatur verschlossen weiter gerührt. Dieses Gemisch wurde anschließend in eine 500 mL Schottflasche überführt und bei 90 °C für 24 h verschlossen temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol 96 V% gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend mit destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 200 mg des BTEVA-basierten

Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/ Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Da das Material noch CTAB enthielt, wurde es nochmals für ca. 5 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Material mit Kugel-Morphologie

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

In einem verschlossenen 250 mL Rundkolben wurden 1.0 g BTEVA, 44.1 g Ethanol (96 V%) und 45.5 g destilliertes Wasser über Nacht bei 500 rpm und Raumtemperatur homogenisiert (3 cm Ellipsenrührfisch). Anschließend wurden 12.5 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (25 m%) zugegeben und das Gemisch für 24 h bei Raumtemperatur und 500 rpm (3 cm Ellipsenrührfisch) verschlossen gerührt. Vor der Zentrifugation wurde das Gemisch ohne Rühren für einige Minuten ruhen gelassen. Der entstandene Feststoff wurde durch Zentrifugation (15 min/10000 rpm) vom Lösungsmittel getrennt und bei 80 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 114 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus 100 mg des BTEVA-basierten Materials aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol (96 V%) gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei

100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Material mit inverser Opal-Morphologie

Die Darstellung des PMMA-Kolloidkristalls als Templat für die *nanocasting*-Prozedur erfolgte analog zu der in Abschnitt 7.6.1 beschriebenen Vorgehensweise.

Syntheseschritt 1: Design der Morphologie

Für die Darstellung des inversen Opals wurde 2 g PMMA-Kolloidkristall in kleinen Stückchen in einem verschließbaren Polypropylen-Gefäß mit der Vorläuferverbindung BTEVA imprägniert. Nach vollständiger Imprägnierung der PMMA-Kolloidkristalle wurden diese aus der Vorläuferverbindungsflüssigkeit genommen und die Oberfläche der imprägnierten PMMA-Kolloidkristalle durch vorsichtiges Abtupfen mit einem Zellstofftuch von überschüssiger Vorläuferverbindung befreit. Anschließend wurden die imprägnierten PMMA-Kolloidkristalle in einem offenen Gefäß über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Im nächsten Syntheseschritt wurden die imprägnierten und getrockneten PMMA-Kolloidkristalle in einem verschließbaren Gefäß mit einer Lösung aus 12 g Salzsäure (32 m%) und 108 g destilliertem Wasser überschichtet und für die Hydrolyse-/Kondensationsreaktion der Vorläuferverbindungsmonomere für 24 h bei 40 °C temperiert. Danach wurden die imprägnierten PMMA-Kolloidkristalle für 24 h bei 40 °C getrocknet. Im letzten Schritt wurde das PMMA-Templat durch Extraktion (Soxhlet-Apparatur) mit Tetrahydrofuran und anschließend mit Ethanol (96 V%) entfernt, mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und über Nacht bei 60 °C getrocknet.

Syntheseschritt 2: pseudomorphe Transformation

Eine Lösung aus 30 mg Natriumhydroxid, 213 mg CTAB und 23 g destilliertem Wasser wurde zu einer Suspension (homogenisiert durch 30 s Ultraschallbehandlung), bestehend aus dem inversen Opal-Material aus Syntheseschritt 1 und 4.69 g Ethanol 96 V% gegeben. Dieses Gemisch wurde verschlossen (100 mL Schottflasche) für 0.5 h bei Raumtemperatur mit einem Kreisschüttler vermischt und anschließend bei 100 °C für 24 h temperiert. Der Feststoff wurde anschließend durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 3 Tage mit Ethanol (96 V%):HCl (32 m%) (97:3 V/V) extrahiert und abschließend wiederum mit Ethanol (96 V%)/destilliertem Wasser/Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

7.8.2 Experimente zur post-synthetischen Funktionalisierung

Die post-synthetische Funktionalisierung der BTEVA-basierten, porösen Organosilica unterschiedlicher Morphologie wurde unter Inertgas-Atmosphäre (N₂) durchgeführt.

