



## **Synthese und Modifizierung mesoporöser und makroporöser Materialien**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von Herrn Andreas Georg Thomé

geboren am 01.09.1990 in Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wilhelm Schwieger

Tag der Disputation: 20.07.2018

## **I Vorwort**

Diese Dissertationsschrift ist aus Arbeiten vom November des Jahres 2014 bis zum Frühjahr 2018 am Institut für Chemie der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg in der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 unter der Leitung von Herrn Prof Dr. Dr. h.c. Frank Rößner entstanden.

Meine tiefe Dankbarkeit möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Rößner für die Betreuung dieser Promotion ausdrücken. Nicht nur stellte er mir Geräte, finanzielle und instrumentelle Mittel für eine erfolgreiche Durchführung des Promotionsvorhabens, sondern hatte stets ein offenes Ohr für Fragen, Probleme und neue Ideen. Darüber hinaus war er mir für viele Jahre wissenschaftliche Führung, schlug mir dieses spannende Promotionsthema vor und bearbeitete gemeinsam mit mir unterschiedlichste herausfordernde Projekte.

Mein herzlicher Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Wilhelm Schwieger für den lehrreichen Zeolithworkshop, den ich besuchen durfte, viele wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen sowie der Übernahme des Zweitgutachtens dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Jatuporn Wittayakun danke ich herzlich für die zweifache Einladung in seine Arbeitsgruppe an der Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, die Gastfreundschaft und die Bereitstellung vielfältiger Mittel und Analysegeräte. Ich danke zudem seiner gesamten Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. Nattawut Osakoo, denen ich es verdanke, dass meine Forschungsaufenthalte derart erfolgreich und angenehm verliefen.

Auch Herrn Prof. Dr. Sergey Ivanowitsch Karpov und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Möglichkeit eines Forschungsaufenthaltes an der Staatlichen Universität Woronesch, Russland, die Gastfreundschaft und die Ermöglichung von Synthesen und Charakterisierungen.

Dem EU-Projekt ECONANOSORB, dem DAAD und dem deutschen und thailändischen Bildungsministerium danke ich für die Ermöglichung von Forschungsaufenthalten in Russland und Thailand.

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Martens und seiner Arbeitsgruppe bedanke ich mich herzlich für den wissenschaftlichen Austausch und die Zurverfügungstellung von Laborressourcen.

Einen besonderen Dank möchte ich Jonas Knake und Fenja Martins aussprechen, die ich während ihrer Ausbildungszeit betreute und die mich bei Laborarbeiten stark entlastet haben.

Herrn Prof. Dr. Brehm danke ich herzlich für diverse wissenschaftliche Diskussionen und die Ausstellung mehrerer befürwortender Gutachten.

Bei der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 der Universität Oldenburg, besonders bei Herrn Stefan Petrasz, Frau Madita Einemann, Herrn Frank Schröter, Herrn Sebastian Niggemeyer und Herrn Dr. Sebastian Decker bedanke ich mich für das exzellente, freundschaftliche und produktive Arbeitsklima, den wissenschaftlichen Austausch, die Unterstützung bei Problemen und die Durchführung von Messungen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie und meiner Freundin, Dorothee Bahl, für ihre permanente Unterstützung Liebe und Geborgenheit.

## II Inhaltsverzeichnis

I Vorwort .....	I
II Inhaltsverzeichnis .....	1
III Abbildungsverzeichnis .....	3
1 Einleitung .....	9
2 Theorie und Literaturübersicht .....	11
2.1 Porosität .....	11
2.2 Geordnete mesoporöse Materialien .....	12
2.3 Synthese geordneter mesoporöser Silica .....	13
2.4 Modifikation von Silicaoberflächen .....	18
2.4.1 Postsynthetische Modifikation .....	19
2.4.2 Modifikation durch co-Kondensation .....	21
2.4.3 Weitere Modifikationen .....	21
2.5 Charakterisierung mesoporöser Systeme .....	22
2.5.1 Sorptionsmessungen .....	22
2.5.2 Weitere Charakterisierungsmethoden .....	30
2.6 Heterogene Basenkatalyse .....	33
2.7 Aufreinigung von Stoffgemischen durch Adsorption .....	35
2.8 Hierarchische poröse Systeme .....	36
2.9 Verwendung geordneter mesoporöser Materialien .....	36
3 Experimenteller Teil .....	39
3.1 Synthese geordneter mesoporöser Silica .....	39
3.1.1 Synthese von MCM-41 .....	39
3.1.2 Synthese von SBA-15 .....	40
3.1.3 Synthese von makro-mesoporösen Materialien .....	41
3.2 Templatentfernung und Modifikation .....	41
3.2.1 Templatentfernung durch Calcinieren .....	41
3.2.2 Templatentfernung durch Extraktion .....	42
3.2.3 co-Kondensation .....	42
3.2.4 Grafting .....	42
3.2.5. Nomenklatur der verwendeten Materialien .....	43

3.3 Charakterisierung der geordneten mesoporösen Silica.....	45
3.3.1 Charakterisierung durch Tieftemperaturstickstoffadsorption .....	45
3.3.2 Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie .....	45
3.3.3 Charakterisierung durch elektronenmikroskopische Methoden.....	45
3.3.4 Charakterisierung durch Kernspinresonanzspektroskopie .....	45
3.3.5 Charakterisierung durch thermogravimetrische Analyse .....	46
3.3.6 Charakterisierung durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	46
3.3.7 Charakterisierung durch CHN-Analyse .....	46
3.3.8 Charakterisierung durch Quecksilberporosimetrie.....	46
3.4 Aldol-Kondensation von <i>n</i> -Butanal .....	47
3.5 Adsorption von Methylenblau .....	48
3.6 Auswertungen .....	48
4 Ergebnisse und Diskussion.....	52
4.1 Vergleich unterschiedlicher Syntheserouten.....	52
4.1.1 MCM-41-Syntheserouten.....	52
4.1.2 SBA-15 Syntheserouten .....	56
4.2 Charakterisierung mit flüssig-NMR als neue Methode .....	59
4.3 Diverse Extraktionsrouten .....	73
4.3.1 Extraktionen von MCM-41 .....	73
4.3.2 Extraktionen von SBA-15 .....	75
4.4 Makro-mesoporöse geordnete Silica .....	76
4.5 Charakterisierung der porösen Materialien.....	87
4.6 Umsetzung von Butanal.....	99
5 Zusammenfassung .....	109
6 Conclusion.....	111
7 Literaturverzeichnis .....	113
8 Anhang .....	133

### III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Oberflächenvergrößerung durch kleinere Partikel (links) oder durch Poren (rechts).....	9
Abbildung 2 Querschnitt durch einen porösen Festkörper.....	11
Abbildung 3 Schematische Darstellung der Porenstruktur von MCM-41 (links), MCM-50 (Mitte) und MCM-48 (rechts) .....	13
Abbildung 4 Bildungsmechanismus von OMS, adaptiert von Kresge [30] .....	14
Abbildung 5 Bildungsmechanismus von OMS, adaptiert von Chen [33] .....	14
Abbildung 6 Porenoberfläche mit Darstellung unterschiedlicher Silanolgruppen, gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen und fette Linien Bindungen zu Sauerstoff dar .....	18
Abbildung 7 Schematische Darstellung der Reaktion verschiedener Organosilicium-Modifikatoren mit einer Silicaoberfläche (grau); X steht für eine Abgangsgruppe und R-R“ für kovalent gebundene Reste.....	19
Abbildung 8 Isothermentypen nach IUPAC.....	23
Abbildung 9 Hysteresentypen adaptiert aus [3] .....	24
Abbildung 10 Porenfüllung bei steigendem Druck von P1 zu P3 und Porenleerung mit sinkendem Druck von P3 zu P1; erste Adsorbatschicht in rot, zweite in türkis und Kondensatphase in blau; Zuordnung der Drücke P1–3 ist rechts auf der Isotherme durch rote Punkte verdeutlicht .....	25
Abbildung 11 Grundlage der Kelvingleichung, adaptiert aus [151] und anschließend erweitert .....	27
Abbildung 12 Schematische Darstellung einer Pore mit zweilagiger Adsorbatschicht (rot und türkis) und Kondensatphase mit Meniskus (hellblau); in der Aufsicht auf die Pore rechts sind der Porenradius $r_p$ , der Porenradius abzüglich der Monolagendicke $r_n$ , der Porenradius abzüglich der Doppellagendicke $r_{n-1}$ , der Mittelwert $r_c$ zwischen $r_n$ und $r_{n-1}$ und die Schichtdicke $t$ eingezeichnet.....	28
Abbildung 13 Allgemeine Reaktionsgleichung von $n$ -Butanal zu 2-Ethylhex-2-enal; [B] steht für die Beteiligung eines basischen Katalysators .....	34
Abbildung 14 Bekannte Nebenprodukte der Aldol-Reaktion von $n$ -Butanal; neu geknüpfte Bindungen in rot, Fragmente, die jeweils einem Äquivalent $n$ -Butanal entsprechen, in schwarz, blau, grün und türkis dargestellt; chirale Kohlenstoffatome sind mit * markiert .....	34
Abbildung 15 Verwendete Modifikatoren.....	43
Abbildung 16 Rüttler mit vier temperierbaren Reihen, für jeweils 6 Proben .....	47
Abbildung 17 $N_2$ -Sorptionisothermen von jeweils bei $T = 550\text{ °C}$ calciniertem MCM-41 basisch (schwarz), MCM-41 neutral (rot) und MCM-41 sauer (blau); gefüllte Symbole Adsorption; leere Symbole Desorption .....	52
Abbildung 18 XRD von jeweils bei $T = 550\text{ °C}$ calciniertem MCM-41 basisch (schwarz), MCM-41 neutral (rot) und MCM-41 sauer (blau) .....	53
Abbildung 19 XRD des templathaltigen MCM-41 basisch.....	54
Abbildung 20 TEM des calcinierten MCM-41 basisch. Blick entlang der Poren (A) und orthogonal zu den Poren (B) .....	55

Abbildung 21 N <sub>2</sub> -Sorptionisothermen von calciniertem SBA-15 lang (schwarz) und calciniertem SBA-15 kurz (rot); gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption .....	56
Abbildung 22 XRD von calciniertem SBA-15 lang (schwarz) und calciniertem SBA-15 kurz (rot) .....	57
Abbildung 23 XRD des templathaltigen SBA-15 lang .....	58
Abbildung 24 TEM des calcinierten SBA-15 lang. Blick entlang der Poren (A) und orthogonal zu den Poren (B) .....	58
Abbildung 25 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektrum von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt .....	60
Abbildung 26 Reaktion einer hypothetischen Q <sup>2</sup> -Silicaspezies mit deuterierter Natronlauge .....	60
Abbildung 27 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektrum von 83 mg calciniertem, getrocknetem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt .....	61
Abbildung 28 Reaktion einer hypothetischen T <sup>1</sup> -Silicaspezies mit deuterierter Natronlauge .....	62
Abbildung 29 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektrum von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt .....	62
Abbildung 30 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektrum von zwei Proben aus jeweils 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O; Integrale sind in blau, rechts neben den zugehörigen Peaks, eingefügt .....	63
Abbildung 31 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektrum von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O, frisch gelöst (schwarz) und dieselbe Probe nach 6 Monaten gemessen (rot); Integrale sind in blau, rechts neben den zugehörigen Peaks eingefügt .....	64
Abbildung 32 Vergleich der <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren von vier Proben aus jeweils 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 5 wt%, 7.5 wt%, 10 wt% und 20 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O; Signale der gleichen Protonen in unterschiedlichen Spektren sind mit Linien und Sternen als Markierung versehen .....	65
Abbildung 33 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektrum von 10 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O; zur besseren Sichtbarkeit der Signale ist der intensive HOD-Peak nicht abgebildet und die x-Achse wurde an zwei Stellen beschnitten .....	66
Abbildung 34 <sup>13</sup> C-flüssig-NMR-Spektrum von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	66

Abbildung 35	$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 $\mu\text{L}$ 10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; auf der linken Achse ist die chemische Verschiebung der $^{13}\text{C}$ und auf der rechten Achse die der $^1\text{H}$ aufgetragen .....	67
Abbildung 36	$^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 0.2 mmol APTES und 0.2 mmol NaOAc in 600 $\mu\text{L}$ 10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt .....	68
Abbildung 37	Vergleich von Festkörper-MAS-NMR (blau) und flüssig-NMR (schwarz) von APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41; bei den Festkörper-MAS-NMR-Messungen wurde ein 1.9 mm Zirkonoxid-Rotor mit der Probe gefüllt; bei den flüssig-NMR-Messungen wurden 100 mg der Probe und 0.2 mmol NaOAc in 600 $\mu\text{L}$ 10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ gelöst; A: $^{13}\text{C}$ -Spektrum; B: $^1\text{H}$ -Spektrum; Acetat-Standard ist nur in der flüssig-NMR-Probe enthalten und dessen Signale sind mit * markiert.....	69
Abbildung 38	$^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 86.7 mg getrocknetem, templathaltigem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 $\mu\text{L}$ 10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt .....	70
Abbildung 39	Vergleich von Festkörper-MAS-NMR (blau) und flüssig-NMR (schwarz) von templathaltigem MCM-41; bei den Festkörper-MAS-NMR-Messungen wurde ein 1.9 mm Zirkonoxid-Rotor mit der Probe gefüllt; bei den flüssig-NMR-Messungen wurden 86.7 mg der getrockneten Probe und 0.2 mmol NaOAc in 600 $\mu\text{L}$ 10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ gelöst; A: $^{13}\text{C}$ -Spektrum; B: $^1\text{H}$ -Spektrum; Acetat-Standard ist nur in der flüssig-NMR-Probe enthalten und dessen Signale mit * markiert.....	71
Abbildung 40	$^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 90.7 mg getrocknetem MCM-41 (modifiziert durch co-Kondensation mit APTES und anschließend mit $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH}$ extrahiert) und 0.2 mmol NaOAc in 600 $\mu\text{L}$ 10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt.....	72
Abbildung 41	HOD-Integral verschiedener Messungen, die mit derselben Standardlösung hergestellt wurden; rot: NaOD-haltige Standardlösung; schwarz: Silicaprobe gelöst in Standardlösung.....	72
Abbildung 42	$\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen von extrahiertem MCM-41 mit $\text{HCl}/\text{EtOH}$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH}$ , $\text{AcOH}/\text{EtOH}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$ , $\text{EtOH}$ und zum Vergleich calciniertem MCM-41 .....	74
Abbildung 43	$\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen von extrahiertem SBA-15 $\text{EtOH}$ 24 h, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH}$ , $\text{EtOH}$ 5 h, Aceton und zum Vergleich calciniertem SBA-15.....	76
Abbildung 44	$\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (A) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (B), gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption .....	78
Abbildung 45	XRD eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (rot); zur Übersichtlichkeit wurde das Diffraktogramm der makro-mesoporösen MCM-41 um 20000 Intensitätseinheiten nach oben verschoben.....	78

Abbildung 46 SEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten MCM-41 (A) und TEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten SBA-15 (B) .....	79
Abbildung 47 Differentielle und kumulative Porenvolumenzunahme eines calcinierten MCM-41 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (rot), gemessen mit Quecksilberporosimetrie .....	80
Abbildung 48 Differentielle und kumulative Porenvolumenzunahme eines calcinierten SBA-15 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (rot), gemessen mit Quecksilberporosimetrie .....	81
Abbildung 49 TGA-Kurven von MCM-41-Materialien links und SBA-15-Materialien rechts; rot: makro-mesoporöse Materialien, schwarz: mesoporöse; nicht calcinierte als durchgezogene Linie, calcinierte als gestrichelte Linie...	82
Abbildung 50 XPS-Übersichtsspektrum eines calcinierten MCM-41 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (rot).....	83
Abbildung 51 XPS-Übersichtsspektrum eines calcinierten SBA-15 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (rot) .....	83
Abbildung 52 Strukturformel von Methylenblau .....	84
Abbildung 53 6-Punkte-Kalibriergerade für wässrige MB-Lösung mit vier Wiederholungen pro Punkt; Messung der Absorption bei 660 nm.....	84
Abbildung 54 MB-Konzentration in Abhängigkeit der Kontaktzeit mit dem Adsorbens MCM-41 (schwarz) und makro-mesoporösem MCM-41 (rot); jeder Versuch wurde zweifach durchgeführt, je 100 mg calciniertes Adsorbens in 50 mL einer 20 mg/L MB-Lösung.....	85
Abbildung 55 N <sub>2</sub> -Sorptionisothermen des makro-mesoporösen MCM-41 vor (A) und nach der MB-Adsorption mit anschließendem Calcinieren (B), gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption .....	86
Abbildung 56 N <sub>2</sub> -Sorptionisothermen von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts); calcinierte Proben in schwarz und templathaltige Proben in rot; gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption .....	87
Abbildung 57 XPS der Si 2p-Region des X-0-M (unten) und des G-AP-M (oben), gemessenes Spektrum: schwarz, gefittete Si-O-Si-Signale: türkis, Si-O-H: grün, Si-C: blau und Differenz der gefitteten und der gemessenen Kurve: rot.....	89
Abbildung 58 TGA von C-AP-M, vier Bereiche des Massenverlusts sind eingezeichnet .....	90
Abbildung 59 Temperatur aufgelöstes DRIFT-Spektrum von P-0-M, Probe wurde während der Messung mit Luft durchströmt; adaptiert aus [254].....	95
Abbildung 60 Ausbeute an 2-Ethylhexenal (2EH) mit G-AP-M als Katalysator, Katalysatormenge: 100 mg (schwarz), 200 mg (rot), 200 mg (blau), 400 mg (grün), 2.1 mL Butanal (C <sub>0</sub> = 3.7 mol/L), 4.2 mL THF, T = 60 °C..	99
Abbildung 61 Enolat-Mechanismus der Aldol-Addition von <i>n</i> -Butanal.....	103
Abbildung 62 Basenkatalysierte Dehydratisierung von 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal zu 2-Ethylhex-2-enal.....	104
Abbildung 63 Reaktion von einem Amin mit <i>n</i> -Butanal zu einem Halbamin und weiter zu einem Enamin.....	104

Abbildung 64 Reaktion eines Enamins mit <i>n</i> -Butanal zu einem Iminiumion, das nach Protonierung und Hydrolyse entweder 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal oder 2-Ethylhex-2-enal bildet.....	105
Abbildung 65 Reaktion eines Halbaminals mit <i>n</i> -Butanal zu 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal .....	105
Abbildung 66 Reaktion eines primären Amins mit Butanal zu einem Imin und folgende Reaktion des Imins mit weiterem Butanal in Aldehyd- oder Enolform zu 2-Ethyl-hex-2-enal .....	106
Abbildung 67 Ausbeute an 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal (2E3HH) an den Katalysatoren G-MAP-M (schwarz) und G-MAP-S (rot), je 200 mg Katalysator, 2.1 mL Butanal ( $C_0 = 3.7 \text{ mol/L}$ ), 4.2 mL THF, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	107
Abbildung 68 Massenspektrum des GC-Peaks, der als Buttersäure identifiziert wurde .....	134
Abbildung 69 Massenspektrum eines GC-Peaks, der als 2-Ethylhex-2-enal identifiziert wurde, Verteilung des Stereoisomers ist vergleichbar.....	134
Abbildung 70 Massenspektrum des GC-Peaks, der als 2,6-di- <i>tert</i> -Butyl- <i>p</i> -kresol identifiziert wurde.....	135
Abbildung 71 Massenspektrum eines GC-Peaks, der als 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal identifiziert wurde; Verteilung des Stereoisomers ist vergleichbar .....	135
Abbildung 72 Zweite SEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten MCM-41 .....	137
Abbildung 73 Dritte SEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten MCM-41 .....	137
Abbildung 74 Zweite TEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten SBA-15, schwarzer Kasten eingefügt .....	138
Abbildung 75 Vergrößerung des Bereichs im schwarzen Kasten aus der vorangegangenen Abbildung .....	138
Abbildung 76 XRD von calciniertem und co-kondensierten MCM-41, Diffraktogramme vertikal versetzt.....	139
Abbildung 77 XRD von calciniertem und geafteten MCM-41, Diffraktogramme vertikal versetzt.....	139
Abbildung 78 XRD von calciniertem und co-kondensierten SBA-15, Diffraktogramme vertikal versetzt.....	140
Abbildung 79 XRD von calciniertem und geafteten SBA-15, Diffraktogramme vertikal versetzt.....	140
Abbildung 80 XRD von calciniertem und geafteten makro-mesoporösen MCM-41, Diffraktogramme vertikal versetzt.....	141
Abbildung 81 XRD von calciniertem und geafteten makro-mesoporösen SBA-15, Diffraktogramme vertikal versetzt.....	141
Abbildung 82 $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von calciniertem und co-kondensierten MCM-41 .....	142
Abbildung 83 $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von calciniertem und geafteten MCM-41...	142
Abbildung 84 $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von calciniertem und co-kondensierten SBA-15 .....	143
Abbildung 85 $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von calciniertem und geafteten SBA-15.....	143

Abbildung 86 N <sub>2</sub> -Sorptionisothermen von calciniertem und ge-grafteten makro-mesoporösen MCM-41 .....	144
Abbildung 87 N <sub>2</sub> -Sorptionisothermen von calciniertem und ge-grafteten makro-mesoporösen SBA-15 .....	144
Abbildung 88 N 1s Bereich der XPS ausgewählter Proben mit MCM-41-Struktur ....	145
Abbildung 89 N 1s Bereich der XPS ausgewählter Proben mit SBA-15-Struktur .....	145
Abbildung 90 TGA co-kondensierter MCM-41 .....	147
Abbildung 91 TGA ge-grafteter MCM-41 .....	147
Abbildung 92 TGA co-kondensierter SBA-15 .....	148
Abbildung 93 TGA ge-grafteter SBA-15 .....	148
Abbildung 94 TGA ge-grafteter makro-mesoporöser MCM-41 .....	149
Abbildung 95 TGA ge-grafteter makro-mesoporöser SBA-15 .....	149
Abbildung 96 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren der AP-modifizierten Proben, je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	150
Abbildung 97 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren der APDM-modifizierten Proben, je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	151
Abbildung 98 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren der PE-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	151
Abbildung 99 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren der AB-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	152
Abbildung 100 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren der DMAP-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	152
Abbildung 101 <sup>1</sup> H-flüssig-NMR-Spektren der MAP-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600 µL 10 wt% NaOAc/D <sub>2</sub> O .....	153

## 1 Einleitung

Diverse Prozesse finden an der Oberfläche von Festkörpern statt. So zum Beispiel die Adsorption, die eine Anreicherung fluider Teilchen an einer Oberfläche ist. Dieses allgegenwärtige Phänomen wird technisch verwendet, um Stoffe voneinander zu trennen. Darüber hinaus ist die Adsorption Grundvoraussetzung für die heterogene Katalyse, bei der Reaktionen an der Oberfläche des Katalysators stattfinden. Die meisten Festkörper verfügen nur über die sogenannte äußere Oberfläche, welche sehr geringe Ausmaße hat. Die beiden Strategien zur Vergrößerung der Oberfläche sind das Zerkleinern des Körpers oder das Einführen von Poren (Abbildung 1).