Hierfür wurden 625 mg 4-Phenylazobenzoylchlorid in 25 mL Tetrahydrofuran in einem 50 mL Schlenkkolben vorgelegt und durch Rühren (500 rpm, 2 cm Ellipsenrührfisch, 20 min) bei 30 °C gelöst. Anschließend wurde das jeweilige aktivierte (5 h bei 80 °C), poröse, BTEVA-basierte Organosilica unterschiedlicher Morphologie zugegeben und die Suspension bei 30 °C und 500 rpm für weitere 24 h unter N₂-Atmosphäre gerührt (nach ca. 30 min Wechsel auf statische N₂-Atmosphäre). Abschließend wurde der Niederschlag durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und mit 3x40 mL Tetrahydrofuran/2x40 mL destilliertem Wasser/1-2x40 mL Ethanol (96 V%) gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

8 BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] F. Hoffmann, M. Fröba, *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials, Chapter 3: Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials*, (Herausgeber: K. Rurack, R. Martínez-Máñez), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [3] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66, 1739-1758.
- [4] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051-1069.
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710-712.
- [6] 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, 10834-10843.
- [7] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2. überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

- [8] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614.
- [9] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308.
- [10] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- [11] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290-3328.
- [12] P. Van der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913-3955.
- [13] J. G. Croissant, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, J.-O. Durand, N. M. Khashab, *Nanoscale* **2015**, *7*, 20318-20334.
- [14] Y. Chen, J. Shi, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3235-3272.
- [15] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604-3622; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3730-3750.
- [16] S. S. Kistler, *Nature* **1931** *127*, 741.
- [17] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chemistry of Materials* **1989**, *1*, 572-574.
- [18] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700-6710.
- [19] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1217-1224.
- [20] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [21] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego, **1990**.
- [22] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2. überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [23] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366-368.
- [24] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.
- [25] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608-620.

- [26] 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*, 317-321.
- [27] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- [28] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr. A* **1986**, *352*, 3-25.
- [29] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013-1015.
- [30] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743-7746.
- [31] O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447-448.
- [32] O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3597-3602.
- [33] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538-540.
- [34] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795-805.
- [35] B. T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4308-4309.
- [36] F. Li, Z. Wang, N. S. Ergang, C. A. Fyfe, A. Stein, *Langmuir* **2007**, *23*, 3996-4004.
- [37] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649-666.
- [38] Z. Sun, Y. Deng, J. Wei, D. Gu, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2176-2184.
- [39] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *PNAS* **2010**, *107*, 10354-10359.
- [40] W. Zhu, S. Tao, C.-a. Tao, W. Li, C. Lin, M. Li, Y. Wen, G. Li, *Langmuir* **2011**, *27*, 8451-8457.
- [41] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431-1442.
- [42] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306-3319.
- [43] Y. Wei, X. Li, R. Zhang, Y. Liu, W. Wang, Y. Ling, A. M. El-Toni, D. Zhao, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 20769.
- [44] S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, A. Monnier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247-2256.

- [45] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304-307.
- [46] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176-15177.
- [47] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539-2540.
- [48] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410-2411.
- [49] M. Kruk, *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 1678-1687.
- [50] X. Zhou, S. Qiao, N. Hao, X. Wang, C. Yu, L. Wang, D. Zhao, G. Q. Lu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1870-1876.
- [51] M. Mandal, M. Kruk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 624-631.
- [52] C. Vercaemst, P. E. de Jongh, J. D. Meeldijk, B. Goderis, B. Goderis, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2009**, 4052-4054.
- [53] A. S. Manchanda, M. Kruk, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, *222*, 153-159.
- [54] M. Mandal, M. Kruk, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7506-7516.
- [55] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 789-800.
- [56] Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1945-1955.
- [57] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1839-1842.
- [58] M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2008**, 841-843.
- [59] T. Kamegawa, T. Sakai, M. Matsuoka, M. Anpo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16784-16785.
- [60] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1209-1213.
- [61] Y. Xia, W. Wang, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 790-798.
- [62] N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 219-226.
- [63] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3889-3894.
- [64] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1141-1148.
- [65] A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12194-12195.
- [66] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674-6678.

- [67] M. Beretta, J. Morell, P. Sozzani, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2495-2497.
- [68] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. J. Lee, D. Bathen, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 632-640.
- [69] M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8163-8165.
- [70] S. Bracco, M. Beretta, A. Cattaneo, A. Comotti, A. Falqui, K. Zhao, C. Rogers, P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4773-4777; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 4855-4859.
- [71] M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11667-11671; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11871-11875.
- [72] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 4003-4011.
- [73] F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3249-3252.
- [74] C. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, F. Lerouge, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3794-3799.
- [75] K. Bokelmann, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2007**.
- [76] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Conçalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1910-1913.
- [77] Y. Yang, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4117-4119.
- [78] D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *small* **2006**, 2, 503-506.
- [79] S.-R. Zhai, I. Kim, C.-S. Ha, *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 67-74.
- [80] E.-B. Cho, D. Kim, J. Górka, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2076-2081.
- [81] W. Guo, F. Kleitz, K. Cho, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8257-8265.
- [82] S. Haffer, M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10447-10452.
- [83] J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5564-5566.
- [84] M. Cornelius, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2007**.

- [85] V. Rebbin, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2006**.
- [86] V. Rebbin, R. Schmidt, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5210-5214; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5335-5339.
- [87] B. Johnson-White, M. Zeinali, K. M. Shaffer, C. H. Patterson, P. T. Charles, M. A. Markowitz, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 1154-1162.
- [88] S. A. Trammell, M. Zeinali, B. Melde, P. Charles, F. Velez, M. A. Dinderman, A. Kusterbeck, M. A. Markowitz, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4627-4633.
- [89] W. G. Borghard, D. C. Calabro, F. P. DiSanzo, M. M. Disko, J. W. Diehl, J. C. Fried, M. A. Markowitz, M. Zenali, B. J. Melde, A. E. Riley, *Langmuir* **2009**, *25*, 12661-12669.
- [90] R. Otero, D. Esquivel, M. A. Ulibarri, C. Jimenez-Sanchidrian, F. J. Romero-Salguero, J. M. Fernandez, *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 205-213.
- [91] S. MacQuarrie, M. P. Thompson, A. Blanc, N. J. Mosey, R. P. Lemieux, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14099-14101.
- [92] T. Seki, K. McEleney, C. M. Crudden, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6369-6371.
- [93] Y. Maegawa, S. Inagaki, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13007-13016.
- [94] Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495-4498.
- [95] S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K.-i. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4042-4046.
- [96] H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2009**, 6032-6034.
- [97] N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2548-2554.
- [98] H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4554-4559.
- [99] T. Okada, K.-i. Yamanaka, Y. Hirose, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7961-7967.
- [100] M. Waki, N. Mizoshita, Y. Maegawa, T. Hasegawa, T. Tani, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1992-1998.

- [101] M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2587-2592.
- [102] L. Grösch, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2013**.
- [103] L. Grösch, Y. J. Lee, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 331-346.
- [104] A. Kuschel, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1272-1280.
- [105] A. Kuschel, M. Luka, M. Wessig, M. Drescher, M. Fonin, G. Kiliani, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1133-1143.
- [106] A. Kuschel, M. Drescher, T. Kuschel, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1472-1482.
- [107] A. Kuschel, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6558-6565.
- [108] M. Luka, S. Polarz, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *171*, 35-43.
- [109] J. Gehring, D. Schleheck, M. Luka, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1140-1150.
- [110] A. Schachtschneider, M. Wessig, M. Spitzbarth, A. Donner, C. Fischer, M. Drescher, S. Polarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10465-10469; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10611-10615.
- [111] J. Gehring, D. Schleheck, B. Trepka, S. Polarz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 1021-1029.
- [112] J. Gehring, B. Trepka, N. Klinkenberg, H. Bronner, D. Schleheck, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3076-3084.
- [113] L. Gräfenstein, S. Venkatachalam, L. van Wüllen, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 561-564.
- [114] J. Timm, U. Schürmann, L. Kienle, W. Bensch, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, *228*, 30-36.
- [115] P. Borah, S. Sreejith, P. Anees, N. V. Menon, Y. Kang, A. Ajayaghosh, Y. Zhao, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500390.
- [116] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1731-1734; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1773-1776.
- [117] N. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 551-554.
- [118] M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, H. Garcia, E. Peris, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4958-4964.