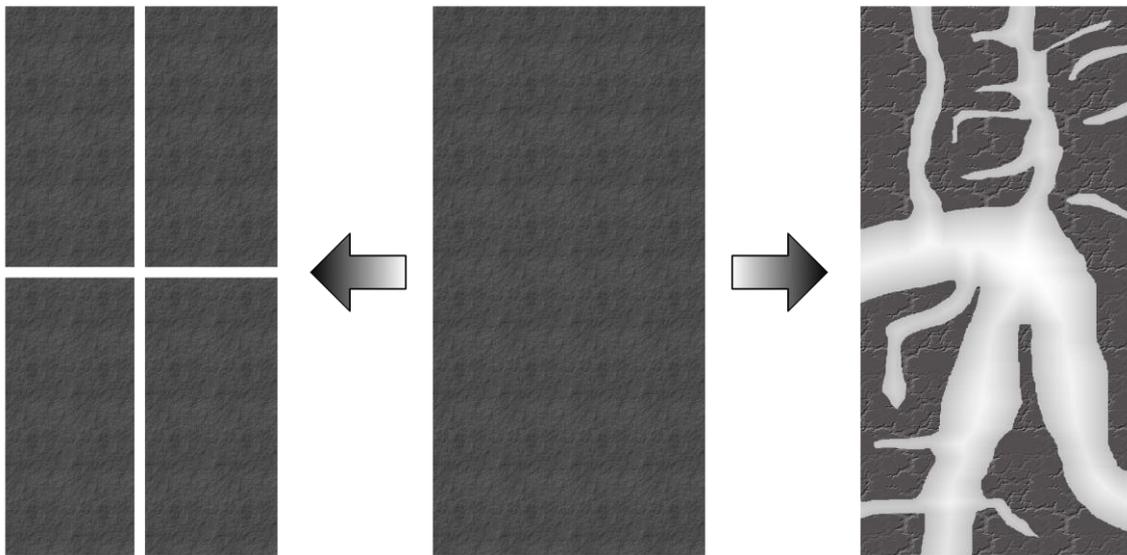


Abbildung 1 Oberflächenvergrößerung durch kleinere Partikel (links) oder durch Poren (rechts)

Für einige Verfahren ist eine gewisse Mindestgröße der Partikel notwendig, sodass nur poröse Materialien eingesetzt werden können, um entsprechend hohe Oberflächen bei ausreichender Partikelgröße zu erzielen. Der Durchmesser solcher Poren kann sehr stark variieren und hat einen großen Einfluss auf die Anwendbarkeit des porösen Stoffes. Sehr kleine Poren haben den Vorteil, dass im gesamten Porenvolumen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und der Porenwand bestehen, wohingegen sich ein Teilchen im Inneren einer sehr großen Pore möglicherweise wie im freien Fluid verhält und keinerlei Wechselwirkung mit der Porenwand erfährt. Darüber hinaus können in kleine Mikroporen entsprechend kleine Teilchen (geringer kinetischer Durchmesser) eindiffundieren, größere jedoch nicht, da sie nicht in die Pore gelangen können. Hierdurch kann eine Stofftrennung in Abhängigkeit vom kinetischen Durchmesser erfolgen. Bedingt durch diesen Sachverhalt können größere Moleküle, zu denen viele biologisch aktive Substanzen gehören, nur in entsprechend große Poren gelangen und folglich auch nur mit Materialien, die über große Poren verfügen, getrennt werden. Je kleiner der Porendurchmesser ist, umso stärker wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen in den Poren und durch diese hindurch verlangsamt.

Neben der Größe der Oberfläche des Adsorbens spielt auch dessen chemische Oberflächenbeschaffenheit eine entscheidende Rolle. Letztere führt dazu, dass an entsprechenden Oberflächen manche Stoffe bevorzugt und andere Stoffe kaum adsorbieren. Aufgrund dieser Tatsache werden Ionenaustauscherharze für die Trennung einiger Stoffgemische eingesetzt. In diesen Fällen wird ein Kompromiss eingegangen zwischen der einerseits geringen Oberfläche der nichtporösen Harze und der andererseits hohen Dichte funktioneller chemischer Gruppen, die sehr selektiv selbst verhältnismäßig ähnliche Stoffe unterschiedlich stark adsorbieren und damit zu deren Trennung führen.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit entsprechende organische Gruppen an Silica anzubinden und so die Vorteile dieser funktionellen Gruppen mit der hohen Oberfläche und der mechanischen und thermischen Stabilität der Silicamaterialien zu verbinden.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Herstellung von Silica mit verschiedenen Porensystemen und deren Modifikation mit organischen Gruppen, um neue Adsorbentien und Katalysatoren zu erhalten. Die Substanzen werden exemplarisch für ihren Einsatz als Katalysatoren in der Aldol-Reaktion eingesetzt. Darüber hinaus wird ein neues Charakterisierungsverfahren für diese und verwandte Materialien eingeführt, welches eine vielseitige Untersuchung bei geringem Aufwand ermöglicht.

## 2 Theorie und Literaturübersicht

### 2.1 Porosität

Feststoffe, deren kontinuierlicher Körper von Hohlräumen, Spalten, Kanälen oder Zwischenräumen unterbrochen ist, werden als porös bezeichnet. Dabei gilt es als eine Richtlinie, dass jede Einbuchtung, die tiefer als breit ist, als Pore anzusehen ist [1]. Einbuchtungen der Oberfläche, die weiter als tief sind, werden hingegen als Rauheit der Oberfläche betrachtet. Abbildung 2 stellt die unterschiedlichen Porentypen und Oberflächenrauheiten dar.

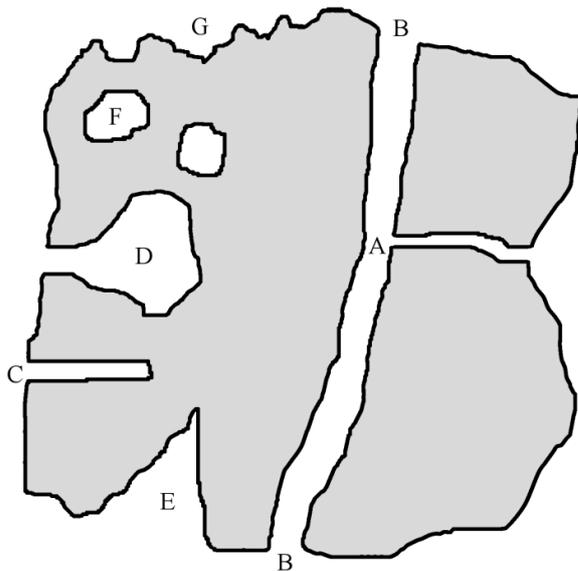


Abbildung 2 Querschnitt durch einen porösen Festkörper

Poren, die vom umgebenden Medium aus zugänglich sind (A – E) werden offene Poren genannt. Diese können weiterhin durchgängig (A, B) oder nur zu einer Seite geöffnet sein (C – E). Letztere werden Blindporen genannt. Poren, die keine Öffnung nach außen haben (F), heißen geschlossene Poren. Des Weiteren können Poren anhand ihrer Morphologie eingeteilt werden: B und C sind zylindrische Poren, D eine Tintenflaschenpore und E eine Trichterpore. Schlitzartige Poren können im Querschnitt aussehen wie A, C und E. G stellt keine Pore dar, sondern bezieht sich auf die Oberflächenrauheit.

Die IUPAC klassifiziert Poren weiterhin anhand ihres Durchmessers [2–3]. Poren, deren Durchmesser kleiner als 2 nm ist, sind demnach Mikroporen, Poren mit einem Durchmesser von 2–50 nm Mesoporen und Poren mit einem Durchmesser > 50 nm Makroporen. Diese Definition wird in den folgenden Kapiteln verwendet.

Da selbst in einem dicht gepackten Festkörper Abstände zwischen den einzelnen Atomen bestehen, bedarf es einer unteren Grenze, ab wann eine Lücke nicht mehr als Pore gezählt wird. Per IUPAC-Empfehlung [3] wird jeder Hohlraum als Pore bezeichnet, in dem mindestens eine Kugel mit einem Durchmesser von 0.25 nm Platz finden würde.

Als Messgröße ausgedrückt ist die Porosität der Anteil des Hohlraums einer Probe und wird über den Quotienten aus Hohlraumvolumen und Gesamtvolumen der Probe gebildet.

Porosität ist eine Stoffeigenschaft, die sowohl in der Natur (Knochen, Eierschalen, Bimsstein etc.) als auch in von Menschen geschaffenen Materialien (Kunststoffschäume, Aktivkohlen, Keramiken etc.) sehr häufig vorkommt. Dabei können die Poren willkürlich oder auch über weite Bereiche des Festkörpers geordnet vorliegen. Prominente Vertreter geordneter poröser Materialien sind Zeolithe, kristalline Alumosilicate, die innerhalb des Kristallgitters einzigartige Kanalstrukturen ausbilden. Von den über 200 verschiedenen beschriebenen Strukturen sind viele natürlichen Ursprungs. Manche synthetischen Vertreter finden intensive Anwendung im Bereich der Adsorption und Katalyse. Zeolithe sind mit wenigen Ausnahmen mikroporös.

## 2.2 Geordnete mesoporöse Materialien

Anfang der 1990er Jahre wurde von Forschern der Firma Mobil die Synthese einer neuen Gruppe geordneter mesoporöser Materialien publiziert [5], was zu einer intensiven wissenschaftlichen Bearbeitung entsprechender Materialien und weiterer mesoporöser Substanzen weltweit geführt hat. Ca. 25 Jahre später ist die entsprechende erste Publikation bereits über 17.000-mal (Stand Frühjahr 2018) in der Fachliteratur zitiert worden, mit weiterhin steigender Tendenz. Neben dieser M41S genannten Gruppe, zu der alle MCM (*Mobile Composition of Matter*) Materialien gehören, wurden in den folgenden Jahren weitere abgewandelte Synthesewege gefunden. So beschrieben bereits 1993 Inagaki et al. [6] die Synthese eines geordneten porösen Materials durch die Zugabe von Alkyltrimethylammoniumsalzen in Lösung zu Kanemit. Dabei verformen sich die Silicatschichten des Schichtsilicats Kanemit und umschließen die Alkyltrimethylammoniumsalzmizellen, was zu der Benennung FSM (*Folded Sheets Material*) führte. Diese Arbeit basierte teilweise auf älteren Ergebnissen, die bereits 1990 publiziert wurden [7–8]. 1994 wurde von Tanev et al. eine Synthese mit einem primären Amin anstelle des von den Mobil-Wissenschaftlern verwendeten Ammonium-Templats veröffentlicht [9]. Das entstandene geordnete mesoporöse Material wurde HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*) genannt. Bagshaw et al. publizierten 1995 die Synthese eines mesoporösen Silicas, genannt MSU (*Michigan State University*), das mittels eines nichtionischen Alkyl-Polyethylenoxid-Templats synthetisiert wurde [10]. Im folgenden Jahr (1996) wurde von Ryoo et al. ein KIT (*Korean Institute of Technology*) genanntes Material hergestellt, welches analog zu MCM synthetisiert wird [11]. Im Unterschied zu MCM wird Ethylendiamintetraessigsäure dem Synthesegemisch beigegeben. 1998 wurde von Zhao et al. ein weiteres geordnetes mesoporöses Material namens SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) publiziert, welches Triblockcopolymeren, wie Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid als Template erfordert [12]. Dieselbe Arbeitsgruppe begann bereits 1994 mesoporöse Materialien, welche sie in saurem Reaktionsmedium herstellten, SBA zu nennen [13–15].

Die Porenstruktur von geordneten mesoporösen Silica (OMS – *Ordered Mesoporous Silica*) kann stark unterschiedlich sein. Aufgrund der nicht systematischen Nomenklatur der OMS gibt nicht der dreilettrige Name, sondern erst eine Kombination aus Name und nachgestelltem Zahlencode Aufschluss über die Struktur des Materials. Abbildung 3 stellt

exemplarisch für drei MCM benannte Materialien die Porenstrukturen dar: MCM-41 weist hexagonal angeordnete Poren auf, die sich in einer Dimension ausdehnen. MCM-50 besitzt Schlitzporen, die sich zwischen Silicaschichten in zwei Dimensionen erstrecken. Dieses Material ist nicht stabil und die Porenwände kollabieren, sofern das Templat entfernt wird. Die Poren des MCM-48 hingegen sind kubisch angeordnet und erstrecken sich entlang aller drei Raumdimensionen. Letzterer besitzt in seiner Elementarzelle zwei nicht miteinander verknüpfte chirale Porensysteme (In Abbildung 3 zur Übersichtlichkeit zweifarbig dargestellt).

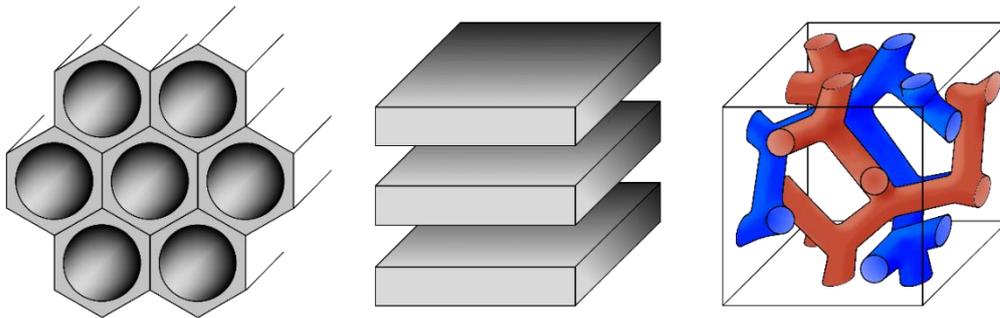


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Porenstruktur von MCM-41 (links), MCM-50 (Mitte) und MCM-48 (rechts)

Neben rein silicatischen geordneten mesoporösen Materialien wurden seit Beginn der ersten Synthesen auch Gemische von Silica mit z. B. Alumina, Zirkonia und Titania oder reine mesoporöse Materialien letzterer Oxide hergestellt. Darüber hinaus wurde OMS als Templat zur Synthese von geordnetem Kohlenstoff (CMK-1) eingesetzt [16]. Dazu werden die Poren eines OMS mit Kohlenhydraten gefüllt, die anschließend karbonisiert werden. Durch Auflösen des OMS mit Natronlauge oder Flusssäure wird ein geordnetes Kohlenstoffreplikat der Poren erhalten.

Zahlreiche Reviews zur Synthese und zu möglichen Einsatzgebieten geordneter mesoporöser Materialien sind in der Literatur verfügbar [17–30].

### 2.3 Synthese geordneter mesoporöser Silica

Grundsätzlich lassen sich zwei unterschiedliche Synthesewege unterscheiden. Der Weg zur Synthese von FSM erfordert als Ausgangssubstanz das bereits geordnete Schichtsilicat Kanemit. In einem ersten Schritt werden die zwischen den Schichten interkalierten Natriumionen bei pH-Werten von 10–12,5 gegen Alkyltrimethylammoniumionen ausgetauscht. In einem weiteren Schritt, der auch bei niedrigeren pH-Werten stattfinden kann, bilden sich Mizellen zwischen den Silicatschichten. Die Silicatschichten beginnen, sich um die stäbchenförmigen Mizellen zu falten, wobei sie in Kontakt mit der jeweils darüber- und darunterliegenden Schicht kommen und mit dieser an den Kontaktstellen kondensieren. Temperaturen um 70 °C beschleunigen diesen Prozess, der in wässrigem Medium stattfindet. Die Länge des Alkylrestes hat Einfluss auf den Durchmesser des entstehenden Materials [31].

Der weitaus häufigere Syntheseweg für OMS kann von einer Vielzahl unterschiedlicher Silica-Precursoren, wie Tetraalkoxysilan, Wasserglas, *Fused Silica* oder kolloidalem

Silica, ausgehen. Zur Synthese wird das organische Templat, das zur Ausbildung von Mizellen fähig ist, in einem geeigneten Lösemittel (meist Wasser, Ethanol oder ein Gemisch beider) gelöst. Dabei bilden sich durch Wechselwirkung mit dem Lösemittel Mizellen aus. Die Zugabe eines Silica-Precursors zum Synthesegemisch führt zu dessen Hydrolyse und der Entstehung von Kieselsäurespezies. Aufgrund der höheren Hydrophilie dieser Kieselsäurespezies konzentrieren sie sich in dem wässrigen Bereich des Reaktionsgemisches und nicht im Inneren der verhältnismäßig hydrophoberen Mizellen. Die einsetzende Kondensation der Kieselsäurespezies führt zur Ausbildung eines amorphen Silicagerüsts um die Mizellen herum. Da der Prozess langsam verläuft, sind Temperaturen von 100 °C und darüber sowie lange Reaktionszeiten von über 24 h üblich.

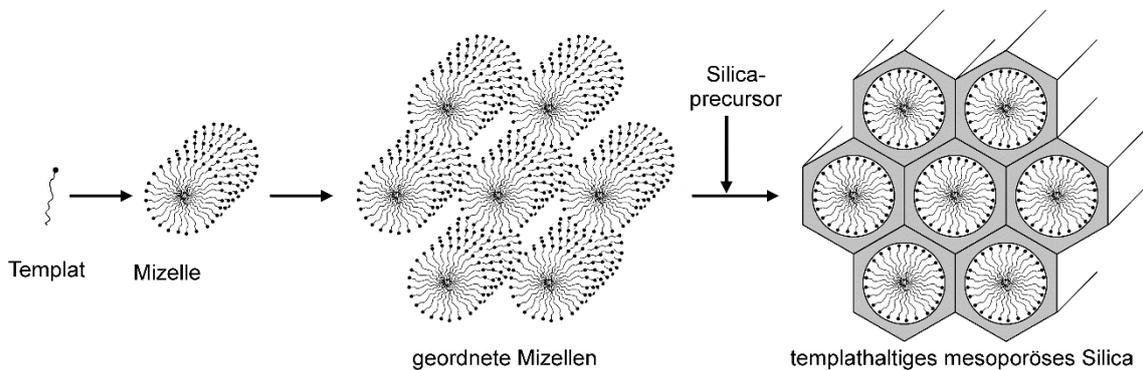


Abbildung 4 Bildungsmechanismus von OMS, adaptiert von Kresge [30]

Die Modelle zu den grundlegenden Bildungsmechanismen auf mikroskopischer Ebene sind seit den ersten Beschreibungen der Materialien häufig verändert und angepasst worden. Der 1992 von Kresge et al. [5] postulierte Mechanismus, in dem sich stäbchenförmige Mizellen selbstständig hexagonal anordnen und so eine Flüssigkristallphase ausbilden (Abbildung 4), in deren Zwischenräumen später Silica kondensiert, wurde bereits ein Jahr später von Chen et al. [32–33] als unwahrscheinlich dargestellt. In ausführlichen XRD und  $^{14}\text{N}$ -NMR Experimenten konnten sie zeigen, dass in wässrigen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) Lösungen einzelne stäbchenförmige Mizellen vorliegen, diese jedoch nicht dreidimensional geordnet sind. Erst die Kondensation des Silicaprecursors um die einzelnen Mizellen herum, führt dazu, dass diese silicaummantelten Mizellen sich einheitlich dreidimensional anordnen und eine Verbrückung zwischen den Silicaschichten der einzelnen Stäbchen stattfindet (Abbildung 5).