- [119] E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Rey  , R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 803-809.
- [120] M. A. Wahab, I. Kim, C.-S. Ha, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3439-3447.
- [121] J. Morell, M. G  ngerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar, M. Fr  ba, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2809-2818.
- [122] E.-B. Cho, Du. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2007**, *23*, 11844-11849.
- [123] Y. Yang, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2980-2984.
- [124] E.-B. Cho, Du. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2009**, *25*, 13258-13263.
- [125] Y. Chen, Q. Meng, M. Wu, S. Wang, P. Xu, H. Chen, Y. Li, L. Zhang, L. Wang, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16326-16334.
- [126] J. Croissant, X. Catto  n, M. Wong Chi Man, A. Gallud, L. Raehm, P. Trens, M. Maynadier, J.-O. Durand, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6174-6180.
- [127] J. G. Croissant, Y. Fatieiev, K. Julfakyan, J. Lu, A.-H. Emwas, D. H. Anjum, H. Omar, F. Tamanoi, J. I. Zink, N. M. Khashab, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14806-14811.
- [128] C. H. Lee, S. S. Park, S. J. Choe, D. H. Park, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *46*, 257-264.
- [129] S. S. Park, C. H. Lee, J. H. Cheon, S. J. Choe, D. H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 948-952.
- [130] S. S. Park, C. H. Lee, J. H. Cheon, D. H. Park, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3397-3403.
- [131] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660-5661.
- [132] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 165-172.
- [133] J. Li, Y. Wei, Y. Deng, D. Gu, X. Yang, L. Zhang, B. Tu D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6460-6463.
- [134] B. Guan, Y. Cui, Z. Ren, Z. Qiao, L. Wang, Y. Liu, Q. Huo, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6588-6596.
- [135] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 88-89.
- [136] V. Rebbin, M. Jakubowski, S. P  tz, M. Fr  ba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 99-104.

- [137] G. Zhu, Q. Yang, D. Jiang, J. Yang, L. Zhang, Y. Li, C. Li, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1103*, 257-264.
- [138] C. X. Lin, S. Z. Qiao, C. Z. Yu, S. Ismadji, G. Q. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 213-219.
- [139] C. R. Miller, R. Vogel, P. P. T. Surawski, K. S. Jack, S. R. Corrie, M. Trau, *Langmuir* **2005**, *21*, 9733-9740.
- [140] Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5258-5261.
- [141] Y. Yamauchi, N. Suzuki, P. Gupta, K. Sato, N. Fukata, M. Murakami, T. Shimizu, S. Inoue, T. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 025005.
- [142] X. Du, X. Li, L. Xiong, X. Zhang, F. Kleitz, S. Z. Qiao, *Biomaterials* **2016**, *91*, 90-127.
- [143] L. Zhang, S. Qiao, Y. Jin, Z. Chen, H. Gu, G. Q. Lu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 805-809.
- [144] C. X. Lin, Z. Li, S. Brumbley, L. Petrasovits, R. McQualter, C. Yu, G. Q. Lu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7565-7571.
- [145] J. Liu, H. Q. Yang, F. Kleitz, Z. G. Chen, T. Yang, E. Strounina, G. Q. Lu, S. Z. Qiao, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 591-599.
- [146] Y. Yang, X. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Bai, J. Liu, Q. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9164-9168; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9298-9302.
- [147] Z. Teng, X. Su, B. Lee, C. Huang, Y. Liu, S. Wang, J. Wu, P. Xu, J. Sun, D. Shen, W. Li, G. Lu, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5980-5987.
- [148] Z. Teng, J. Zhang, W. Li, Y. Zheng, X. Su, Y. Tang, M. Dang, Y. Tian, L. Yuwen, L. Weng, G. Lu, L. Wang, *small* **2016**, *12*, 3550-3558.
- [149] J. Y. Shi, C. A. Wang, Z. J. Li, Q. Wang, Y. Zhang, W. Wang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6206-6213.
- [150] Y. Chen, P. Xu, H. Chen, Y. Li, W. Bu, Z. Shu, Y. Li, J. Zhang, L. Zhang, L. Pan, X. Cui, Z. Hua, J. Wang, L. Zhang, J. Shi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3100-3105.
- [151] N. Koike, T. Ikuno, T. Okubo, A. Shimojima, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4998-5000.
- [152] X. Qian, W. Wang, W. Kong, Y. Chen, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17950-17958.

- [153] X. Qian, W. Wang, W. Kong, Y. Chen, *J. Nanomater.* **2014**, 972475.
- [154] N. Koike, W. Chaikittisilp, A. Shimojima, T. Okubo, *RSC Adv.* **2016**, 6, 90435-90445.
- [155] H. Zou, R. Wang, X. Li, X. Wang, S. Zeng, S. Ding, L. Li, Z. Zhang, S. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 12403-12412.
- [156] Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Zhang, Y. Liu, S. Wang, J. Wu, G. Chen, J. Wang, D. Zhao, G. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7935-7944.
- [157] H. Zou, R. Wang, Z. Shi, J. Dai, Z. Zhang, S. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 4145-4154.
- [158] H. Djojoputro, X. F. Zhou, S. Z. Qiao, L. Z. Wang, C. Z. Yu, G. Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6320-6321.
- [159] W. Cai, I. R. Gentle, G. Q. Lu, J.-J. Zhu, A. Yu, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 5401-5406.
- [160] S. Z. Qiao, C. X. Lin, Y. Jin, Z. Li, Z. Yan, Z. Hao, Y. Huang, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8673-8682.
- [161] X. Ma, J. Zhang, M. Dang, J. Wang, Z. Tu, L. Yuwen, G. Chen, X. Su, Z. Teng, *J. Colloid Interface Sci* **2016**, 475, 66-71.
- [162] Ö. Dag, C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondéy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 213-217.
- [163] K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Science* **2003**, 302, 266-269.
- [164] S. S. Park, C.-S. Ha, *Chem. Commun.* **2004**, 1986-1987.
- [165] B. D. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 823-829.
- [166] S. S. Park, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3519-3523.
- [167] A. Feinle, M. S. Elsaesser, N. Hüsing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3377-3399.
- [168] W. Chaikittisilp, M. Kubo, T. Moteki, A. Sugawara-Narutaki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13832-13835.
- [169] N. Li, J.-G. Wang, H.-J. Zhou, P.-C. Sun, T.-H. Chen, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4241-4249.
- [170] Z. Zhou, R. N. Klupp Taylor, S. Kullmann, H. Bao, M. Hartmann, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2627-2632.

- [171] H. Zhong, G. Zhu, J. Yang, P. Wang, Q. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 100, 259-267.
- [172] M. Weinberger, T. Fröschl, S. Puchegger, H. Peterlik, N. Hüsing, *Silicon* **2009**, 1, 19-28.
- [173] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8037-8039.
- [174] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2541-2547.
- [175] M. Weinberger, S. Puchegger, T. Fröschl, F. Babonneau, H. Peterlik, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1509-1520.
- [176] M. von der Lehr, R. Ellinghaus, B. M. Smarsly, *New J. Chem.* **2016**, 40, 4455-4463.
- [177] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2590-2592; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2702-2704.
- [178] A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1657-1667.
- [179] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1907-1917.
- [180] F. Fajula, *Dalton Trans.* **2007**, 291-294.
- [181] W. C. Yoo, A. Stein, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1761-1767.
- [182] H. Dong, J. D. Brennan, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13197-13203.
- [183] C. Jin, J. Wang, Y. Wang, H. Tang, T. Lu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, 70, 53-61.
- [184] C. Küster, B. Reinhardt, M. Fröba, D. Enke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 565-569.
- [185] S.-J. Park, Y.-J. Kim, S.-J. Park, *Langmuir* **2008**, 24, 12134-12137.
- [186] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [187] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1913**, 17, 43-57.
- [188] P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Falcaro, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2555-2564.
- [189] T. Dabadie, A. Ayral, C. Guizard, L. Cot, P. Lacan, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1789-1794.