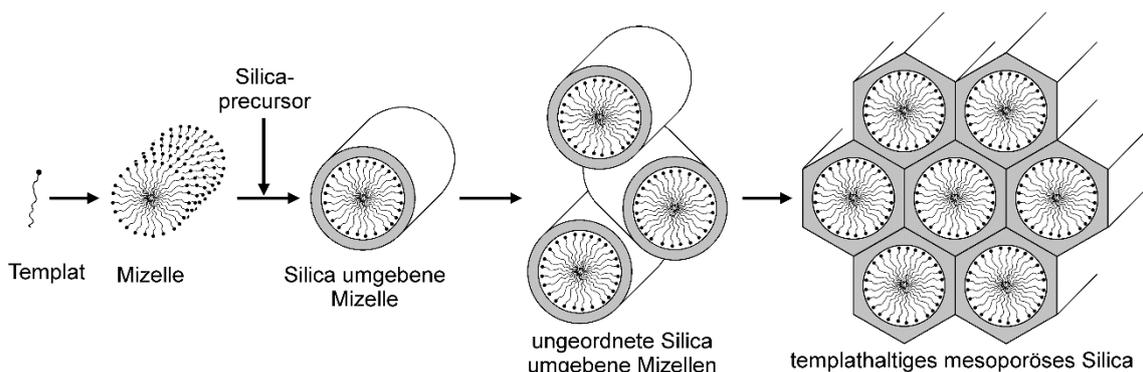


Abbildung 5 Bildungsmechanismus von OMS, adaptiert von Chen [33]

Im selben Jahr wurde von Chmelka et al. [34] ein sogenannter *Charge Matching* Mechanismus postuliert, der von derselben und anderen Arbeitsgruppen in den folgenden Jahren weiter untermauert wurde [13, 15, 35–38]. Diesem Mechanismus zufolge bilden sich im Reaktionsmedium Gebiete aus, in denen die kationischen *Headgroups* der Tenside mit anionischen Silicaspezies koordinieren. Die Hydrophobizität der organischen Reste der Tenside führt zur Ausbildung einer Mesophase aus vielen Tensidmolekülen und mehreren entsprechenden Silicaspezies. Durch den Ausgleich der negativen Ladung der Silicaspezies durch die positive Ladung der Tenside wird die Abstoßung der Silicaspezies untereinander verringert, sodass diese in der gebildeten Flüssigkristallphase in engem Kontakt miteinander stehen können. Der Mechanismus fußt darauf, dass bei den hohen pH-Werten, die herkömmlich zur OMS-Synthese verwendet werden, keine monomere Kieselsäure, sondern eine Vielzahl mehrfachgeladener Oligomere existiert, die bereits zehn Jahre vorher akribisch in diversen NMR- und XRD-Experimenten nachgewiesen wurden [39–50]. Erst die Ausbildung dieser Mesophase, in der die Ladung ausgeglichen ist, führt zu einer Präzipitation des Silicaoligomer-Tensid-Hybridmaterials. Durch anschließende langsame Kondensation der geladenen Silicaspezies entsteht ein starres Silicagerüst, dessen Zwischenräume mit Templat gefüllt sind. An den Grenzflächen zwischen Silica- und Templatphase bestehen weiterhin starke Wechselwirkungen zwischen den terminalen  $\text{SiO}^-$  und den positiv geladenen Kopfgruppen des Templats. Aufgrund dieser Beziehung wird der Mechanismus als  $\text{S}^+\text{I}^-$  Mechanismus bezeichnet, wobei  $\text{S}^+$  für das kationische Tensid (*Surfactant*) und  $\text{I}^-$  für die anorganische (*inorganic*) Komponente steht. Zeitgleich mit letzterer Bezeichnung wurden weitere Mechanismen postuliert und belegt [13], die als  $\text{S}^-\text{I}^+$ ,  $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$  und  $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$  bezeichnet wurden, wobei  $\text{X}^-$  für ein Halogenidion und  $\text{M}^+$  für ein intermediäres gelöstes Kation stehen (Tabelle 1).

Entsprechend des  $\text{S}^-\text{I}^+$  Mechanismus‘ koordiniert ein anionisches Tensid mit positiv geladenen Metalloxidprecursoren. So wurde eine Vielzahl an lamellaren Kompositmaterialien aus Oxiden von Übergangs- und P-Blockelementen mit Alkylsulfonaten, -sulfaten und -phosphaten hergestellt.

Der  $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$  Mechanismus stellt hingegen eine Abwandlung der klassischen MCM-Synthese dar, bei der mit sehr geringen (anstelle von sehr hohen) pH-Werten gearbeitet wird. Durch das stark saure Milieu liegen die Silicaspezies in protonierter Form vor. Dies führt zu einer mittelbaren Koordination der kationischen Tensidgruppe über ein anionisches Halogenidion zu einem kationischen Silicaprecursor.

Der  $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$  Mechanismus konnte mit Alkylcarbonsäuren und -phosphaten als Tenside, Zinkat- oder Aluminatspezies als anorganische Komponente und  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  Ionen im Basischen belegt werden. Als Produkt wurden lamellare Komposit-Mesophasen erhalten.

Mittels dieser Mechanismen konnte erklärt werden, dass geordnete Mesophasen auch in Lösungen unterhalb der kritischen Mizellkonzentration ( $\text{cmc}$  – *Critical Micell Concentration*) gebildet werden können [13]. Die  $\text{cmc}$  ist die niedrigste Konzentration eines Tensids in Lösung, bei der Mizellen gebildet werden. Eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration über die  $\text{cmc}$  hinaus verändert nicht die Menge an frei in Lösung befindlichen Tensidmolekülen, sondern führt zur Bildung von mehr beziehungsweise

größeren Mizellen. Sie ist abhängig von der Art des Tensids, dem Lösemittel, der Temperatur und von zusätzlich gelösten Substanzen [51–54].

Für die oben erwähnten mesoporösen Materialien HMS und MSU, die mit nichtionischen Tensiden synthetisiert werden, wurde von den Autoren ein angepasster  $S^0I^0$  Mechanismus vorgeschlagen [10, 55]. Dabei liegen in neutralem Medium sowohl Templat als auch der anorganische Precursor ungeladen vor und ordnen sich aufgrund von schwachen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, an. Für Synthesen von OMS mit nichtionischen Tensiden wurde der  $S^0I^0$  Mechanismus erweitert zu  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ , um Protonierung bei saurer Synthese zu beschreiben [56] und  $S^0M^+I^-$  um Ladungskompensation bei alkalischer Synthese zu beschreiben [57].

Ein weiterer, eher exotischer Mechanismus ist S–I, in dem das Tensid kovalent an den anorganischen Precursor gebunden ist. Mittels dieses Mechanismus‘ wurde 1996 geordnetes hexagonales Nioboxid aus einem Tetradecylamino(pentaethoxy)niob-Komplex, dessen Tetradecylrest als Templat fungierte [58], hergestellt. Diese Herangehensweise wurde erst 2005 auf Silicamaterialien übertragen [59] und findet aufgrund des höheren präparativen Aufwands wenig Einsatz. Mittlerweile gelten die Charge-Matching-Mechanismen als wissenschaftlich akzeptiert; sie werden in Tabelle 1 dargestellt. Der von Chen et al. [33] vorgeschlagene Mechanismus mag dennoch in gewissen Synthesen zutreffend sein und widerspricht diesen nicht.

Tabelle 1 Auflistung der Mechanismen, die zur Ausbildung von Mesophasen führen

Schematische Interaktion	Bedingungen	Name	Quelle
	Kationisches Templat Anionischer Precursor Basisches Medium	$S^+I^-$	[13]
	Anionisches Templat Kationischer Precursor Neutrales Medium	$S^-I^+$	[13]
	Kationisches Templat Kationischer Precursor Saures Medium	$S^+X^-I^+$	[13]
	Anionisches Templat Anionischer Precursor Basisches Medium	$S^-M^+I^-$	[13]
	Neutrales Templat Neutraler Precursor Neutrales Medium	$S^0I^0$	[10, 55]
	Neutrales Templat (protoniert) Kationischer Precursor Saures Medium	$(S^0H^+)(X^-I^+)$	[56]
	Neutrales Templat Anionischer Precursor Basisches Medium	$S^0M^+I^-$	[57]
	Templat kovalent gebunden an Precursor Neutrales Medium	S–I	[58]

Die oben beschriebenen Synthesewege führen zu geordneten mesostrukturierten Kompositmaterialien. Das bedeutet, dass die Materialien aus anorganischen Gerüsten bestehen, deren Zwischenräume mit dem organischen Templat gefüllt sind. Dementsprechend weisen diese Materialien eine vernachlässigbare Porosität auf. Einige der beschriebenen Materialien, insbesondere silicatische, behalten die dreidimensionale Mesostruktur bei, auch wenn das Templat entfernt wird. Diese Materialien werden nach dem Entfernen des Templats OMS genannt und weisen, wie oben beschrieben, hohe spezifische Oberflächen, hohe Porenvolumina und üblicherweise enge Porendurchmesser-Verteilungen (PSD – *Pore Size Distribution*) auf.

Zum Entfernen des Templats aus den Poren haben sich zwei Methoden etabliert: Das Calcinieren und die Extraktion. Die erste Methode wird bereits seit Langem bei templathaltigen Zeolithen eingesetzt, die in diesem Zusammenhang den hier beschriebenen mesoporösen Materialien sehr ähneln. Die OMS werden üblicherweise auf Temperaturen von über 450 °C aufgeheizt und mehrere Stunden bei diesen Temperaturen gehalten. Diverse Crack- und (in Gegenwart von Sauerstoff) Oxidationsprozesse überführen die Template in volatile Verbindungen, die die Poren verlassen. Vorteile des Calcinierens sind der geringe präparative Aufwand, die vollständige Entfernung des Templats und ein stärker kondensiertes Silicagerüst. Andererseits ist das Calcinieren fast immer mit einer Verkleinerung des Porendurchmessers verbunden, und eine erneute Nutzung des Templats ist ausgeschlossen.

Bei der Extraktion wird das templathaltige OMS in einem für das Tensid geeigneten Lösemittel bei erhöhter Temperatur für eine gewisse Zeit gerührt. Durch Filtration oder Zentrifugieren kann dann das OMS von der Templatlösung getrennt werden. Diese Extraktionen können auch mehrfach hintereinander oder in einem Soxhlet-Aufbau durchgeführt werden. Vorteile der Extraktion sind zum einen die mögliche Wiederverwendbarkeit des Templats [59] und zum anderen die niedrige thermische Belastung, sodass auch thermisch instabile Eigenschaften des Gerüsts erhalten bleiben können. Nachteilig ist, dass gegebenenfalls Templat in den Poren verbleibt. So gelingt, abhängig vom Synthesemechanismus, z. B. durch die starken Wechselwirkungen zwischen Templat und Silica beim S<sup>+</sup>I Mechanismus, häufig selbst nach mehreren Extraktionszyklen, keine vollständige Entfernung des Templats.

Weniger häufig werden Template durch Behandlung mit Ozon, Plasma oder durch Extraktion mit einem überkritischen Lösemittel [61] entfernt.

Der Durchmesser der Poren von OMS ist naheliegender Weise maßgeblich vom eingesetzten Templat, auch strukturdirigierendes Agens (SDA) genannt, abhängig [62]. Zusätzlich können gewisse Additive den Porendurchmesser eines OMS vergrößern. Diese sogenannten *Pore Swelling Agents* sind hydrophobe organische Verbindungen (wie 1,3,5-Trimethylbenzol [13, 38, 63–64], Ethylbenzol [35] oder Alkane [64–65]), die zum Reaktionsgemisch beigegeben werden. Im Verlauf der Mesophasenbildung liegen sie fast ausschließlich im inneren (hydrophoben) Teil der Mizellen vor und sorgen so für eine Volumenzunahme der Mizelle. Damit verbunden sind größere Poren im finalen OMS.

Darüber hinaus kann durch *Aging* oder eine hydrothermale Behandlung der Porendurchmesser vergrößert werden. Aging bedeutet, dass das Synthesegemisch über einen längeren Zeitraum bei hohen Temperaturen gehalten wird [66–67]. Bei der hydrothermalen Behandlung wird das frisch synthetisierte Kompositmaterial von der Reaktionslösung getrennt, in Wasser dispergiert und für mehrere Tage auf 100 °C oder darüber erhitzt [68–70]. Diese zeitaufwändigen Verfahren erhöhen neben dem Porendurchmesser auch die Regelmäßigkeit und den Kondensationsgrad des Silicagerüsts und können sogar eine Phasenumwandlung bewirken [71].

## 2.4 Modifikation von Silicaoberflächen

Die Oberfläche amorpher Silicas weist eine hohe Zahl an OH-Gruppen auf. Möglich sind  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $-\text{Si}(\text{OH})_2$  und  $-\text{SiOH}$ -Gruppen, von denen erstere selten sind. Diese SiOH-Gruppen werden, angelehnt an entsprechende Alkohole, Silanole genannt. Es kann zwischen isolierten, terminalen, verbrückten und geminalen Silanolgruppen unterschieden werden [72] (s. Abbildung 6). Die Silicaspezies werden ihrerseits in  $\text{Q}^4$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ),  $\text{Q}^3$  ( $\text{SiOH}(\text{OSi})_3$ ),  $\text{Q}^2$  ( $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$ ),  $\text{Q}^1$  ( $\text{Si}(\text{OH})_3\text{OSi}$ ),  $\text{T}^3$  ( $\text{Si}(\text{CR}_3)(\text{OSi})_3$ )  $\text{T}^2$  ( $\text{SiOH}(\text{CR}_3)(\text{OSi})_2$ ) etc. eingeteilt [39]

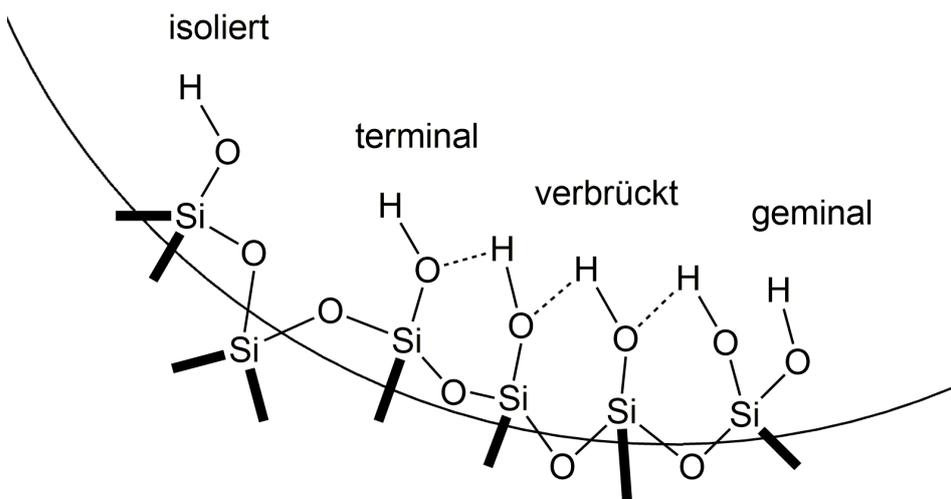


Abbildung 6 Porenoberfläche mit Darstellung unterschiedlicher Silanolgruppen, gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen und fette Linien Bindungen zu Sauerstoff dar

Trotz des Namens sei darauf verwiesen, dass sich die vorliegenden Verbindungen besser als Polykieselsäuren beschreiben lassen, deren OH-Gruppen jeweils einer Säuregruppe entsprechen [73]. Die Bezeichnung Silanol wird nichtsdestotrotz im Folgenden für SiOH-Gruppen verwendet. Durch die Silanolgruppen an der Oberfläche verhalten sich reine Silica- oder Alumosilica-OMS sauer. Diese sauren Materialeigenschaften eröffnen bereits weite Einsatzgebiete (s. Kapitel 2.9), schöpfen aber bei Weitem nicht das gesamte Potential der OMS aus. Im Folgenden werden Wege dargelegt, die die chemischen Eigenschaften der Silicaoberfläche, insbesondere von OMS, erweitern [19].

### 2.4.1 Postsynthetische Modifikation

Bei der postsynthetischen Modifikation, auch *Grafting* genannt, werden die an der Oberfläche befindlichen und zugänglichen Silanolgruppen mit geeigneten Substanzen zur Reaktion gebracht, sodass sich kovalente Bindungen bilden. Aufgrund des hohen Bestrebens von Silanolen zur Ausbildung stabiler Si-O-Si-Bindungen werden häufig entsprechende Organosilicium-Verbindungen eingesetzt. Diese können über eine bis drei Abgangsgruppen X verfügen, die mit freien Silanolgruppen kondensieren können. Häufige Vertreter von Abgangsgruppen X sind Halogenid- oder Alkoxygruppen am Siliciumatom, welches einen oder mehrere gewünschte organische Reste R trägt. Dies wird in Abbildung 7 dargestellt.

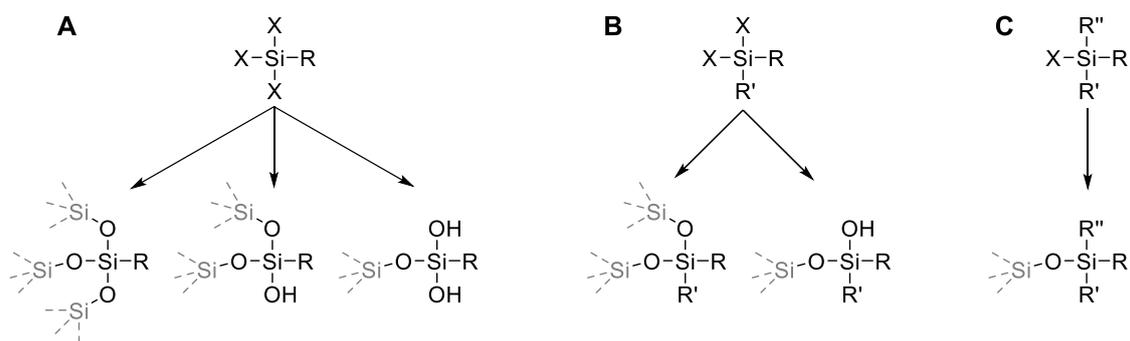


Abbildung 7 Schematische Darstellung der Reaktion verschiedener Organosilicium-Modifikatoren mit einer Silicaoberfläche (grau); X steht für eine Abgangsgruppe und R-R'' für kovalent gebundene Reste

Abhängig von der Anzahl an Abgangsgruppen des Modifikators und den verfügbaren Silanolgruppen der Oberfläche können unterschiedlich viele Si-O-Si-Bindungen zur Oberfläche ausgebildet werden (Abbildung 7A). Dies ist besonders bei drei Abgangsgruppen nicht zu vernachlässigen, da der Modifikator leicht mit weiteren Modifikatormolekülen kondensieren und auf diese Weise auf der Silicaoberfläche polymerisieren [74] oder Cluster bilden kann [75]. Häufig verwendete Modifikatoren tragen als organischen Rest R eine 3-Aminopropylgruppe, Octyl- oder Octadecylgruppe oder schlichtweg eine bis drei Methylgruppen. Aminopropyl-, Octyl- und Octadecylgruppen sind häufig in der HPLC als stationäre Phasen zu finden. Methylgruppen werden im Allgemeinen verwendet, um die Oberfläche zu hydrophobisieren. Neben den erwähnten Abgangsgruppen können auch hochreaktive Gruppen wie bei metallorganischen Siliciumverbindungen eingesetzt werden [76–79].

Die Wahl des Lösungsmittels, in dem die Modifikation durchgeführt wird, hat einen starken Einfluss auf das resultierende Material. Sharma et al. untersuchten ausführlich eine Vielzahl unterschiedlicher Lösemittel, die sie in polar und protisch (*i*-Propanol, Ethanol, Methanol), dipolar und aprotisch (THF, Aceton, DMF, DMSO, Acetonitril) und apolar (Toluol, Essigsäureethylester, Chloroform) einteilten [80]. Sie fanden, dass eine hohe Polarität des Lösemittels auch zu einer starken Solvataion der untersuchten Modifikatoren führte. Die Solvathülle zum einen und die Senkung der Nukleophilie des Modifikators durch polare Lösemittel führten zu geringeren Modifikationsgraden als bei Verwendung apolarer Lösemittel. Bei weiteren vergleichenden Untersuchungen zwischen trockenem Ethanol und trockenem Toluol als Lösemittel zum Grafting mit

3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) konnten sie erneut bestätigen, dass Toluol zu einem stärker kondensierten Material mit weniger Silanolgruppen und einer höheren Beladung, als das in Ethanol modifizierte Material führte. Darüber hinaus konnten sie nach dem Grafting in Ethanol Ethoxygruppen im entstandenen Material nachweisen, die durch Veresterung von Silanolgruppen mit Ethanol entstanden sind [81]. Dieses Reaktionsverhalten ist bereits früher für Silicapulver mit Ethanol [82] und mit anderen Alkoholen [83–84] beschrieben und ein katalysierender Effekt durch Aminopropylgruppen (Aminopropan) auf diese Veresterung postuliert worden [85]. Zudem konnten entsprechende Ethoxygruppen auch bei Materialien nachgewiesen werden, die in Toluol modifiziert wurden [86]. Sutra et al. führten ähnliche Experimente durch und zeigten mögliche Mechanismen auf, die in Gegenwart oder in Absenz von Wasser zu Ethoxygruppen führen können [87]. In ausführlichen NMR-Untersuchungen von Kieselgel, modifiziert mit APTES in trockenem Toluol, wurde gezeigt, dass die Ethoxygruppen ausschließlich von nicht reagierten Abgangsgruppen und nicht von Ethanol stammen, das bei der Reaktion gebildet wird. Weiterhin wurden sieben Oberflächenspezies dargestellt, die die Möglichkeiten der Interaktionen zwischen der Aminogruppe und den Silanolgruppen veranschaulichen [88].

Zum Vergleich der Lösemittel Toluol, Methanol und Wasser mit stark unterschiedlicher Polarität konnte in den letzten Jahren bestätigt werden, dass Toluol zum höchsten Modifikationsgrad mit einhergehender Verringerung des Porendurchmessers führt, Wasser hingegen zu einer Bildung von Modifikator-Clustern, bedingt durch die schnelle Hydrolyse [89]. Weiterhin wurde der Einfluss des Wassergehalts in Toluol von mehreren Arbeitsgruppen untersucht, mit dem Ergebnis, dass bereits geringe Mengen an Wasser zu einer schnellen Hydrolyse des Modifikators führen und so möglicherweise Porenöffnungen verstopft werden [74, 90–94].

Ausführliche Untersuchungen zum Grafting von APTES an Kieselgel zeigten, dass APTES-Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen Silanol- und Aminogruppe, durch Protonentransfer der beiden Gruppen oder durch Kondensation (Si-O-Si) unterschiedlich stark an die Silicaoberfläche gebunden sein können. Höhere Reaktionstemperaturen, längere Reaktionszeiten und eine sogenannte Heilung nach der Modifikation bei höheren Temperaturen führen zu einer größeren Anzahl an kovalent gebundenem Modifikator [95].

Da bereits viele unterschiedliche Silica, wie Kieselgel [74, 96–97], Fused Silica, oxidierte Silicium-Wafer [98] und poröses Glas [99], mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) postsynthetisch modifiziert wurden, sind Vergleiche mit entsprechend modifizierten OMS möglich. Der verhältnismäßig niedrige Preis und die hohe Verfügbarkeit des APTES machen es weiterhin zu einem der meistverwendeten Modifikatoren für OMS.

Vorteile des Grafting sind, dass beliebig vorbehandelte Silicas eingesetzt werden können und eingebrachte funktionelle Gruppen nur an der Oberfläche (innerer oder äußerer) vorliegen. Nachteile sind eine möglicherweise unvollständige Umsetzung des Modifikators und eine ungleichmäßige Verteilung der grafted Gruppen, die bis zu einer Verstopfung der Poren führen kann [94].

#### 2.4.2 Modifikation durch co-Kondensation

Zur co-Kondensation wird eine Organosilicium-Verbindung zum Synthesegemisch des OMS zugegeben und die Synthese daraufhin unverändert durchgeführt. Verwendbare Organosilicium-Verbindungen verfügen wie beim Grafting über eine bis drei Abgangsgruppen, wobei seltener Halogenidgruppen aufgrund ihrer spontanen und heftigen Hydrolyse in Wasser eingesetzt werden. Die Organosilicium-Verbindung kondensiert mit dem Silica-Precursor und wird so fest im Material der Porenwand verankert. Durch Wahl des Organosilica-zu-Silica-Verhältnisses kann eine gewünschte Beladung an funktionellen Gruppen im Endprodukt gezielt eingestellt werden. Dies ist zumindest in einem gewissen Bereich an Beladungen möglich, da – abhängig vom Modifikator – bei hohen Anteilen an Organosilicium-Verbindung im Synthesegemisch nur amorphes, ungeordnetes und wenig poröses Silica gebildet wird [100–101]. Organische Gruppen, die bereits frühzeitig mittels der co-Kondensation in OMS eingebracht wurden sind Octyl-, Phenyl- [100], Cyanoethyl- und Aminopropylgruppen [102–103].

Vorteile der Methode sind die einheitliche Verteilung der organischen Gruppen im gesamten Material und das Wegfallen zusätzlicher Prozessschritte, die für andere Modifikationsmethoden erforderlich sind.

Nachteile liegen darin, dass organische Gruppen teilweise komplett im Wandmaterial eingebaut sind und so nicht von der Pore aus zugänglich sind, jedoch die Stabilität der Wand verringern. Darüber hinaus kann das Entfernen des Templats aus dem modifizierten Material umständlich sein.

#### 2.4.3 Weitere Modifikationen

Eine Methode um Silica mit organischen Gruppen zu modifizieren, ist die Gasphasenabscheidung von Organosilica auf der Oberfläche. Dazu werden die Silicaporen über einen gewissen Zeitraum mit dem Dampf von Organosilica-Verbindungen durchströmt. Die Modifikatoren reagieren dabei mit Silanolgruppen zu stabilen Siloxangruppen [91, 104–105]. Als Modifikatoren werden, wie oben beschrieben, Organosilica-Verbindungen mit einer bis drei Abgangsgruppen verwendet.

Eine weitere Methode, die im Verfahren der co-Kondensation sehr ähnelt, aber andere Produkte liefert, ist die Herstellung von *Periodically Modified Organosilicas* (PMO). Dazu werden Moleküle, bestehend aus einem organischen Linker, an dem zwei Siliciumatome mit je drei Abgangsgruppen gebunden sind ( $X_3Si-R-SiX_3$ ), entweder in Reinform oder unter Zugabe weiterer Silicaprecursor kondensiert. Die Gegenwart eines Templats führt zur Ausbildung geordneter Mesoporen, deren Wände jedoch aus einem organisch-anorganischen Hybridmaterial bestehen [106–107]. Zur Templatisierung lassen sich auch hier die Mechanismen einsetzen, die zur Synthese rein silicatischer OMS geeignet sind (vgl. Tabelle 1) [59, 108–110]. Eine Synthese solcher Bis(trimethoxysilyl)organo-Precursor und deren Kondensation zu einem amorphen Material wurde bereits 1992 beschrieben [111]. In der Literatur sind eine Vielzahl

organischer Verbindungseinheiten genannt [112–122]. Die organischen Linker sind vom Porenraum aus zugänglich und können chemische Reaktionen eingehen, wie Sulfonierung [123] und Bromierung [124–125]. Das Templat muss, wie bei kondensierten Proben, mittels Extraktion entfernt werden [108, 126–127].

Organische Gruppen, auch die in den Poren von OMS, stehen für chemische Reaktionen zur Verfügung und können so in beliebig vielen Schritten zu neuen Funktionen umgesetzt werden. Entsprechende funktionelle Gruppen, die häufig weiter umgesetzt werden, sind Halogenopropyl [128–130], Vinyl- [131–132], Mercaptopropyl- [133–134] und die bereits mehrfach erwähnten Aminopropylgruppen.

Über die oben beschriebenen organischen Modifikationen hinaus wurde eine Vielzahl anorganischer Funktionalitäten in OMS eingeführt. Neben den ursprünglich Al-haltigen OMS [5, 63] wurde häufig auch Titanoxid zur Katalyse eingebracht [17, 135–137]. Auch weitere Fremdatome, wie V und Zr [57], konnten ins Wandmaterial inkludiert werden. Darüber hinaus sind Abscheidungen von diversen Metallen, Metalloxiden und Heteropolysäuren beschrieben und können entsprechenden Reviews und der darin zitierten Literatur entnommen werden [17, 20, 22, 24, 30, 138].

## **2.5 Charakterisierung mesoporöser Systeme**

### **2.5.1 Sorptionsmessungen**

Die Anreicherung von Molekülen aus einer fluiden Phase an einer festen Oberfläche nennt sich Adsorption. Die Grundlagen und Begrifflichkeiten dazu sind entsprechenden Lehrbüchern, z. B. von Rouquerol [139] oder Webb [140] zu entnehmen.

Moleküle und Atome mit bekanntem Platzbedarf auf einer Oberfläche und mit bekanntem Raumbedarf in kondensierter Phase lassen sich dazu verwenden, Oberflächen von Festkörpern und Volumina von Poren und Räumen zwischen Partikeln zu untersuchen. Zu unterscheiden ist grundsätzlich zwischen Chemisorptionsmessungen und Physisorptionsmessungen. Bei ersteren können nur Fluide verwendet werden, die an mindestens einer Komponente des Feststoffs chemisorbieren. Dieses Verfahren wird zur Bestimmung der Oberfläche von Aktivkomponenten eingesetzt. Üblicherweise werden H<sub>2</sub> oder CO als Adsorptiv verwendet um z. B. die zugängliche Oberfläche eines Metalls (Pt, Ni, Fe etc.) in einem Vollkatalysator oder einem geträgerten Katalysator zu ermitteln.

Eine Voraussetzung für Physisorptionsmessungen ist hingegen, dass das Adsorptiv nicht am Adsorbens chemisorbieren kann. Entsprechend werden verhältnismäßig inerte Gase wie Stickstoff, Argon, Krypton oder Kohlenstoffdioxid eingesetzt. Grundsätzlich lässt sich die Menge des adsorbierten Probengases durch Messung der Menge an Gas (Druck, Volumen), welches aus der Gasphase entfernt wurde, oder durch Messung der Menge an Gas welches adsorbiert wurde (z. B. gravimetrisch) bestimmen. Beide Methoden können entweder dynamisch (kontinuierliche Zugabe einer definierten Menge des Adsorptivs zum evakuierten Adsorbens) oder statisch (Zugabe einzelner definierter Dosen des

Adsorptiv zum evakuierten Adsorbens gefolgt von Wartezeiten zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts) durchgeführt werden.

Die statische Methode, bei der die Änderung der Gasmenge pro Druckänderung analysiert wird, ist bei Weitem verbreiteter und wird im Folgenden detailliert behandelt.

Eine definierte Menge der Probe wird in einem geschlossenen Gefäß vorgelegt und die Temperatur konstant gehalten. In dieses Gefäß wird ein exakt bestimmtes Volumen des Probegases mit bekanntem Druck dosiert. Durch Adsorption fällt der Druck in der Probenkammer soweit ab, bis das Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist und der Druck konstant bleibt. Über die Druckdifferenz und das definierte Volumen des Probegases lässt sich die adsorbierte Gasmenge berechnen, sofern das Volumen des Probengefäßes und aller Verbindungsrohre, Totvolumen genannt, berücksichtigt wird. Das Totvolumen kann ermittelt werden, indem Probengefäße definierten Volumens verwendet werden und von diesem Volumen das Volumen der Probe (berechnet über die Dichte) abgezogen wird. Bei unbekannter Dichte kann das Totvolumen auch durch Einleiten eines Gases, welches nicht adsorbiert (z. B. Helium), gemessen werden.

Die adsorbierte Gasmenge bei entsprechendem Druck entspricht einem Punkt auf der Adsorptionsisotherme. Für jeden weiteren Punkt wird eine weitere Dosis des Probegases, wie oben beschrieben, in das Probengefäß geleitet und auf das Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts gewartet. Entsprechend lassen sich auch Desorptionsisothermen konstruieren, indem eine definierte Gasmenge entfernt wird. Dadurch desorbiert Adsorpt von der Probe, und der Druck steigt bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts.

So erhaltene Adsorptions-Desorptionsisothermen liefern essentielle Informationen für Forschung und Wirtschaft über den analysierten Feststoff. Sie wurden je nach Form von der IUPAC in sechs Typen unterteilt [2]. In der aktuellen IUPAC-Empfehlung zu Physisorptionsmessungen wurden diese um die Isothermen Ia und IVb erweitert [3] (Abbildung 8):

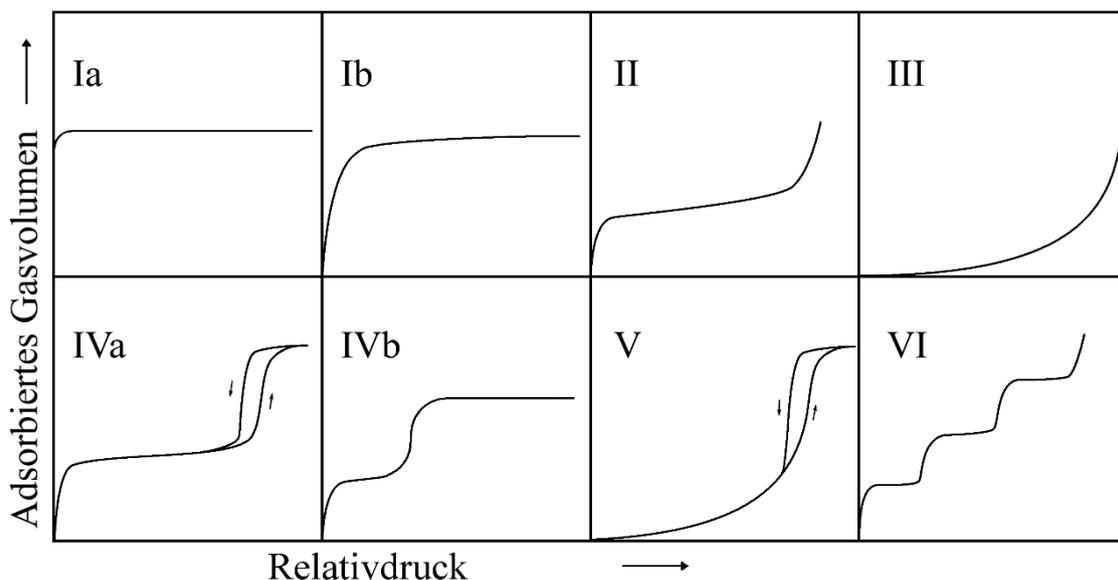


Abbildung 8 Isothermentypen nach IUPAC

Isothermen des Typs Ia und Ib entstehen bei mikroporösen Substanzen mit verhältnismäßig geringer äußerer Oberfläche. Ia ist typisch für einheitliche, kleine Mikroporen ( $d_p < 1 \text{ nm}$ ) und Ib für ungleichmäßige Mikroporen, die in den unteren Mesoporenbereich reichen können ( $d_p < 2.5 \text{ nm}$ ). Typ II Isothermen sind häufig und entstehen bei der Adsorption diverser Gase an nichtporösen und makroporösen Stoffen. Bei Typ III Isothermen bestehen nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Probegas, sodass nur an vereinzelt Stellen Adsorption stattfindet. Vorliegendes Adsorbat erleichtert die Adsorption, weshalb die Isotherme bei höheren Relativdrücken stark steigt. Isothermen des Typs IV sind charakteristisch für mesoporöse Adsorbentien. Der sprunghafte Anstieg des adsorbierten Gasvolumens bei einem bestimmten Relativdruck entsteht durch Kondensation in den Mesoporen. Typ IVa stellt einen irreversiblen Isothermenverlauf dar, bei dem die Porenentleerung während der Desorption bei anderen Relativdrücken stattfindet als die Porenfüllung bei der Adsorption. Es entsteht eine Hysterese. Dies kann nur bei Poren mit einem Durchmesser oberhalb eines sogenannten kritischen Porendurchmessers auftreten. Dieser ist abhängig vom Adsorptiv und liegt z. B. für Stickstoff bei  $p/p_0 = 0.4$  [141]. Liegt der Durchmesser darunter, werden IVb Isothermen beobachtet. Typ V stellt eine Mischung zwischen Typ III und IVa dar. Die Adsorption bei niedrigen Relativdrücken ist durch schwache Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen beeinträchtigt. Dem Porendurchmesser entsprechend kommt es bei einem gewissen Relativdruck zur Füllung der Mesoporen. Die seltenere Typ VI Isotherme wird bei der sequentiellen Ausbildung von Adsorbatschichten beobachtet, was üblicherweise nur auf sehr einheitlichen Oberflächen geschieht.

Hysteresen, wie bei der Typ IVa Isotherme, können unterschiedliche Formen haben, die ebenfalls von der IUPAC in sechs Typen klassifiziert werden [3] (Abbildung 9).

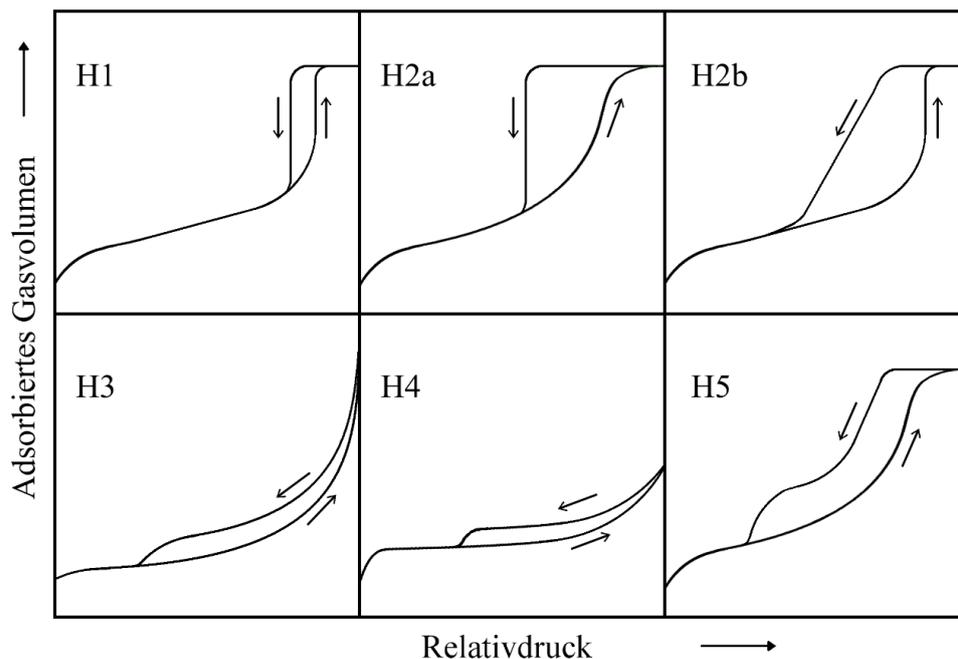


Abbildung 9 Hysteresentypen adaptiert aus [3]

H1-Hysteresen werden bei mesoporösen Materialien beobachtet, die eine einheitliche Porengröße aufweisen. Der Adsorptions- und der Desorptionsast sind im Hysteresenbereich beinahe parallel. Durch komplexere Porennetzwerke entstehen H2-Hysteresen. Sind z. B. Porenöffnungen enger als der Porenraum, so entstehen H2a-Hysteresen. Bei einheitlichen Poren, mit einer weiten Verteilung an Durchmessern der Porenöffnungen, können H2b entstehen. H3-Hysteresen treten bei Materialien auf, die aus Schichten bestehen, die nicht fest miteinander verbunden sind, oder bei unvollständig gefüllten Makroporen. Typ H4 ist letzteren sehr ähnlich, weist jedoch nahezu parallele Adsorptions- und Desorptionsäste in der Hysterese auf und kann bei Zeolithaggregaten und manchen mikro-mesoporösen Materialien beobachtet werden. Die seltene H5-Hysterese kann bei Porenstrukturen auftreten, bei denen Mesoporen teilweise verstopft sind. Die steile Stufe des Desorptionsastes, die zur Schließung der H3-, H4- und H5-Hysteresen führt, liegt üblicherweise in einem engen Relativdruckbereich, bedingt durch das verwendete Adsorptiv und die Temperatur.

Die Ursache der Hysterese ist nicht gänzlich geklärt. Es existieren mehrere theoretische Ansätze, die die Entstehung einer Hysterese erklären und möglicherweise gleichzeitig ablaufen [142–144]. Einem dieser Mechanismen zufolge verläuft die Adsorption über eine mit steigendem Druck dicker werdende Adsorbatschicht in der Pore. Dabei verringert sich der Durchmesser des verbleibenden Porenraumes. Ab einem bestimmten Druck, der der Kapillarkondensation entspricht, füllt sich die Pore vollständig und die Adsorptionsisotherme steigt schlagartig an.

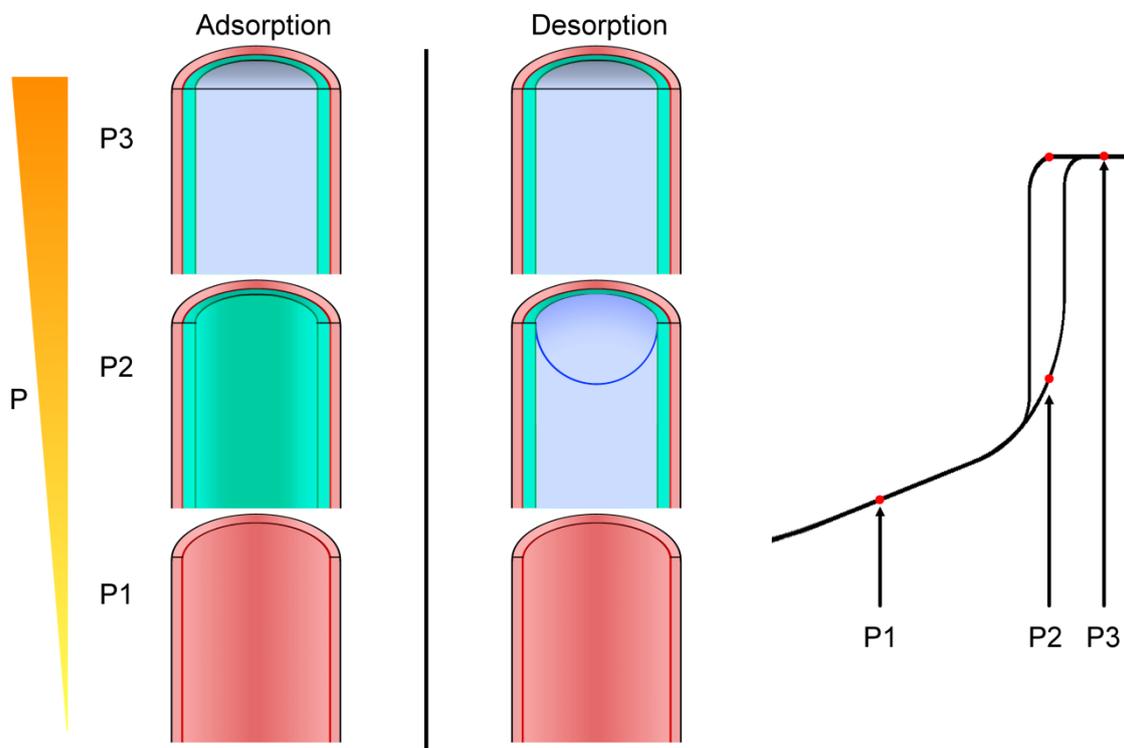


Abbildung 10 Porenfüllung bei steigendem Druck von P1 zu P3 und Porenleerung mit sinkendem Druck von P3 zu P1; erste Adsorbatschicht in rot, zweite in türkis und Kondensatphase in blau; Zuordnung der Drücke P1–3 ist rechts auf der Isotherme durch rote Punkte verdeutlicht

Bei der Desorption hingegen führt die Verringerung des Drucks zur Ausbildung eines Meniskus in der Kondensatphase in der Pore [142]. Der Dampfdruck oberhalb des Meniskus entspricht dem einer gekrümmten Oberfläche und lässt sich mit der Kelvingleichung (s. Kapitel 2.5.1.2) beschreiben. Zur vollständigen Desorption der Kondensatphase kommt es erst bei niedrigerem Druck als dem der Kapillarkondensation. Die Porenfüllung und -leerung mit den zugehörigen Punkten auf einer Isotherme sind in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Weitere Ursachen für Hysteresen können z. B. die Konnektivität der einzelnen Poren untereinander oder die Porenmorphologie (Tintenflaschenpore, vgl. Abbildung 2D) sein.