- [190] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2419-2423.
- [191] F. Kleitz, L. A. Solovyov, G. M. Anilkumar, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2004**, 1536-1537.
- [192] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [193] P. W. Atkins, A. Höpfner, A. Schleitzer, M. Bär, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Auflage, 1. Nachdruck, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [194] W.H. Flygare, R.C. Benson, *Molecular Physics*, **1971**, *20*, 225-250.
- [195] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [196] F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, **1999**.
- [197] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
- [198] International Standard, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*, **2010**.
- [199] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059-1073.
- [200] S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr., K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum, Heidelberg Berlin Oxford, **1995**.
- [201] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart New York, **2005**.
- [202] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1958**, *182*, 1659.
- [203] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 17-28.
- [204] F. W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, 104. bearbeitete Auflage, de Gruyter, Berlin New York, **1993**.
- [205] F. Hoffmann, M. Güngerich, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5648-5660.
- [206] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Physik* **1931**, *12*, 539-601.
- [207] DIN 51005:2005-08, *Thermal analysis (TA) - Terms*.

- [208] DIN 51006:2005-07, *Thermal analysis (TA) - Thermogravimetry (TG) - Principles*.
- [209] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, **1989**.
- [210] W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer, Heidelberg, **2007**.
- [211] G. Zhu, L. Wang, D. Wang, C. Gao, *Advanced Materials Research* **2011**, 148-149, 967-973.
- [212] X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Advanced Materials* **2008**, 20, 3987-4019.
- [213] F. Tang, L. Li, D. Chen, *Advanced Materials* **2012**, 24, 1504-1534.
- [214] R. C. Schroden, M. Al-Daous, S. Sokolov, B. J. Melde, J. C. Lytle, A. Stein, M. C. Carbajo, J. Torralvo Fernández, E. Enciso Rodríguez, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3261-3267.
- [215] H. M. Dhammika Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809-1825.
- [216] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 140, 281.
- [217] A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* **1938**, 876.
- [218] Y. Ishii, J. P. Yesinowski, R. Tycko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2921-2922.
- [219] J. B. Mietner, F. J. Brieler, Y. J. Lee, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 12348-12351; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 12519-12523.
- [220] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* 2007, 23, 11417-11420.
- [221] N. Liu, K. Yu, B. Smarsly, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14540-14541.
- [222] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, 22, 756-764.
- [223] N. Zucchetto, M. J. Reber, L. Pestalozzi, R. Schmid, A. Neels, D. Brühwiler, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 257, 232-240.
- [224] D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 724-733.
- [225] M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba, *Langmuir* **2013**, 29, 14893-14902.

- [226] Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Sun, G. Chen, C. Tian, J. Wang, H. Li, Y. Zhao, G. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 98-105.
- [227] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 207-216.
- [228] D. Xu, J. Feng, S. Che, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3612-3617.
- [229] T. Simon, F. J. Brieler and M. Fröba, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5263-5268.

9 APPENDIX

9.1 Chemikalienverzeichnis

Tabelle 53 Zusammenfassung der genutzten Chemikalien sowie ihre Sicherheitsinformationen gemäß GHS^d.

Chemikalie	GHS-Code ^d	H-Sätze ^d	P-Sätze ^d
1,4-((<i>E</i>)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)benzol	-	-	-
1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol	-	-	-
1,4-Dibrombenzol ^a	07, 09	315, 319, 335, 411	273, 302+352, 304+340, 305+351+338
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid ^a	07	302, 317	280, 301+312, 333+313, 363
2,5-((<i>E</i>)-Bis(triethoxysilyl)vinyl)anilin	-	-	-
2,5-Dibromanilin ^b	07	302, 312, 315, 317, 319, 332, 335	261, 280, 305+351+338

4-Phenylazo- benzoylchlorid ^c	05	314	280, 264, 304, 340, 310, 301, 330, 331, 303, 361, 353, 363, 305, 351, 338, 405, 501
Aceton ^a	02, 07	225, 319, 336	210, 240, 305+351+338, 403+233
Ammonium- hydroxid-Lösung (25 m%) ^a	05, 07, 09	290, 314, 335, 400	260, 273, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338
Cetyltrimethyl- ammoniumbromid ^a	05, 07, 08, 09	302, 315, 318, 335, 373, 410	273, 280, 302+352, 305+351+338, 314
Cetyltrimethyl- ammoniumchlorid ^a	05, 09	315, 318, 400	273, 280, 305+351+338
Chloroform-d ^c	07, 08	302, 315, 351, 373	201, 202, 281, 280, 260, 270, 264, 314, 308, 313, 301, 312, 330, 302, 352, 362-2, 363, 332, 405, 501
Destilliertes Wasser	-	-	-
Diethylether ^a	02, 07	224, 302, 336	210, 240, 403+235
Dimethylformamid ^a	02, 07, 08	226, 312, 332, 319, 360D	201, 210, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313

– APPENDIX –

Dimethylsulfoxid ^c	07	315, 319, 335	280, 271, 261, 264, 304, 340, 312, 302, 352, 362-2, 363, 332, 313, 305, 351, 338, 337, 405, 501
Ethanol ^a	02, 07	225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Hydrazin ^a	02, 05, 06, 08, 09	226, 301+311, 330, 314, 317, 350, 410	
Isopropanol ^a	02, 07	225, 319, 336	210, 233, 240, 305+351+338, 403+235
Kaliumbromid ^a	07	319	305+351+338
Magnesium-Späne ^a	02	228, 251, 261	210, 231+232, 280, 370+378, 420, 501
Methanol ^a	02, 06, 08	225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 208, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235
Methylmethacrylat ^c	02, 07	225, 315, 317, 335	280, 210, 241, 242, 243, 233, 271, 261, 264, 272, 304, 340, 312, 303, 361, 352, 363, 333, 313, 405, 403, 235, 501
Natriumhydroxid ^a	05	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310

– APPENDIX –

<i>n</i> -Hexan ^a	02, 07, 08, 09	225, 304, 361f, 373, 315, 336, 411	210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235
Palladium(II)- chlorid ^c	07	315, 319	280, 264, 302, 352, 362-2, 363, 332, 313, 305, 351, 338, 337
Polymethyl- methacrylat	-	-	-
Salzsäure (32 m%) ^a	05, 07	290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Stickstoff ^{fa}	04	280	403
Tetraethyl- orthosilicat ^a	02, 07	226, 332, 319, 335	210, 261, 280, 304+340, 312, 337+313, 403+235
Tetrahydrofuran ^a	02, 07, 08	225, 302, 319, 335, 351	210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235
Tetrakis(triphenyl- phosphin)palladium(0) ^c	07	302, 332	271, 261, 270, 264, 304, 340, 312, 301, 330, 501
Triethoxyvinylsilan ^c	02, 07	226, 319, 335	280, 210, 241, 242, 243, 233, 271, 261, 264, 304, 340, 312, 303, 361, 353, 305, 351, 338, 337, 313, 405, 403, 235, 501

– APPENDIX –

Triethylamin ^a	02, 05, 06	225, 302, 311+331, 314, 335	210, 280, 303+361+353, 304+340, 310, 305+351+338, 403+233
Triphenylphosphin ^a	07, 08	302, 317, 373	280, 301+312+330, 333+313

a: <http://gestis.itrust.de> (15.03.2017)

b: <http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html> (15.03.2017)

c: <https://www.abcr.de> (15.03.2017)

d: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 6. überarbeitete Version, United Nations, New York und Genf, **2015**.

9.2 Publikationen, Tagungen, Seminare und Workshops

9.2.1 Publikationen

TAMÁS SIMON, FELIX J. BRIELER, MICHAEL FRÖBA

Hierarchical 3D-ordered macro-/mesoporous organosilicas with inverse opal morphology synthesized by a combination of nanocasting and pseudomorphic transformation

J. Mater. Chem. C **2017**, 5, 5263-5268.

DOI: 10.1039/c7tc01394a

9.2.2 Posterbeiträge

TAMÁS SIMON, JÜRGEN MORELL, KATRIN BOKELMANN, REIMAR MÜNNEKHOFF, SVEN-JARE LOHMEIER, PETER BEHRENS, MICHAEL FRÖBA

Synthesis of Mesoporous Materials with Trialkoxysilyl-substituted Organic Precursors

24. Deutsche Zeolith-Tagung **2012**, Magdeburg

TAMÁS SIMON, MICHAEL FRÖBA

Development of synthesis strategies for hollow microspheres based on organic-inorganic hybrid materials

25. Deutsche Zeolith-Tagung **2013**, Hamburg

TAMÁS SIMON, MICHAEL FRÖBA

*Hollow Capsules Based on Periodic Mesoporous Organosilica
– Soft Templating: a New Synthesis Strategy –*