Unabhängig vom zugrundeliegenden Mechanismus konnte experimentell bestätigt werden, dass die Entstehung einer Hysterese sowohl von der Messtemperatur [143] als auch von den verwendeten Adsorptiven abhängt. Je nach Adsorptiv (z. B. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Ar [145] oder C<sub>1-4</sub>-Alkohole und Wasser [146]) gibt es eine untere Grenze des Relativdruckes, unterhalb derer keine Hysteresen beobachtet werden können. Diese Grenze konnte besonders anschaulich für OMS mit unterschiedlichen Porendurchmessern gezeigt werden [147].

### 2.5.1.1 Bestimmung der Oberfläche

1938 stellten Brunauer, Emmet und Teller (BET) [148] eine Theorie zur Berechnung der Oberfläche auf. Vereinfachende Annahmen dieser Theorie sind eine ungehinderte Adsorption beliebig vieler Lagen durch Physisorption und eine Adsorptionsenthalpie der ersten Lage, die größer als die der weiteren Lagen ist.

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

- $V_{\text{ads}}$  – adsorbiertes Gasvolumen
- $V_{\text{mono}}$  – Volumen der Monolage
- $C$  – BET-Konstante
- $p$  – Gleichgewichtsdruck
- $p_0$  – Sättigungsdruck

$$\frac{p}{V_{\text{ads}}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

Durch Auftragung von  $\frac{p}{V_{\text{ads}}(p_0 - p)}$  gegen  $\frac{p}{p_0}$  der linearisierten Geradengleichung (2) lassen sich die BET-Konstante und das Volumen der Monolage aus dem Achsenabschnitt  $\frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C}$  und der Steigung  $\frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C}$  berechnen. Aus dem Volumen der Monolage lässt sich mit der Avogadrozahl  $N_A$  die bedeckte Oberfläche berechnen, sofern der spezifische Platzbedarf des Adsorpts bekannt ist. Für das am häufigsten verwendete Adsorptiv Stickstoff wird üblicherweise ein Platzbedarf von 0.162 nm<sup>2</sup>/Molekül verwendet [2–3]. Der Platzbedarf der Teilchen ist dabei nicht unerheblich für die Interpretation des Ergebnisses. Kleine Teilchen geben Oberflächenrauheiten und enge Poren besser wieder als große Teilchen.

Die BET-Gleichung ist die am weitesten verbreitete Methode zur Oberflächenbestimmung und wird, trotz möglicher Fehlerbehaftung bei stark hydrophoben Oberflächen (z. B. trialkylsilylierte MCM-41 [149] oder PMO [150]), am häufigsten angewendet.

### 2.5.1.2 Kelvingleichung

Die Kelvingleichung wurde 1871 als theoretische Beschreibung des Dampfdrucks aufgestellt, der oberhalb einer gekrümmten Oberfläche einer Flüssigkeit herrscht, wie z. B. in einer Kapillare, die im Gleichgewicht mit einer weiteren Flüssigkeitsoberfläche steht [151] (Abbildung 11). Je stärker die Oberfläche dabei gekrümmt ist, beziehungsweise je kleiner der Radius des Meniskus ist, desto niedriger ist der Dampfdruck darüber. In überarbeiteter Form [140] lautet die Kelvingleichung:

$$\ln\left(\frac{p^*}{p_0}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot v \cdot \cos\theta}{R \cdot T \cdot r_m} \quad (3)$$

- $p^*$  – kritischer Kondensationsdruck
- $p_0$  – Gleichgewichtsdruck
- $\gamma$  – Oberflächenspannung
- $v$  – molares Volumen des kondensierten Adsorptives
- $\theta$  – Kontaktwinkel
- $R$  – ideale Gaskonstante
- $T$  – Temperatur
- $r_m$  – Radius des Meniskus

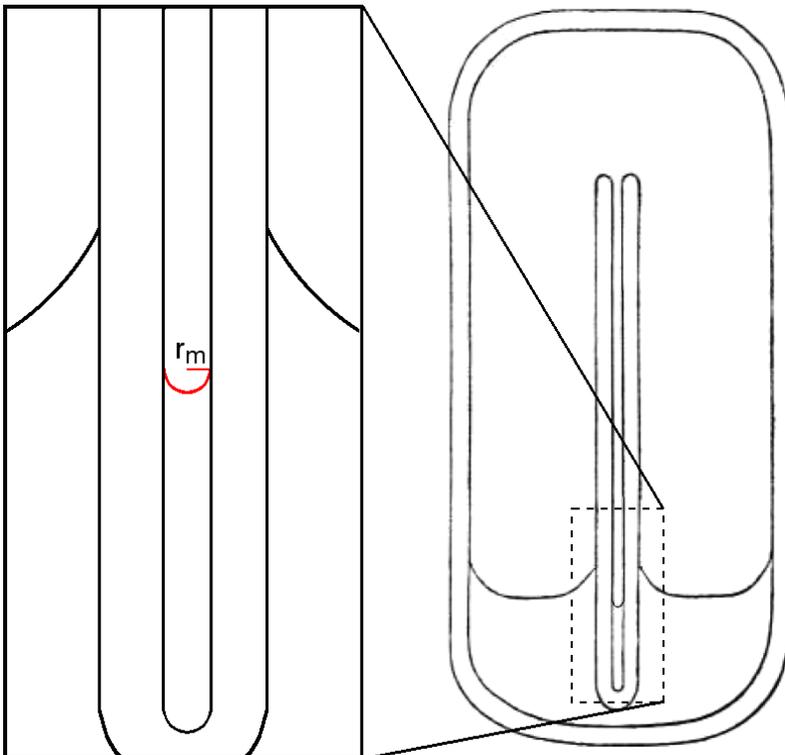


Abbildung 11 Grundlage der Kelvingleichung, adaptiert aus [151] und anschließend erweitert

### 2.5.1.3 Porendurchmesserverteilung

Zur Berechnung der Porendurchmesserverteilung (PSD – Pore Size Distribution) wurde von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) 1951 ein Modell eingeführt, das eine Korrelation zwischen Änderung im adsorbierten Volumen und dem Porendurchmesser liefert [152]. Als Grundlage der Berechnung dient die Kelvingleichung (3), die um sogenannte t-Werte ( $t$  – *Thickness*) erweitert wird. Der t-Wert entspricht dabei der Schichtdicke der Adsorbatschicht im Inneren einer Pore. Da der Porenraum mit Kondensat gefüllt ist, dessen Oberfläche einen Meniskus aufweist, gilt  $r_{n-1} = r_m$ . Folglich kann der Porenradius  $r_p$  aus  $r_m + t$  berechnet werden. Der Wert für  $r_m$  wird aus der Kelvingleichung erhalten und der t-Wert aus einer von mehreren möglichen empirischen Gleichungen. Bei einer Probe mit Poren unterschiedlicher Porendurchmesser führt eine Drucksenkung von  $p_1$  zu  $p_2$  zur Desorption einer Menge an Gas. Diese setzt sich zusammen aus dem Volumen der Kondensatphase von Poren, die sich zwischen  $p_1$  und  $p_2$  entleeren und dem Volumen, das von der Verringerung der Schichtdicke  $t$  stammt. Unter Annahme zylindrischer Poren entspricht die Seitenoberfläche des verdampften Kondensat-„Zylinders“ der Porenoberfläche multipliziert mit  $\frac{r_c}{r_p}$ , wobei  $r_c$  der Mittelwert zwischen  $r_n$  und  $r_{n-1}$  ist (Abbildung 12). Durch Kombination lässt sich folglich jedem Volumeninkrement eine Menge an Poren mit entsprechendem Radius zuordnen. Eine weitere grundlegende Annahme der BJH-Gleichung, neben der zylindrischen Form der Poren, ist, dass die Adsorption sowohl durch Ausbildung einer Sorptionsschicht an den Porenwänden als auch durch Kapillarkondensation im Inneren des verbleibenden Kapillarvolumens stattfindet.

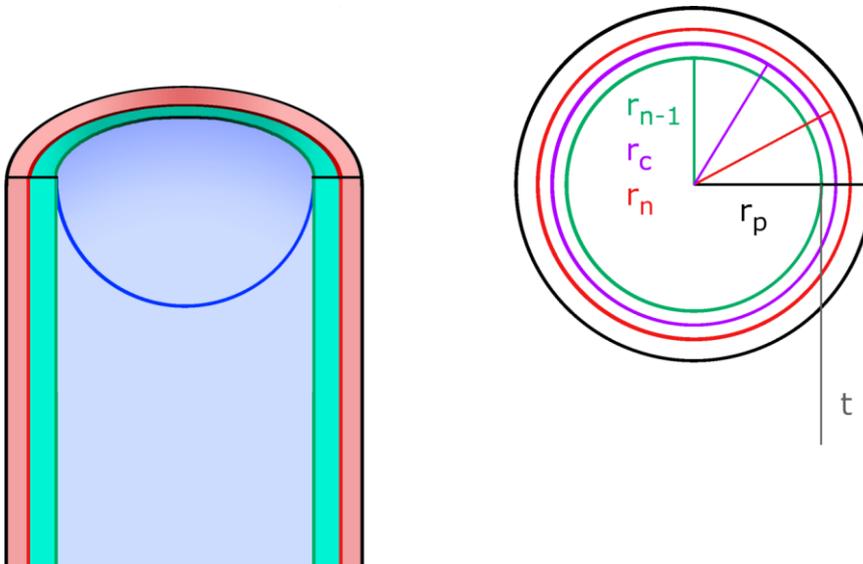


Abbildung 12 Schematische Darstellung einer Pore mit zweilagiger Adsorbatschicht (rot und türkis) und Kondensatphase mit Meniskus (hellblau); in der Aufsicht auf die Pore rechts sind der Porenradius  $r_p$ , der Porenradius abzüglich der Monolagendicke  $r_n$ , der Porenradius abzüglich der Doppellagendicke  $r_{n-1}$ , der Mittelwert  $r_c$  zwischen  $r_n$  und  $r_{n-1}$  und die Schichtdicke  $t$  eingezeichnet

Eine weitere Gleichung zur Bestimmung der PSD wurde 1964 von Dollimore und Heal eingeführt (DH) [153]. Wie die BJH-Gleichung verwendet sie eine Kombination aus t-Wert und Kelvingleichung zur Berechnung des Porenradius und kombiniert diesen mit dem desorbierten Gasvolumen, den Oberflächen einer Pore mit unterschiedlichen Adsorbatschichtdicken und der Porenlänge.

Für mikroporöse Kohlenstoffmaterialien wurde von Horvath und Kawazoe eine Erweiterung der DH eingeführt, die für Porendurchmesser < 1.5 nm eingesetzt werden soll [154]. Als Grund der Ungenauigkeit der DH in diesem Bereich wird die Unzulänglichkeit der Kelvingleichung zur Beschreibung entsprechend kleiner Poren in Kohlenstoff genannt.

Die am häufigsten verwendeten Gleichungen zur Berechnung des t-Werts sind folgend aufgelistet.

Harkins und Jura (HJ) [155]: 
$$t = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Halsey [156]: 
$$t = 3.54 \left[ \frac{-5.00}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Broekhoff und de Boer (BdB) [157]: 
$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{-16.11}{t^2} + 16.82e^{-0.1137t} \quad (6)$$

Kruk, Jaroniec und Sayari (KJS) [158]: 
$$t = \left[ \frac{60.65}{0.03071 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0.3968} \quad (7)$$

Die BdB-Gleichung ist von den Autoren als Erweiterung der HJ eingeführt worden und soll anstatt letzterer bei Relativdrücken zwischen 0.8–0.96 eingesetzt werden, da die HJ oberhalb von  $p/p_0 = 0.8$  keine zuverlässigen Ergebnisse mehr liefert. Die t-Werte nach KJS sind speziell für OMS eingeführt worden und sollen realistischere Ergebnisse für stark gekrümmte t-Schichten liefern, wie sie bei kleinen Mesoporen vorliegen.

Die erwähnten Modelle zur Berechnung der PSD setzen nicht-verbundene Poren voraus. Eine selten verwendete Methode zur Bestimmung der PSD und der Interkonnektivität ist die *desorption scanning curve*, bei deren Messung die Adsorption nicht bis zur Kapillarkondensation durchgeführt wird, sondern bei niedrigeren Relativdrücken bereits mit der Desorption begonnen wird. Durch Veränderungen bzw. Ausbleiben der Hysterese lässt sich auf die Porenstruktur schließen [159].

Weiterhin können Porendurchmesser und PSD mit nichtlinearer Dichtefunktionaltheorie berechnet werden [160].

### 2.5.2 Weitere Charakterisierungsmethoden

Eine große Zahl an Messmethoden kann angewendet werden, um poröse Materialien zu charakterisieren. Die Einsetzbarkeit der Methoden bzw. der Informationsgewinn ist häufig durch viele Faktoren begrenzt. Im Folgenden findet sich eine Zusammenstellung von Charakterisierungsmethoden, ihrer wichtigsten Aussagen und ihrer Grenzen. Die Zusammenstellung erhebt keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit, da prinzipiell alle bekannten Methoden zur Festkörperanalyse anwendbar sind.

#### *Röntgendiffraktometrie*

Bei der Röntgendiffraktometrie (XRD – *X-Ray Diffraction*) wird im Laufe einer Messung der Winkel der eintreffenden Strahlung in Bezug auf die Probenoberfläche verändert und Interferenzmuster aufgezeichnet. Aus den Interferenzmustern von Monokristallen kann die Kristallstruktur bestimmt werden. Aus den Reflexen von pulverförmigen Proben lässt sich mithilfe der Bragg-Gleichung der Abstand der Netzebenen bestimmen:

#### *Elektronenmikroskopische Methoden*

Es haben sich maßgeblich zwei Verfahren etabliert: Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Entscheidend für die TEM ist, dass die Proben ausreichend dünn sind (10–100 nm), damit sie vom Elektronenstrahl passiert werden können. Für die SEM muss die Probe elektrisch leitend und geerdet sein, da der Elektronenstrahl sonst zu starken Aufladungseffekten der Probe führt.

#### *Kernspinresonanzspektroskopie*

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR – *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) nutzt den Eigendrehimpuls, den einige Isotope besitzen, um Informationen über die chemische Umgebung des entsprechenden Atoms zu gewinnen. Eine Variante der NMR ist MAS (*Magic Angle Spinning*), bei der die Probe mit hoher Frequenz (mehrere kHz) rotiert wird. Die Rotationsachse steht dabei in einem  $54.74^\circ$  Winkel (magischer Winkel) zur Richtung des Magnetfeldes. Das Drehen im magischen Winkel verringert den Einfluss von Dipol-, Quadrupol- und Anisotropieeffekten, welche in Festkörpern besonders stark ausgeprägt sind und zu einer Bandenverbreiterung bis hin zum Verschwinden der Signale führt.

#### *Diffuse Reflektions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie*

Die diffuse Reflektions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) ist eine Variante der Reflektions-Infrarotspektroskopie, die speziell für Pulver, Formkörper und Substanzen, die stark absorbieren oder streuen, entwickelt wurde. Die von der Probenoberfläche diffus reflektierte Strahlung wird dazu von einem halbsphärischen Hohlspiegel gebündelt und über weitere Spiegel auf den Detektor gelenkt.

### *Thermogravimetrische Analyse*

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe betrachtet. Dies kann entweder bei kontinuierlich steigender Temperatur oder bei Halten der Temperatur für einen gewissen Zeitraum geschehen.

### *Röntgenphotoelektronenspektroskopie*

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) beruht auf dem photoelektrischen Effekt. In Abhängigkeit von den Bindungen eines betrachteten Atoms kann die Bindungsenergie der Elektronen in den unterschiedlichen Orbitalen um kleine Beträge (um bis zu wenige eV) voneinander abweichen. Durch eine genaue Betrachtung dieser Verschiebung kann auf die Bindungszustände des Atoms geschlossen werden.

### *Katalytische Testreaktionen*

Durch Reaktionen von ausgewählten Reaktanden an der Oberfläche einer zu untersuchenden Probe sind Rückschlüsse auf die chemische Oberflächenbeschaffenheit möglich. Insbesondere für Materialien, die speziell als Katalysator entworfen wurden, kann ein testweiser Einsatz in der Reaktion wichtige Informationen über z. B. Umsatz und Selektivität liefern. Allgemeinere Testreaktionen, wie z. B. die Reaktion von 2-Methyl-3-butin-2-ol [161], geben Auskunft darüber, ob ein Katalysator sauer, basisch oder amphoter ist.

### *Partikelgrößenbestimmung*

Zur gezielten Ermittlung der Partikelgrößen einer Probe wird häufig die Lichtstreuung und -absorption der Partikel genutzt. Dazu kann zum Beispiel eine Dispersion durchleuchtet und von der Streuung oder Beugung auf die Partikelgröße geschlossen werden oder von der Transmission auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und damit auf die Partikelgröße. Sehr kleine Partikel können als Aerosol in einem Gas, das mit einer Probensubstanz gesättigt ist, als Kondensationskeime dienen und dadurch von einem Lichtstrahl erfasst und gezählt werden.

### *Elementaranalyse*

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe existieren diverse Methoden über die NMR und XPS hinaus. Zu den bedeutendsten zählen der klassische nasschemische Trennungsgang, die atomare Absorptionsspektroskopie (AAS), optische Emissions-Spektroskopie (OES) sowie die CHN-Analyse. Der nasschemische Trennungsgang liefert qualitative Aussagen über diverse Haupt- und Nebengruppenelemente, ist jedoch präparativ sehr aufwendig und wenig geeignet für leichte Elemente, Lanthanoide und organische Bestandteile. Bei der AAS und OES wird die Probe (üblicherweise in gelöster Form) in eine heiße Flamme oder ein heißes Plasma gesprüht, woraufhin die jeweiligen Atome oder Ionen beginnen elektromagnetische Strahlung zu emittieren, die für das jeweilige Element charakteristisch ist. Auf diese Weise lassen sich beinahe alle Elemente der Probe qualitativ und quantitativ bestimmen.

Zur Quantifizierung bedarf es jedoch unter Umständen einer individuellen Kalibrierung des Instruments für jedes betrachtete Element, was mit erheblichem präparativem Aufwand verbunden ist. Die CHN-Analyse ist, wie der Name bereits vermuten lässt, eine Methode zur Bestimmung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Dazu wird die Probe unter Sauerstoffatmosphäre in einem Ofen schnell auf 800–1800 °C aufgeheizt und so alle organischen Bestandteile verbrannt. Die Verbrennungsgase werden chromatografisch getrennt und quantitativ analysiert (z. B. mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor).

#### *Röntgenfluoreszenzanalyse*

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Oberfläche der Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt, was wie bei der XPS zum Herauslösen kernnaher Elektronen führt. Diese Elektronenlücken werden durch Elektronen höherer Schalen durch Herabfallen auf das entsprechende Energieniveau, unter Emission von elektromagnetischer Strahlung, gefüllt. Diese Fluoreszenzstrahlung ist elementtypisch und kann zu dessen Nachweis und Quantifizierung genutzt werden. Elemente der ersten und zweiten Periode lassen sich sehr schwer bis gar nicht detektieren, da ihre Fluoreszenzstrahlung zu schwach ist.

Als Variationen existieren die XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) und die EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), bei denen die Absorption der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von ihrer Energie gemessen wird. Analysiert wird dabei das Absorptionsverhalten in unmittelbarer Absorptionskantennähe (XANES) oder weiter davon entfernt (EXAFS). Durch die jeweilige Struktur des Spektrums lassen sich genaue Aussagen über den Oxidationszustand einzelner Elemente treffen.

#### *Quecksilberporosimetrie*

Die Quecksilberporosimetrie dient der Bestimmung von PSD im Meso- bis Makroporenbereich. Die Probe wird dabei in ein Messgefäß gegeben und mit einer definierten Menge an Quecksilber beaufschlagt. Ein Stempel erhöht kontinuierlich den Druck auf das Quecksilber, und die Volumenänderung in Abhängigkeit vom Druck wird aufgezeichnet. Der Druck ist dabei antiproportional zum Porenradius, und die Volumenänderung bei einem bestimmten Druck entspricht dem Porenvolumen der Poren mit zugehörigem Porenradius.

#### *Bestimmung physikalischer und mechanischer Eigenschaften*

Mit einfachen technischen Geräten, wie Gefäße bekannten Volumens und einer Waage, lässt sich die Schüttdichte bestimmen. Weitere Größen, wie Kompressibilität oder mechanische Belastbarkeit, können mit einer Presse und eventueller Zuhilfenahme einer weiteren Methode zur Ermittlung der Porosität bestimmt werden.

## 2.6 Heterogene Basenkatalyse

Im Feld der heterogenen Katalyse hat die Basenkatalyse eher eine Randstellung hinter der Säurenkatalyse und der Katalyse durch Metalle, Sulfide und Oxide, bei denen nicht die Basizität im Vordergrund steht. Hideshi Hattori [162–165] und Yoshio Ono [166–167] beschreiben in mehreren Reviews heterogene Basenkatalyse und haben gemeinsam ein Standardwerk dazu herausgegeben [168]. Als wichtigste Gruppen basischer Feststoffe zur Katalyse werden folgende aufgelistet: Metalloxide, Mischoxide, geträgerte Alkali- oder Erdalkalioxide, Metallnitride und -oxynitride, geträgerte Alkaliverbindungen, geträgerte Amide oder Imine, geträgerte Alkalimetalle, Ionenaustauscherharze, Zeolithe, Tonminerale, Phosphate und neuerdings auch Amine oder Ammoniumverbindungen, die kovalent an einen Träger gebunden sind (siehe [168] S. 9). Vorteile von basischen Festkörperkatalysatoren gegenüber flüssigen Laugen sind:

- 1) Katalysator muss nach der Reaktion nicht neutralisiert werden, was die Menge an Abfall drastisch verringert;
- 2) die Reaktion kann bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, da eine Flüssigphase nicht nötig ist;
- 3) Abtrennung des Katalysators vom Produktstrom ist einfach; 4) das Reaktorsystem muss nicht laugenbeständig ausgelegt sein;
- 5) bifunktionale Säure-Basekatalysatoren sind möglich, da sie sich nicht, wie in flüssiger Phase, neutralisieren;
- 6) Zugänglichkeit von Reaktionen, die nur an basischen Festkörpern ablaufen (z. B. heterolytische  $H_2$  Spaltung) [165].

Trotz dieser Vorteile werden lediglich 16 unterschiedliche Reaktionen industriell mit basischen Festkörperkatalysatoren durchgeführt und wurden, mit Ausnahme von zwei Beispielen, zwischen 1986 und 2006 eingeführt [165]. Die vertretenen Reaktionen gehören in die Bereiche Alkylierung, Isomerisierung, Dehydratisierung bzw. Kondensation, Veresterung bzw. Umesterung, Hydrierung, Cyclisierung und Substitution. Weitere Reaktionen im Bereich der Aminierung, Dehydrocyclodimerisierung, Aldol-Reaktion, Nitroaldol-Reaktion, Michael-Addition, Cyanoaethylierung, Tishchenko-Reaktion und Knövenagel-Reaktion werden bekanntermaßen durch Basen katalysiert und können an basischen Festkörpern ablaufen [165].

### *Aldol-Kondensation von n-Butanal*

Die Aldol-Kondensation von *n*-Butanal zu 2-Ethylhex-2-enal stellt ein Beispiel eines basenkatalysierten Prozesses dar, der trotz großtonnigem Maßstab mit flüssiger Lauge katalysiert wird und potentiell an Festkörperkatalysatoren ablaufen könnte. Das primäre Kondensationsprodukt 2-Ethylhex-2-enal wird zweifach hydriert zu 2-Ethylhexanol, das wiederum, in Form eines Esters, Einsatz als Weichmacher findet. In der Patentliteratur sind diverse Beispiele für diese Reaktion zu finden [169–180]. Die Unterschiede der beschriebenen Aldol-Kondensationen sind gering. Allgemein wird sie mit einem großen Überschuss an 3–5%iger Natronlauge bei Temperaturen von 100–140 °C, leicht erhöhtem

Druck von bis zu 7 bar und einer Reaktionszeit von wenigen Minuten durchgeführt. Entscheidend ist dabei eine gute Durchmischung der wässrigen und der organischen Phase. Nach der Reaktion werden die Phasen getrennt, die organische von restlicher Natronlauge befreit und destillativ getrennt. Nicht reagiertes Butanal wird rückgeführt. Die wässrige NaOH-Phase ist stark mit organischen Bestandteilen belastet und muss entsorgt oder zur erneuten Verwendung aufbereitet werden. Experimentelle Durchführungen des Verfahrens an basischen Festkörpern, wie Erdalkalioxiden, Zirkonoxid, Lanthanoxid [181] oder Alkali-modifizierten Alumina und Zeolithen [182], führten stets zu vergleichsweise niedrigen Ausbeuten und Selektivitäten des gewünschten Produkts.

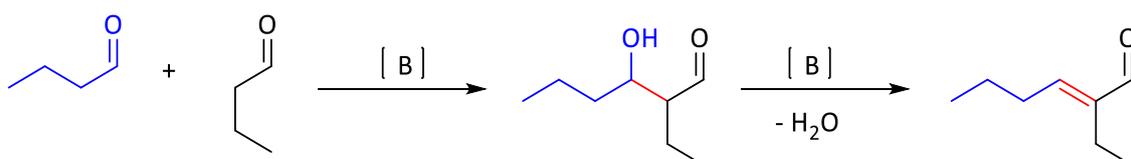


Abbildung 13 Allgemeine Reaktionsgleichung von *n*-Butanal zu 2-Ethylhex-2-enal; [B] steht für die Beteiligung eines basischen Katalysators

Die Aldol-Kondensation von *n*-Butanal ist ein zweistufiger Prozess, in dem zuerst eine Aldol-Addition von zwei Molekülen *n*-Butanal zu 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal führt, und eine darauffolgende Dehydratisierung (die eigentliche Aldol-Kondensation) zum Zielprodukt 2-Ethylhex-2-enal (Abbildung 13). Aldol-Addition (erster Reaktionsschritt in Abbildung 13) und Aldol-Kondensation (zweiter Reaktionsschritt in Abbildung 13) können gemeinsam auch als Aldol-Reaktion bezeichnet werden. Neben den beiden vorgestellten Produkten der Aldol-Reaktion von *n*-Butanal können diverse Nebenprodukte entstehen. Einige entscheidende davon sind in Abbildung 14 dargestellt [183].

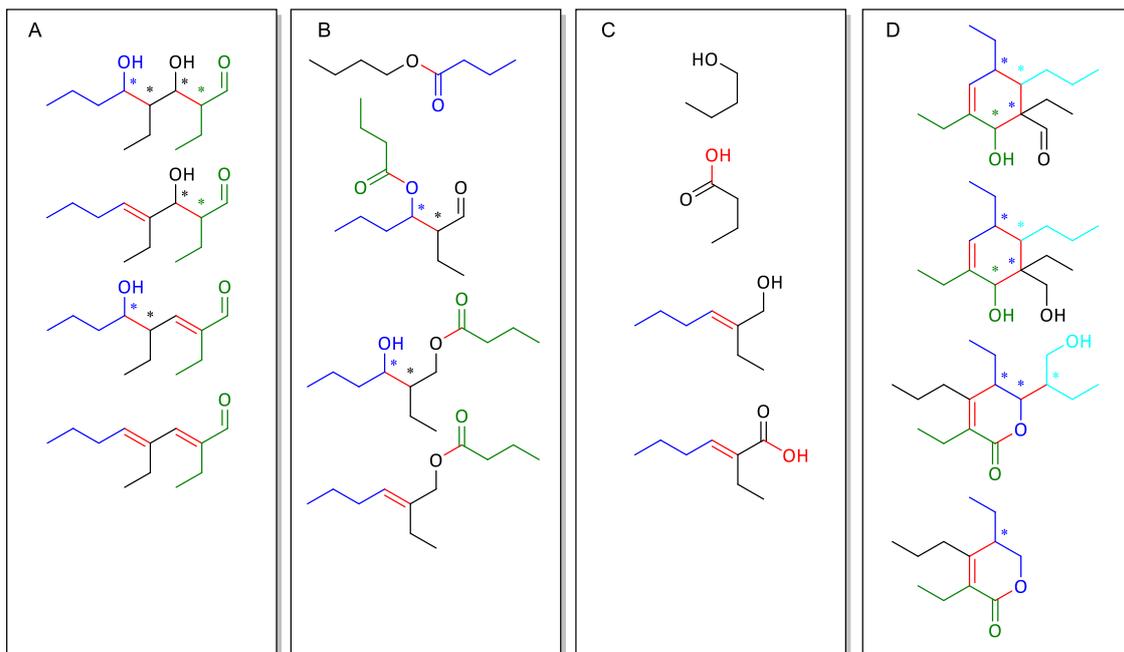


Abbildung 14 Bekannte Nebenprodukte der Aldol-Reaktion von *n*-Butanal; neu geknüpfte Bindungen in rot, Fragmente, die jeweils einem Äquivalent *n*-Butanal entsprechen, in schwarz, blau, grün und türkis dargestellt; chirale Kohlenstoffatome sind mit \* markiert

Sie entsprechen Produkten von weiteren Aldol-Reaktionen (**A**), Tishchenko-Reaktionen (**B**), Cannizzaro-Reaktionen (**C**) sowie Kombinationen derer (**D**). All jene Verbindungen, die in Abbildung 14 eine C-C-Doppelbindung oder zwei oder mehr Chiralitätszentren aufweisen, können sowohl in der (*E*)- oder (*Z*)-Form respektive als Stereoisomeren-Gemisch vorliegen, was das Produktspektrum weiter verkompliziert

## 2.7 Aufreinigung von Stoffgemischen durch Adsorption

Adsorption kann nicht nur zur Charakterisierung von Oberflächen genutzt werden, wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, sondern auch zur Trennung von Stoffgemischen. Dies setzt voraus, dass die zu trennenden Stoffe in fluider Phase vorliegen und unterschiedlich stark adsorbieren. In einfachster Form wird ein Gemisch zweier Substanzen A und B getrennt, indem es mit einem geeigneten Adsorptionsmittel in Kontakt gebracht wird. Komponente A adsorbiert selektiv am Adsorbens, während B in fluider Phase bleibt. Die fluide Phase wird vom beladenen Adsorbens abgetrennt, sodass im Idealfall Komponente B in Reinform in der fluiden Phase und A in Reinform als Adsorbat vorliegt. In der Realität adsorbiert fast immer auch eine gewisse Menge an B, und es kann auch eine Restkonzentration an A in der fluiden Phase verbleiben. Zudem bestehen viele relevante Stoffgemische aus mehr als zwei Verbindungen. Die adsorptive Trennung lässt sich sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen. Bei der diskontinuierlichen Variante werden fluide Phase und Adsorbens für einen gewissen Zeitraum in einem weitgehend geschlossenen System zusammengebracht und danach wieder voneinander getrennt. Häufiger wird die kontinuierliche Variante verwendet, bei der eine Packung des Adsorbens von der zu trennende Phase durchströmt wird. Die Adsorberpackung füllt sich vom Eingang her mit Adsorbat der Komponente A. Eine sogenannte Adsorptionszone durchläuft die Packung, in der Adsorption stattfindet. Hinter der Adsorptionszone ist das Adsorptiv bereits voll beladen, vor der Adsorptionszone noch nicht beladen. Erreicht die Adsorptionszone den Ausgang, so spricht man vom Durchbruch, und Komponente A kann dann auch im ausfließenden Fluidstrom detektiert werden. Wird der Fluidstrom weiterhin aufrechterhalten, so steigt die Konzentration der Komponente A am Ausgang bis zur Eingangskonzentration weiter an. Ab diesem Punkt ist der Adsorber vollständig beladen, und es findet keine weitere Stofftrennung mehr statt. Kontinuierliche Adsorptionen werden üblicherweise bereits vor dem Durchbruch unterbrochen, um Verunreinigungen zu vermeiden. Die Adsorberpackung kann entweder ausgetauscht oder auf verschiedene Weisen regeneriert werden (z. B. durch Temperaturerhöhung oder durch Drucksenkung und Spülen mit einem Reinstoff), um für eine erneute Nutzung verfügbar zu sein. Da Adsorption ein Oberflächenphänomen ist, werden bevorzugt Stoffe mit hoher spezifischer Oberfläche, wie Aktivkohlen, Kieselgel und Zeolithe, eingesetzt.

Besonders attraktiv ist eine adsorptive Stofftrennung, wenn kleine Anteile einer Substanz aus einer großen Stoffmenge abgetrennt werden müssen, wenn andere Trennverfahren aufgrund der Infrastruktur und des Platzbedarfes nicht eingesetzt werden können oder wenn andere Trennverfahren keine befriedigende Trennleistung erzielen. Industrielle Beispiele für adsorptive Stofftrennung finden sich in Kapitel 6 und Kriterien zur Wahl des Trennverfahrens in Kapitel 12 des Buches *Industrial Separation Processes* [184].

## 2.8 Hierarchische poröse Systeme

Die meisten realen porösen Materialien besitzen Poren unterschiedlicher Durchmesser (siehe PSD). Dies allein klassifiziert sie jedoch noch nicht als hierarchisch. Vielmehr bedeutet Hierarchie in porösen Stoffen, dass Poren kleinen Durchmessers durch Poren größeren Durchmessers zugänglich sind. Dies ist z. B. der Fall bei einer weiten Pore, die sich in viele engere Poren teilt, oder bei einer weiten Pore, von der viele engere Poren abzweigen [185]. Eine aktuelle Übersicht zur Hierarchie poröser Materialien geben Schwieger et al. [186]. Der treibende Faktor zur Entwicklung hierarchisch poröser Stoffe ist es, enge Poren mit weiten zu verbinden und so „Transportporen“ zu generieren, die einen erhöhten Stoffaustausch generieren. Ein besonderer Forschungsschwerpunkt liegt auf der Kombination von mikroporösen Zeolithen mit Meso- oder Makroporen [185, 187–189]. Diese Thematik ist besonders aussichtsreich, da einige Zeolithe in großen Mengen verwendet werden und eine Erweiterung um Transportporen ihre Anwendbarkeit weiter verbessern könnte. Zur weniger erforschten Kombination von Meso- mit Makroporen berichteten Danumah et al. [190] die Synthese von MCM-48 in Gegenwart von Latexkugeln mit einem Durchmesser von ca. 400 nm. Das nach Calcinieren erhaltene Material wies Makroporen in der Größenordnung der Latexkugeln auf und zusätzlich geordnete Mesoporen des MCM-48 im Wandmaterial. Oh et al. [191] stellten durch Zugabe von ca. 220 nm großen Polystyrolkugeln zu einem MCM-41-Synthesegemisch geordnete makroporöse Skelettstrukturen her, deren Wände aus geordnetem MCM-41 bestanden. Davis et al. [192] zogen bakterielle Fäden aus einer *Bacillus Subtilis*-Kultur, die sie trockneten und anschließend in ein Silica-Sol tauchten. Die faserige Makrostruktur blieb nach dem Calcinieren erhalten und unter dem Elektronenmikroskop war eine hochporöse Struktur erkennbar. Weitere Beispiele zu meso-makroporösen Materialien sind im Review von Yuan et al. [193] zu finden.

## 2.9 Verwendung geordneter mesoporöser Materialien

Trotz des immensen Forschungsaufwands in dem Gebiet finden OMS noch in keinem technischen Prozess Anwendung. Von den potentiellen Einsatzgebieten sind Katalyse, Adsorption und Medikamentverabreichung (*drug delivery*) die aussichtsreichsten und am intensivsten bearbeiteten. Im Folgenden werden Beispiele für diese drei Gebiete genannt.

### *Katalyse*

Durch die Möglichkeit organische Gruppen in OMS zu immobilisieren, können Reaktionen, die klassischer Weise in homogener Phase katalysiert werden, auf eine heterogene Reaktionsführung übertragen werden. So wurde beispielsweise die Knövenagel-Reaktion bereits häufig an basisch modifizierten OMS durchgeführt. Die Knövenagel-Reaktion ist eine Kondensation einer Carbonylverbindung mit einer C-H-aziden Verbindung. Als Katalysator sind schwache Basen erforderlich. co-kondensierte und grafted OMS mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, wie Aminopropyl, N-Piperidinopropyl, Piperazinopropyl, Methylaminopropyl, Dimethylaminopropyl und

deutlich größeren organischen, basischen Gruppen, wurden für den Einsatz zur Knövenagel-Reaktion getestet [89, 103, 129, 194–203]. Diese Reaktion ist eine beliebte Testreaktion, da sie bereitwillig, schnell (< 24 h) und oft sehr selektiv abläuft, sofern gängige Substrate, wie z. B. Benzaldehyd und Malonsäureester, eingesetzt werden. Eine weitere Reaktion, die üblicherweise basenkatalysiert in homogener Phase stattfindet, ist die Michael-Addition. Diese ist eine Addition eines Nukleophils an eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung. OMS modifiziert mit oben erwähnten funktionellen Gruppen und ähnlichen Gruppen wurden als Katalysatoren für exemplarische Verbindungen in der Michael-Addition eingesetzt [79, 198, 200, 204–206]. Auch die oben erwähnte Aldol-Reaktion wurde an diversen basisch modifizierten OMS mit unterschiedlichen Substraten getestet [196, 198, 207]. Häufiger wird die Henry-Reaktion, eine Sonderform der Aldol-Reaktion, durchgeführt [81, 200, 205–206]. Bei der Henry-Reaktion reagiert die Carbonylverbindung mit einer aliphatischen Nitroverbindung, weswegen die Reaktion auch als Nitroaldol-Reaktion bekannt ist. Andere basenkatalysierte Reaktionen, wie die Claisen-Schmidt [81, 203, 208], Baylis-Hillman [209] und Umesterungen [129–130] wurden verhältnismäßig seltener untersucht. Diese Beispiele stellen nur eine Auswahl aus den Untersuchungen von OMS als Katalysatoren im Bereich der Basenkatalyse dar. Experimente zu OMS als Katalysatoren in z. B. Säurekatalyse lassen sich zahlreich in der Literatur finden und sind teilweise in den oben erwähnten Reviews genannt.

### *Adsorption*

Die hohe spezifische Oberfläche und die Möglichkeit zur Modifikation dieser prädestinieren OMS für einen Einsatz als Adsorbentien. In der Forschung wurden diverse Studien veröffentlicht, die die Adsorption von schädlichen Stoffen aus Wasser an OMS untersuchten [210]. Häufig sind die OMS modifiziert und die Schadstoffe Schwermetallionen [211–214] oder Farbstoffmoleküle [215–221]. Auch die Trennung von proteinogenen Aminosäuren in wässriger Lösung wurde, zumindest für ausgewählte Systeme, an OMS untersucht [222–227]. Neben der Adsorption von Stoffen aus der Flüssigphase findet die Entfernung von Schadstoffen aus der Luft, sogenannten volatilen organischen Stoffen (VOC – *Volatile Organic Compounds*) [228–231], und neuerdings auch die Adsorption von CO<sub>2</sub> an basisch modifizierten OMS [232–236] wissenschaftliche Beachtung.

### *Drug Delivery*

Wirkstoffe zur humanmedizinischen Verabreichung erzielen teilweise eine verbesserte Wirkung, wenn sie über einen bestimmten Zeitraum oder nach einer gewissen Zeit, z. B. nachdem sie bei oraler Verabreichung den Magen passiert haben, freigesetzt werden. Mesoporöse Silicamaterialien können zu diesem Zweck mit entsprechenden Wirkstoffen beladen werden und über Modifikationen der Porenwand oder des Porenausgangs diesen Wirkstoff gezielt freisetzen. Der grundlegende Vorteil von Silica ist seine Biokompatibilität [237–238]. Die Mesoporen von OMS bieten hohe

Beladungskapazitäten für gängige Medikamente, wie Ibuprofen, Vancomycin, Carbamazepin und Diclofenac, die durch organische Modifikation weiter gesteigert werden können [239–242]. Dabei ist stets die kontrollierte Freisetzung im Körper im Fokus. Eine Möglichkeit dazu, ist die Porenöffnungen so zu verschließen, dass sie sich nur bei Änderung einzelner Parameter (z. B. pH-Wert) wieder öffnen und den gespeicherten Wirkstoff freigeben [243]. Um eine lokal eingegrenzte Freisetzung zu gewährleisten, könnten wirkstoffbeladene OMS auch an ausgewählten Stellen im Körper implantiert werden [244]. Durch die hohe Biokompatibilität ist es auch möglich OMS Nanopartikel herzustellen, die von lebenden Zellen aufgenommen werden, ohne diese abzutöten. Dadurch lassen sich Wirkstoffe gezielt in Zellen transportieren [245–247].

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Synthese geordneter mesoporöser Silica

Um eine gute Vergleichbarkeit von Ergebnissen sowohl innerhalb der vorliegenden Arbeit als auch mit der Literatur gewährleisten zu können, wurden MCM-41 und SBA-15 als exemplarische Materialien aus der immensen Vielfalt an OMS, die sich abgesehen von ihren Synthesebedingungen in ihrer Porenstruktur, Porendurchmesser, Wandstärke, hydrothormaler Stabilität und Periodizität unterscheiden, gewählt. Beide Materialien verfügen über hexagonal angeordnete Poren, die sich in eine Richtung ausdehnen. Entscheidende Unterschiede sind der Porendurchmesser und die Wandstärke, die beide bei MCM-41 geringer sind als bei SBA-15.

#### 3.1.1 Synthese von MCM-41

Um einen MCM-41 mit möglichst hoher Oberfläche und guter Ordnung der Mesoporen zu erhalten, wurden exemplarisch drei sehr unterschiedliche Synthesevorschriften ausgewählt und die Produkte verglichen. Diese unterscheiden sich besonders bei der Alterung und im pH-Wert, der im Basischen [232], Neutralen [248] und Sauren [249] liegt. Alle Ansätze wurden auf die gleiche Menge an TEOS (100 mmol) umgerechnet. Nach der Synthese wurden die Materialien für mindestens 24 h bei 50 °C getrocknet.

##### Basische MCM-41-Synthese nach Zhao [232]:

- 1) 7.3 g CTAB (20 mmol) wurden in 180 mL Wasser gelöst und bei 30 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt (ca. 30 min).
- 2) 4.6 mL 70%iger Ethylaminlösung (2.6 g, 57.9 mmol) wurden hinzugegeben.
- 3) 22.13 mL TEOS (20.8 g, 100 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 2 h bei 30 °C gerührt.
- 4) Das Reaktionsgemisch wurde in einen PTFE-Einsatz gefüllt, welcher im Autoklaven für 48 h auf 100 °C erhitzt wurde.
- 5) Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

##### Neutrale MCM-41-Synthese nach Corma [248]:

- 1) 18.2 g CTAB (50 mmol) wurden 30 min in 36 mL Wasser bei Raumtemperatur gerührt.
- 2) 22.13 mL TEOS (20.8 g, 100 mmol) wurden hinzugegeben.
- 3) 0.30 mL Ethanolamin (0.31 g, 5 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 h bei Raumtemperatur gerührt.
- 4) Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und mit Wasser und Aceton gewaschen.