26. Deutsche Zeolith-Tagung **2014**, Paderborn

TAMÁS SIMON, FELIX J. BRIELER, MICHAEL FRÖBA

Synthesis Strategy for Sponge Spheres Showing a Unique Property Profile

27. Deutsche Zeolith-Tagung **2015**, Oldenburg

TAMÁS SIMON, FELIX J. BRIELER, MICHAEL FRÖBA

Periodic Mesoporous Organosilica with Different Macroscopic Morphologies

International Mesostructured Materials Symposium (IMMS) **2015**, Brisbane, Australien

MALINA BILO, TAMÁS SIMON, MATEUSZ ROGACZEWSKI, FELIX J. BRIELER, MICHAEL FRÖBA

Challenges of determining the porosity in different classes of materials– micro-/meso-/macroporosity in organosilica and carbons

Workshop: Methods of Porosimetry and Applications **2015**, HZDR Dresden-Rossendorf

MALINA BILO, TAMÁS SIMON, FELIX J. BRIELER, MICHAEL FRÖBA

Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) for Separation Applications

1. Hamburg Membrane-Workshop: Materials, Functionalities, Applications **2015**, Hamburg

TAMÁS SIMON, FELIX J. BRIELER, MICHAEL FRÖBA

Morphological Diversity of Periodic Mesoporous Organosilica Based Materials with Different Organic Bridges

28. Deutsche Zeolith-Tagung **2016**, Gießen

9.3 Lebenslauf



Tamás Simon

Willerstwiete 7, 22415 Hamburg

0049 (0)175 5909736

tamas.simon@gmx.de

Persönliche Daten

- Geboren am 2. September 1981 in Leipzig
- Familienstand: ledig
- Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1988-1998 Grundschule, Orientierungsstufe, Realschule, Abschluss an der Realschule Burgdorf: Erweiterter Sekundarabschluss I

2004-2005 Fachoberschule Technik in Burgdorf/Lehrte Abschluss: Fachhochschulreife

Berufsausbildung

1998-2001 Ausbildung zum Chemielaboranten an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Hochschulstudium

2005-2009 Studium der Chemie- und Umwelttechnik mit Schwerpunkt Chemietechnik an der Fachhochschule Oldenburg/Ostfriesland/Wilhelms-haven, Standort Emden; Abschlussarbeit am Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, Thema der Arbeit: Herstellung syntak-tischer Schäume als Sandwichmaterial für Leiterplatten; Abschluss: *Bachelor of Science*

2009-2012 Studium der Materialchemie und Nanochemie an der Leibniz Universität Hannover; Abschlussarbeit am Institut für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Behrens, Thema der Arbeit: Syn-thesen von mesoporösen Materialien aus trialkoxysilylsubstituierten orga-nischen Vorläuferverbindungen; Abschluss: *Master of Science*

2012-heute Promotion im Bereich Chemie an der Universität Hamburg am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba, Thema der Arbeit: Periodisch mesoporöse Organo-silica – Mit speziellen Morphologien –; Angestrebter Abschluss: *Doctor rerum naturalium*

Berufliche Tätigkeit

2001-2003 Technischer Angestellter an der Bundesanstalt für Geowissen-schaften und Rohstoffe im Referat B 4.15 Geochemie Gesteine und Erze, Aufgabenbereich: Nasschemische, analytische Laborarbeiten, wie Probenauf-schlüsse und Probenextraktionen und unter Anleitung instrumentellanaly-tische Arbeiten (ICP-OES, AAS)

2003-2004 Wehersatzdienst am Nordstadtkrankenhaus Hannover im La-borbetrieb des pathologischen Institutes

2004-2004 Weiterführung des Arbeitsverhältnisses mit der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe im Referat B 4.15 Geochemie Gesteine und Erze

2009-2009 Weiterführung des Arbeitsverhältnisses mit dem Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik in der Abteilung Spezialwerkstoffe als Wissenschaftlichehilfskraft

2012-2018 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Fröba

Weitere Qualifikationen

- Verantwortlicher für die Betreuung der Gas-Physisorption im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Fröba
- Fachliche Betreuung von Studenten im Bachelorstudiengang an der Fachhochschule Oldenburg/Ostfriesland/Wilhelmshaven und an der Leibniz Universität Hannover sowie im Bachelor- und Masterstudiengang an der Universität Hamburg