#### Saure MCM-41-Synthese nach Babonneau [249]:

- 1) 22.13 mL TEOS (20.8 g, 100 mmol) wurde mit 23.3 mL Ethanol (18.4 g, 400 mmol) und 3 mL 37%iger Salzsäure 2 h bei Raumtemperatur gerührt.
- 2) Dazu wurde eine Lösung bestehend aus 4.37 g CTAB (12 mmol), 76.2 mL 37%ige Salzsäure (90.7 g) und 176.8 mL Wasser gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt.
- 3) Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und mit Wasser gewaschen.

#### **3.1.2 Synthese von SBA-15**

Unterschiedliche in der Literatur [27] beschriebene SBA-15-Synthesen weichen nicht so stark voneinander ab, wie die oben erwähnten MCM-41-Synthesen. Zwei Synthesen mit verschiedenen Wassergehalten und unterschiedlichen Alterungstemperaturen und Alterungsdauern gewählt.

#### SBA-15-Synthese nach Zhao [232]:

- 1) 5.6 g P123 (ca. 1 mmol) wurden in 130.5 mL Wasser und 29.5 mL 37%iger Salzsäure (35.1 g) bei 40 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt (ca. 1 h).
- 2) 13.14 mL TEOS (12.35 g, 59.3 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 24 h bei 40 °C gerührt.
- 3) Das Reaktionsgemisch wurde in einen PTFE-Einsatz gefüllt, welcher im Autoklaven für 24 h auf 120 °C erhitzt wurde.
- 4) Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

#### SBA-15-Synthese nach Meynen [27]:

- 1) 4 g P123 (ca. 0.7 mmol) wurden in 130 mL Wasser und 20 mL 37%iger Salzsäure (23.8 g) bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung gerührt (ca. 1 h).
- 2) 9.14 mL TEOS (8.6 g, 41.3 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 7.5 h bei 45 °C gerührt.
- 3) Das Reaktionsgemisch wurde in einen PTFE-Einsatz gefüllt, welcher im Autoklaven für 15.5 h auf 80 °C erhitzt wurde.
- 4) Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser gewaschen.

### 3.1.3 Synthese von makro-mesoporösen Materialien

Makro-mesoporöse Materialien wurden unter Zugabe von kommerzieller feuchter Bäckerhefe (*Saccharomyces Cerevisiae*) hergestellt. Die Beschreibung der Synthesen sind in den Beispielen der entsprechenden Patentanmeldung zu finden [250] und im Folgenden aufgeführt. Die MCM-41- und SBA-15-Ansätze nach Zhao [232] wurden um die Zugabe von Hefe erweitert, um das mesoporöse Porensystem durch Makroporen zu ergänzen [251].

#### Makro-mesoporöse MCM-41-Synthese nach Thomé [251]:

- 1) 10 g feuchte Bäckerhefe wurden in 180 mL Wasser suspendiert und bei 30 °C für 30 min gerührt.
- 2) 7.3 g CTAB (20 mmol) wurden hinzugefügt und bei 30 °C weitere 30 min gerührt
- 3) 4.6 mL 70%iger Ethylaminlösung (2.6 g, 57.9 mmol) wurden hinzugegeben.
- 4) 22.13 mL TEOS (20.8 g, 100 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 2 h bei 30 °C gerührt.
- 5) Das Reaktionsgemisch wurde in einen PTFE-Einsatz gefüllt, welcher im Autoklaven für 48 h auf 100 °C erhitzt wurde.
- 6) Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

#### Makro-mesoporöse SBA-15 Synthese

- 1) 5.6 g P123 (ca. 1 mmol) wurden in 130.5 mL Wasser und 29.5 mL 37%iger Salzsäure (35.1 g) bei 40 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt (ca. 1 h).
- 2) 5.9 g feuchte Bäckerhefe wurden hinzugefügt und weitere 30 min bei 40°C gerührt.
- 3) 13.14 mL TEOS (12.35 g, 59.3 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 24 h bei 40 °C gerührt.
- 4) Das Reaktionsgemisch wurde in einen PTFE-Einsatz gefüllt, welcher im Autoklaven für 24 h auf 120 °C erhitzt wurde.
- 5) Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

## 3.2 Templatentfernung und Modifikation

### 3.2.1 Templatentfernung durch Calcinieren

Die zuvor getrockneten Materialien (mindestens 24 h, 50 °C) wurden in einen Porzellantiegel gegeben und in einem Muffelofen calciniert. Die Temperatur wurde mit einer Rampe von 1 °C/min von Raumtemperatur bis auf 550 °C erhöht und dort für ca. 8 h gehalten. Der Muffelofen verfügt über eine passive Luftzufuhr, sodass ein moderater Gasaustausch angenommen werden kann.

### 3.2.2 Templatentfernung durch Extraktion

Die zuvor getrockneten Materialien (mindestens 24 h, 50 °C) wurden in einem Rundkolben vorgelegt, mit dem jeweiligen Extraktionsmittel beaufschlagt und eine definierte Zeit bei 60 °C Temperatur gerührt, dann abfiltriert und getrocknet. Die Menge an Extraktionsmittel wurde auf 250 mL (MCM-41) und 500 mL (SBA-15) pro Gramm Substanz festgelegt. Zum Vergleich wurden unterschiedliche Extraktionszeiten und Extraktionsmittel verwendet. Die gewählten Extraktionszeiten betragen 5 h und 24 h, die verschiedenen Extraktionsmittel waren Aceton, Ethanol, 0.1 M HCl/Ethanol, 0.1 M Essigsäure/Ethanol, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ethanol und 0.1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/Ethanol.

### 3.2.3 co-Kondensation

Die Synthesen wurden analog zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen durchgeführt. Dabei wurden 5 mol% des Silicaprecursors TEOS durch das jeweilige funktionalisierte Silan ersetzt. Durchgeführt wurden die MCM-41- und die SBA-15-Synthese nach Zhao [232]. Zur MCM-41-Synthese wurden demnach 95 mmol TEOS und 5 mmol des funktionalisierten Silans eingesetzt. Im Falle des SBA-15 wurden entsprechend 56.3 mmol TEOS und 3 mmol funktionalisiertes Silan eingesetzt.

Eingesetzte funktionalisierte Silane sind:

- 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)
- 3-Aminopropyldimethylethoxysilan (APDMES)
- 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan (PETES)
- 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES)

### 3.2.4 Grafting

Grafting wurde in Toluol als Lösemittel durchgeführt. Die Silica wurden vor der Modifikation mindestens 24 h bei 50 °C getrocknet, um physisorbiertes Wasser zu entfernen. Das templatfreie Silica wurde in Toluol suspendiert (pro 1 g Silica 50 mL) und die Suspension auf 80 °C erhitzt. Der jeweilige Modifikator wurde langsam hinzugegeben und weitere 3 h bei 80 °C gerührt. Je Gramm MCM-41 wurden 0.9 mmol Modifikator und je Gramm SBA-15 0.86 mmol Modifikator zugegeben. Verdampfende Lösemittel wurden mit einem Rückflusskühler kondensiert. Das modifizierte Silica wurde mit einem Büchnertrichter abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Folgende Modifikatoren wurden eingesetzt:

- 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)
- 3-Aminopropyldimethylethoxysilan (APDMES)
- 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan (PETES)
- 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES)
- N,N*-Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DMAPTMS)
- N*-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (MAPTMS)

### 3.2.5. Nomenklatur der verwendeten Materialien

Aufgrund der hohen Anzahl unterschiedlicher Substanzen wird ein kurzer systematischer Name für alle modifizierten und nicht modifizierten Materialien eingeführt. Dieser besteht aus drei Einheiten, die mit Bindestrichen voneinander getrennt sind. Die erste Einheit gibt Auskunft, ob das Material unbehandelt aus der Synthese stammt (**P** – *Pristine*), calciniert (**X**), co-kondensiert (**C**) oder gegräftet (**G**) ist. Die zweite Einheit gibt Auskunft darüber, ob: kein (**0**), 3-Aminopropyltriethoxysilan (**AP**), 3-Aminopropyltrimethylethoxysilan (**APDM**), 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan (**PE**), 4-Aminobutyltriethoxysilan (**AB**), *N,N*-Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (**DMAP**) oder *N*-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (**MAP**) als Modifikator verwendet wurde. Die letzte Einheit gibt an, ob das Material ein MCM-41 (**M**), ein SBA-15 (**S**), ein makro-mesoporöser MCM-41 zu dessen Synthese Hefe gegeben wurde (**HM**) oder ein makro-mesoporöser SBA-15 zu dessen Synthese Hefe gegeben wurde (**HS**), ist. Die Strukturformeln der Modifikatoren sind mit ihren Namen und den jeweiligen Kurzformen des Namens in Abbildung 15 zusammengefasst. Die untersuchten Materialien sind darüber hinaus in Tabelle 2 aufgezählt und beschrieben.

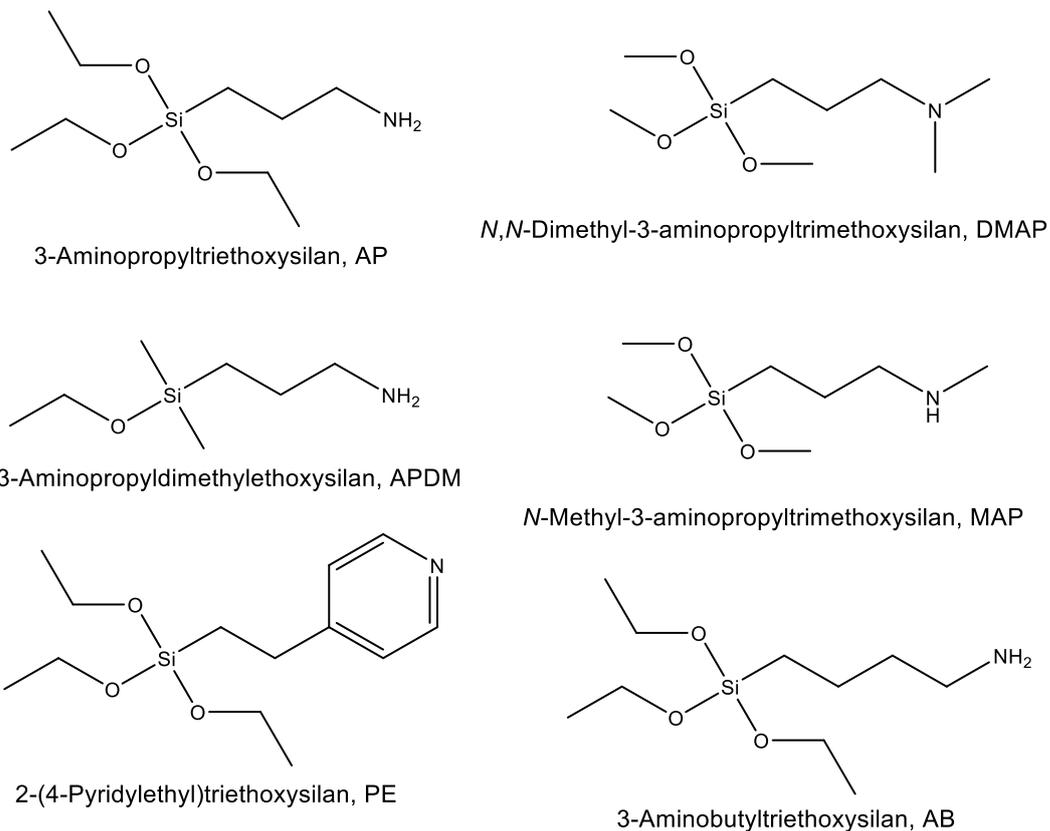


Abbildung 15 Verwendete Modifikatoren

Tabelle 2 Übersicht über die verwendeten Materialien

Name	Präparation	Modifikator	Materialklasse
P-0-M	unbehandelt	keiner	MCM-41
X-0-M	calciniert	keiner	MCM-41
C-AP-M	co-kondensiert	3-Aminopropyltriethoxysilan	MCM-41
C-APDM-M	co-kondensiert	3-Aminopropyldimethylethoxysilan	MCM-41
C-PE-M	co-kondensiert	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	MCM-41
C-AB-M	co-kondensiert	4-Aminobutyltriethoxysilan	MCM-41
G-AP-M	gegraftet	3-Aminopropyltriethoxysilan	MCM-41
G-APDM-M	gegraftet	3-Aminopropyldimethylethoxysilan	MCM-41
G-PE-M	gegraftet	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	MCM-41
G-AB-M	gegraftet	4-Aminobutyltriethoxysilan	MCM-41
G-DMAP-M	gegraftet	<i>N,N</i> -Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan	MCM-41
G-MAP-M	gegraftet	<i>N</i> -Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan	MCM-41
P-0-S	unbehandelt	keiner	SBA-15
X-0-S	calciniert	keiner	SBA-15
C-AP-S	co-kondensiert	3-Aminopropyltriethoxysilan	SBA-15
C-APDM-S	co-kondensiert	3-Aminopropyldimethylethoxysilan	SBA-15
C-PE-S	co-kondensiert	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	SBA-15
C-AB-S	co-kondensiert	4-Aminobutyltriethoxysilan	SBA-15
G-AP-S	gegraftet	3-Aminopropyltriethoxysilan	SBA-15
G-APDM-S	gegraftet	3-Aminopropyldimethylethoxysilan	SBA-15
G-PE-S	gegraftet	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	SBA-15
G-AB-S	gegraftet	4-Aminobutyltriethoxysilan	SBA-15
G-DMAP-S	gegraftet	<i>N,N</i> -Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan	SBA-15
G-MAP-S	gegraftet	<i>N</i> -Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan	SBA-15
P-0-HM	unbehandelt	keiner	MCM-41 + Hefe
X-0-HM	calciniert	keiner	MCM-41 + Hefe
G-AP-HM	gegraftet	3-Aminopropyltriethoxysilan	MCM-41 + Hefe
G-APDM-HM	gegraftet	3-Aminopropyldimethylethoxysilan	MCM-41 + Hefe
G-PE-HM	gegraftet	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	MCM-41 + Hefe
G-AB-HM	gegraftet	4-Aminobutyltriethoxysilan	MCM-41 + Hefe
P-0-HS	unbehandelt	keiner	SBA-15 + Hefe
X-0-HS	calciniert	keiner	SBA-15 + Hefe
G-AP-HS	gegraftet	3-Aminopropyltriethoxysilan	SBA-15 + Hefe
G-APDM-HS	gegraftet	3-Aminopropyldimethylethoxysilan	SBA-15 + Hefe
G-PE-HS	gegraftet	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	SBA-15 + Hefe
G-AB-HS	gegraftet	4-Aminobutyltriethoxysilan	SBA-15 + Hefe

### 3.3 Charakterisierung der geordneten mesoporösen Silica

#### 3.3.1 Charakterisierung durch Tieftemperaturstickstoffadsorption

Tieftemperaturstickstoffadsorptionsmessungen wurden an einem Micromeritics ASAP 2060 bei 77.3 K durchgeführt. Alle Proben wurden entweder direkt nach dem Calcinieren oder nach einer Aktivierung (24 h, 50 °C, 6-8 mbar) gemessen. Dazu wurden jeweils ca. 100 mg der Probe in das Probengefäß eingewogen und mit einem *Seal Frit* gegen atmosphärische Feuchtigkeit geschützt. Die Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) wurden vom linearen Bereich der BET-Gleichung (2) berechnet (üblicherweise  $p/p_0 = 0.05-0.24$ ). Die PSD und der Porendurchmesser ( $d_p$ ) wurde mit der BJH-Gleichung vom Desorptionsast berechnet, unter Zuhilfenahme der KJS-Korrekturwerte und der KJS-Thickness-Curve. Vom adsorbierten Gasvolumen bei  $p/p_0 = 0.99$  wurde das Gesamtporenvolumen ( $V_p$ ) bestimmt.

#### 3.3.2 Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie

Alle XRD-Messungen wurden an einem PANalytical Empyrean mit Bragg-Brentano HD Geometrie und Line-Fokus durchgeführt. Die Röntgenquelle war ausgestattet mit einer Kupferanode und wurde mit 40 kV und 40 mA betrieben. Das Verhältnis der  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  (Wellenlänge 0.1540598 und 0.1544426 nm) Strahlung betrug 0.5. Der Detektor war ein PIXcel1D-Medipix3 Detektor mit 255 Kanälen, die gleichzeitig verwendet wurden. Messungen der SBA-Materialien wurden zwischen  $2\theta = 0.5-10^\circ$  und der MCM-Materialien zwischen  $2\theta = 1.4-10^\circ$  durchgeführt. Aufgrund der geringen Winkel wurden im eintreffenden Strahl eine 4 mm Maske, ein  $1/32^\circ$  SAXS *divergence* Schlitz und ein  $1/8^\circ$  *anti-scatter* Schlitz eingesetzt. Nach der Probe befindet sich eine 7.5 mm Maske. Sowohl im eintreffenden als auch im diffraktierten Strahl sind jeweils 0.04 rad Soller-Schlitze eingesetzt. Die Schrittweite der Messung betrug  $0.01^\circ$  und die Messzeit pro Schritt 150 s. Eine kleine Menge der Probe wurde zur Messung in den Reflektions-Transmissions-Spinner gepresst und auf eine ebene Oberfläche geachtet.

#### 3.3.3 Charakterisierung durch elektronenmikroskopische Methoden

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) wurden mit einem Hitachi S3200N gemacht. Um die Probenoberfläche elektrisch leitfähig zu machen, wurden die kleinen Proben auf einem Kupfernetz vor der Einschleusung ins Gerät mit einer ca. 15 nm dicken Goldschicht besputtert. TEM-Aufnahmen wurden an einem Jeol2100F gemacht. Die Proben wurden auf ein Kupfernetz aufgebracht und in das Gerät eingeschleust.

#### 3.3.4 Charakterisierung durch Kernspinresonanzspektroskopie

Die Festkörper-MAS-NMR-Messungen wurden an einem Bruker AVANCE III 500 durchgeführt. Der verwendete 1.9 mm Zirkonoxid-Spinner wurde mit 14 kHz rotiert.  $^1\text{H}$ -Nuklei wurden bei 500 MHz mit Einzelpuls-Experimenten gemessen. Entsprechende Werte wurden zur *cross polarization* von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Kernen verwendet.  $^{29}\text{Si}$ -Kerne wurden mit 99 MHz und  $^{13}\text{C}$ -Kerne mit 126 MHz gemessen.

Flüssig-NMR-Messungen wurden an einem Bruker AVANCE 300 mit Autosampler durchgeführt. Zur Messung wurde die *auto-shim*- und *auto-lock*-Funktion verwendet. <sup>13</sup>C-Nuklei wurden mit 75 MHz und <sup>1</sup>H-Nuklei mit 300 MHz gemessen. Das *lock*-Signal des Lösemittels (D<sub>2</sub>O) wurde bei jeder Messung verwendet, und das Signal des Protonenpeaks der D<sub>2</sub>O-Lösung wurde manuell auf 4.79 ppm korrigiert.

### **3.3.5 Charakterisierung durch thermogravimetrische Analyse**

TGA-Messungen wurden sowohl an einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 als auch an einem Mettler Toledo TGA 2 durchgeführt. Für die Messungen wurden 3–10 mg der Probe in einen 70 µl Alumina-Tiegel gefüllt. Von den Messkurven wurde eine Blindkurve des leeren Alumina-Tiegels abgezogen. Die Messungen wurden zwischen 40 und 800 °C mit einer Temperaturrampe von 10 °C/min durchgeführt. Als Messgas wurde ein Fluss von 50 ml synthetische Luft/min eingestellt.

### **3.3.6 Charakterisierung durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Alle XPS-Experimente wurden an der Beam Line 5.2 des Siam Photon Laboratories am Synchrotron Light Research Institutes in Nakhon Ratchasima, Thailand durchgeführt. Die Proben wurden mit Kohlenstoffklebeband auf dem Probenträger befestigt. Die Übersichtsmessung des gesamten Spektrums wurde aus 3 Messungen gemittelt, die einzelnen Ausschnitte aus je 5–15 Messungen. Zur Auswertung und Dekonvolierung wurde die MultiPak-Software verwendet. Zur Kalibrierung wurde das intensivste Kohlenstoffsignal bei jedem Spektrum manuell auf 284.8 eV gesetzt.

### **3.3.7 Charakterisierung durch CHN-Analyse**

CHN-Analysen wurden an einem EuroEA 3000 Elemental Analyser durchgeführt. Die Probengröße betrug 1–2 mg. Vor der Messung wurde eine Bypass- und eine Leermessung gemessen. Zusätzlich wurden zwei Kalibriermessungen mit Sulfanilamid als Standardsubstanz für N, C, H und S durchgeführt.

### **3.3.8 Charakterisierung durch Quecksilberporosimetrie**

Für die Quecksilberporosimetrie-Messungen wurden ein Thermo Fisher Scientific Pascal140 Porosimeter und ein Pascal404 Porosimeter verwendet. Die Messungen wurden in einem Druckbereich von 0.013–400 MPa mit einem Anstieg von 6–19 MPa/min bei 20–22 °C von Gaurav Gupta (DLR, ehemals NEXTenergy) durchgeführt.

### 3.4 Aldol-Kondensation von *n*-Butanal

Die katalysierte Aldol-Kondensation von *n*-Butanal wurde in 7 mL-Vials mit Septum in einem Rüttler (Abbildung 16) durchgeführt. Die vier Reihen des Rüttlers ließen sich unabhängig voneinander temperieren. Jede Reihe verfügte über 6 Vial-Halterungen, sodass mehrere Versuche gleichzeitig durchgeführt werden konnten. Vor der Reaktion wurde der Katalysator (200 mg) in Pulverform mit 4.2 mL THF im jeweiligen Vial vorgelegt und auf Reaktionstemperatur gebracht. THF wurde als Lösemittel gewählt, da es nicht mit Butanal reagiert und sowohl Butanal als auch alle Reaktionsprodukte, wie Wasser, löst. Die Verwendung von THF gestattete es, über den gesamten Reaktionsverlauf eine homogene flüssige Phase zu gewährleisten, sodass keine zusätzliche Limitierung durch flüssig-flüssig Phasenübergänge auftreten konnte. Darüber hinaus zeichnet sich THF durch eine niedrige Toxizität und eine gute Trennung von *n*-Butanal im verwendeten GC-Programm (siehe unten) aus. Als Reaktionstemperatur wurde 60 °C gewählt, um einen zu hohen Überdruck im Vial zu vermeiden. Nachdem der vorgelegte Katalysator und das THF die Reaktionstemperatur erreicht hatten, wurden 2.1 mL *n*-Butanal zugegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe des *n*-Butanals wurde als Startpunkt der Reaktion gewertet. Nach definierten Zeiträumen wurde durch das Septum des Vials eine 0.2 mL Probe gezogen und durch einen Spritzenfilter (PTFE-Membran, 0.2 µm Porendurchmesser) in ein GC-Vial gegeben. Der Filter war notwendig, um suspendierten Katalysator, der mit der Probe in die Spritze aufgezogen wurde, abzutrennen. Die Probe wurde mit weiteren 0.4 mL THF verdünnt und in den Probenhalter eines 7673 Autosamplers gestellt, der an einem HP 5890 II GC montiert war. Die Parameter des GC sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



Abbildung 16 Rüttler mit vier temperierbaren Reihen, für jeweils 6 Proben

Tabelle 3 GC Parameter zur Analyse des Produktgemisches der Aldol-Reaktion von *n*-Butanal

Säule	CP-Wax 52 CB, 51 m, Durchmesser: 0.25 mm, Filmdicke: 0.25 µm
Detektor	FID, 285 °C, 3.5 bar Luft, 1.5 bar H <sub>2</sub> Makeup: 4 bar N <sub>2</sub>
Inlet	250 °C, Split 1:1
Trägergas	H <sub>2</sub> , 3.4 mL/min
Ofenprogramm	35 °C 5 min 5 °C/min bis 80 °C, 10 min isotherm 5 °C/min bis 190 °C, 4 min isotherm
Injektor	7673 Autosampler 1 µL Spritze; 0.1 µL Injektionsvolumen

Die Retentionszeiten von THF, *n*-Butanal, 2-Ethylhex-2-enal, Dibutylether, Butanol und 2-Ethylhexanol wurden durch Injektion von Referenzsubstanzen ermittelt. Weitere Produkte wurden durch einzelne GC-MS-Messungen identifiziert. Die Retentionszeiten und Zuordnungen zu den Stoffen sind im Anhang (Tabelle 17) zu finden.

### 3.5 Adsorption von Methylenblau

Kinetische Adsorptionsmessungen von Methylenblau aus wässriger Phase wurden an MCM-41 und makro-mesoporösem MCM-41 durchgeführt. Dazu wurde eine Stammlösung von 200 mg Methylenblau in einem Liter Wasser (625  $\mu\text{mol/L}$ ) angesetzt. UV-VIS Absorptionen wurden mit einem Shimadzu UV-2450 Spektrophotometer mit 1 cm PS-Küvetten gemessen. Zum Erstellen einer Kalibriergeraden wurden Teile der Stammlösung viermal auf je 1, 2, 3, 4 und 5 mg/L verdünnt und die charakteristische Absorption bei 660 nm gemessen. Jede Probe wurde zweimal hintereinander gemessen und der Mittelwert genommen.

Adsorptionsexperimente wurden in gerührten Rundkolben bei Umgebungstemperatur ( $21 \pm 2$  °C) durchgeführt. Auf eine pH-Wert Pufferung wurde verzichtet, da pH-Werte um 7 am besten geeignet sind für eine Adsorption von Methylenblau an Silica [220]. Es wurden 100 mg des jeweiligen Adsorbens in 50 mL einer 20 mg/L Methylenblaulösung gegeben und in unterschiedlichen Abständen 1 mL Probe gezogen. Die Probe wurde durch ein Stück Filterpapier, das zwischen Spritze und Kanüle befestigt war von suspendiertem Adsorbens befreit und in einer Küvette mit 3 mL Wasser auf 4 mL aufgefüllt. Das Ergebnis der UV-VIS-Absorption wurde im Anschluss mit 4 multipliziert und mithilfe der Geradengleichung der linearen Regression der Kalibriergeraden die Konzentration an Methylenblau bestimmt.

### 3.6 Auswertungen

Größen, deren Berechnung aus Messwerten nicht trivial ist, werden im Folgenden beschrieben. Dazu zählen bei der Aldol-Kondensation von *n*-Butanal der Umsatz  $X$ , die Ausbeute des jeweiligen betrachteten Produktes  $Y$ , die Selektivität zum jeweiligen Produkt  $S$ , die Wechselzahl TOF (*Turn Over Frequency*) und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ . Dazu kommt die Berechnung der Gitterkonstante  $a_0$  aus XRD-Messungen. Bei der Berechnung von  $X$ ,  $Y$  und  $S$  wurden die Peakflächen der Signale von *n*-Butanal und der detektierten Produkte in den einzelnen Gaschromatogrammen verwendet. Auf eine Korrektur der Peakflächen, z. B. nach dem *Effective Carbon Number* (ECN) Konzept, wurde verzichtet, da zum einen die zu erwartende Änderung der ECN im Reaktionsfortschritt nur minimal ausfällt und zum anderen mehrere Nebenprodukte berücksichtigt werden sollen, deren genaue Struktur nicht bekannt ist und für die sich dementsprechend keine ECN berechnen lässt. Die erhaltenen  $X$ ,  $Y$  und  $S$  lassen sich dementsprechend als von den Peakflächen abgeleitete Prozentwerte betrachten, die nicht der Stöchiometrie, sondern den Anteilen der Menge an oxidierbarem Kohlenstoff der jeweiligen Substanz an der Gesamtmenge an oxidierbarem

Kohlenstoff der Messung verstehen, die mit einem kleinen Fehler behaftet sind, der durch eine Änderung des Oxidationszustandes einzelner Kohlenstoffatome im Verlauf der Reaktion hervorgerufen wird.

### *Berechnung des Umsatzes*

Zur Berechnung des Umsatzes X wurde angenommen, dass während der Reaktion weder Edukte noch Produkte das Reaktionsgemisch verlassen und die detektierte Menge an *n*-Butanal zu einem beliebigen Zeitpunkt dem Anteil an nicht umgesetztem Edukt entspricht. Die Fläche des *n*-Butanals wurde durch die Summe aus der Fläche des *n*-Butanals und aller Produkte geteilt (Gleichung (8)). Da 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal (2E3HH) sowohl als Produkt als auch als Verunreinigung im *n*-Butanal vorkommt, wurde ein anteiliger Wert für die Fläche des Anteils, der als Verunreinigung vorlag, von dem Wert des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal-Signals abgezogen. Um Schwankungen des exakten Verhältnisses des Lösemittels und des Edukts zwischen den einzelnen Messungen und Schwankungen in den Größen der einzelnen entnommenen Proben auszugleichen, wurde der anteilige Wert der ersten drei Minuten des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal-Signals an der Summe der Flächen von der Fläche des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal-Signals abgezogen, jeweils mit Rücksicht auf die jeweilige Gesamtfläche. Der Wert nach drei Minuten wurde gewählt, da nach drei Minuten mit einer befriedigenden Durchmischung und nur mit einem geringen Anteil an frisch gebildetem 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal zu rechnen ist. Dieser Korrekturwert wird nachfolgend B genannt. Abschließend wurde mit 100 % multipliziert, um einen Prozentwert zu erhalten.

$$X = \frac{A_{\text{Butanal}}}{A_{\text{Butanal}} + A_{\text{Produkte}} - B} \cdot 100 \% \quad (8)$$

$$B = (A_{\text{Butanal}} + A_{\text{Produkte}}) \cdot \frac{A_{2\text{E}3\text{HH}; 3 \text{ min}}}{A_{\text{Butanal}; 3 \text{ min}} + A_{\text{Produkte}; 3 \text{ min}}} \quad (9)$$

$A_{\text{Butanal}}$	– Peakfläche des <i>n</i> -Butanals
$A_{\text{Produkte}}$	– Peakfläche aller Reaktionsprodukte
$A_{2\text{E}3\text{HH}}$	– Peakfläche des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals

Der Zusatz „3 min“ im Index bedeutet, dass die jeweilige Fläche der Messung nach 3 Minuten zu entnehmen ist.

### *Berechnung der Ausbeute*

Die Ausbeute Y berechnet sich mit denselben Annahmen und dem Korrekturfaktor B, wie bereits für den Umsatz eingeführt. Dazu wird die Peakfläche des betrachteten Produkts  $A_i$  durch die um den Wert B korrigierte Gesamtfläche geteilt und mit 100 % multipliziert.

$$Y = \frac{A_i}{A_{\text{Butanal}} + A_{\text{Produkte}} - B} \cdot 100 \% \quad (10)$$

### *Berechnung der Selektivität*

Durch den Zusammenhang  $S = Y/X$  wurde die Selektivität  $S$  aus dem oben berechneten Umsatz und der Ausbeute bestimmt. Auch hier wurde das Ergebnis mit 100 % multipliziert, um einen vergleichbaren Prozentwert zu erhalten.

### *Berechnung der Wechselzahl*

Die Wechselzahl (TOF) beschreibt, wie viele Einzelreaktionen pro aktivem Zentrum in der Sekunde ablaufen. Je nach Betrachtungsweise kann diese Zahl also auf eine Oberfläche, auf eine Anzahl an Molekülen, ein Volumen oder auf eine Masse bezogen werden. Da bei den vorliegenden Materialien anzunehmen ist, dass deren Aktivität von der Anzahl an funktionellen Gruppen bestimmt ist, werden auf den Modifikationsgrad bezogene TOF berechnet.

$$TOF = \frac{n_{\text{umgesetzt}}}{D \cdot t} \quad (11)$$

$n_{\text{umgesetzt}}$	– Menge der umgesetzten Teilchen
$D$	– Modifikationsgrad
$t$	– Reaktionszeit

### *Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten*

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  ist ein Faktor, der in die Reaktionsgeschwindigkeit einfließt. Er ist abhängig von der Temperatur und der Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion. Um höhere Ausbeuten am Zielprodukt zu erreichen, ist es eine Herausforderung einen Katalysator mit möglichst hohem  $k$  für die ausgewählte Reaktion zu finden. Bei monomolekularen Reaktionen lässt sich  $k$  aus der Arrhenius-Gleichung berechnen. Bei komplexeren Reaktionen kann  $k$  aus der integrierten und linearisierten Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung der entsprechenden Reaktionsordnung berechnet werden.

1. Ordnung:  $\ln(c_t) = -k \cdot t + \ln(c_0)$  (12)

2. Ordnung:  $\frac{1}{c_t} = 2k \cdot t + \frac{1}{c_0}$  (13)

3. Ordnung:  $\frac{1}{c_t^2} = 4k \cdot t + \frac{1}{c_0^2}$  (14)

$c_t$	– Konzentration zum Zeitpunkt $t$
$c_0$	– Startkonzentration

### *Berechnung der Gitterkonstante*

Aus dem Winkel des (100)-Reflexes im XRD lässt sich durch die Bragg-Gleichung der Abstand zwischen zwei Gitterebenen berechnen. Sofern hexagonale Geometrie vorliegt lässt sich die Gitterkonstante  $a_0$ , die der Kantenlänge der Elementarzelle entspricht, aus diesem Abstand berechnen [252].

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (15)$$

$$a_0 = \frac{2 \cdot d}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

- d – Abstand der Gitterebenen
- $\lambda$  – Wellenlänge
- $\theta$  – Winkel der eintreffenden Strahlung
- $a_0$  – Gitterkonstante

Die Gitterkonstante ergibt weiterhin abzüglich des Porendurchmessers ( $d_p$ ) die Stärke der Porenwand ( $d_w$ )

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Vergleich unterschiedlicher Syntheserouten

#### 4.1.1 MCM-41-Syntheserouten

Aus den drei unterschiedlichen MCM-41-Syntheserouten (s. Kap. 3.1.1) sollte eine Syntheseroute ausgewählt werden, nach der alle folgenden (modifizierten) Materialien hergestellt wurden. Auswahlkriterien waren eine hohe BET-Oberfläche, eine hohe Ordnung sowie eine möglichst kurze Synthesedauer. Abbildung 17 stellt die Stickstoffsorptionsisothermen der nach Zhao [232] (genannt MCM-41 basisch), nach Corma [248] (genannt MCM-41 neutral) und nach Babonneau [249] (genannt MCM-41 sauer) synthetisierten und calcinierten MCM-41 dar. Es fällt auf, dass lediglich die Isotherme des MCM-41 basisch die für diese Materialien typische Typ IVb-Isotherme zeigt. Diese Beobachtung wird auch von den XRD der drei Substanzen widerspiegelt (Abbildung 18), da lediglich das Diffraktogramm des MCM-41 basisch einen ausgeprägten (100)- sowie (110)- und (200)-Reflexe aufweist. Die Intensität des (100)-Signals der beiden anderen MCM-41 ist deutlich geringer, und es sind keine weiteren Reflexe vorhanden, was auf die geringe Ordnung dieser Materialien hinweist.

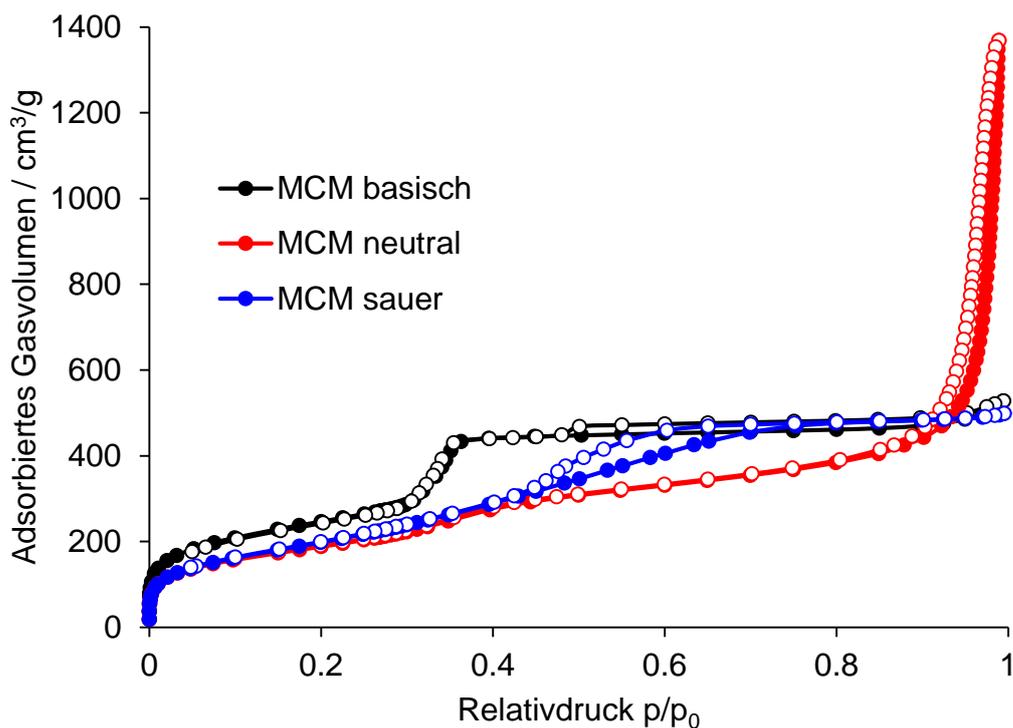


Abbildung 17 N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von jeweils bei T = 550 °C calciniertem MCM-41 basisch (schwarz), MCM-41 neutral (rot) und MCM-41 sauer (blau); gefüllte Symbole Adsorption; leere Symbole Desorption

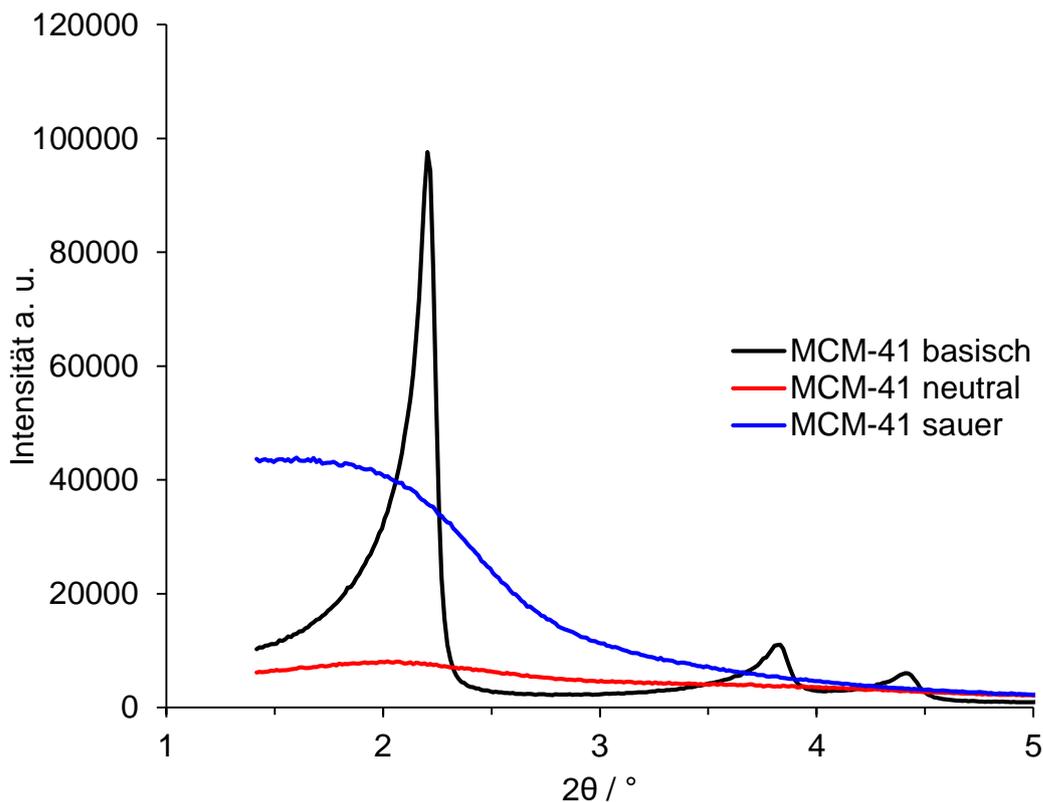


Abbildung 18 XRD von jeweils bei  $T = 550\text{ °C}$  calciniertem MCM-41 basisch (schwarz), MCM-41 neutral (rot) und MCM-41 sauer (blau)

In Tabelle 4 sind die BET-Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ), Porenvolumina ( $V_p$ ), Porendurchmesser ( $d_p$ ), Gitterkonstante ( $a_0$ ) und Wandstärke ( $d_w$ ) aus den Sorptions- und XRD-Messungen zusammengefasst. Anzumerken ist, dass das sehr hohe berechnete Porenvolumen des MCM-41 neutral nicht aus den geordneten Mesoporen, sondern vermutlich aus dem Zwischenkornvolumen stammt. Auch der Porendurchmesser des MCM-41 neutral von 4.7 nm, der aus der Desorptionsstufe der Sorptionsisotherme berechnet wurde, entspricht wahrscheinlich nicht dem realen Durchmesser. Dies wird auch durch den Wert der extrem dünnen Porenwand von 0.35 nm untermauert, der sich aus diesem Porendurchmesser ergeben würde.

Da der MCM-41 basisch die am stärksten ausgeprägte Porenkondensations-Stufe, die größte Oberfläche und ein für MCM-41 typisches Diffraktogramm aufweist, wurde dieser Syntheseweg zur Synthese aller weiteren in dieser Arbeit behandelten MCM-41-Materialien verwendet. Dementsprechend sind MCM-41 und modifizierte MCM-41, die im Folgenden erwähnt werden, nach der Methode von Zhao [232] synthetisiert worden. Um auszuschließen, dass sich neben der hexagonalen eine lamellare Phase gebildet hat, deren Poren durch das Calcinieren kollabiert sind, wurde auch ein XRD des unbehandelten, templathaltigen MCM-41 basisch aufgenommen (Abbildung 19). Auch dieses Diffraktogramm zeigt nur die Reflexe des hexagonalen MCM-41, sodass von der Bildung einer reinen hexagonalen Phase ausgegangen werden kann. Aufgrund der niedrigeren Differenz der Streuungsdichte zwischen dem Wandmaterial und den gefüllten Poren ist die Intensität des nicht calcinierten nur ca. halb so groß wie die des calcinierten.

Die hohe Ordnung des Materials wird darüber hinaus durch TEM-Aufnahmen (Abbildung 20) des calcinierten MCM-41 bestätigt. Die Bilder lassen sowohl die hexagonale Porenstruktur (Abbildung 20A) als auch den Porenverlauf (Abbildung 20B) erkennen.

Tabelle 4 Materialeigenschaften der drei unterschiedlich synthetisierten MCM-41

Material	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$V_p / \text{mL}/\text{g}$	$d_p / \text{nm}$	$a_0 / \text{nm}$	$d_w / \text{nm}$
MCM-41 basisch	892	0.81	3.7	4.63	0.93
MCM-41 neutral	734	0.77	4.7	5.05	0.35
MCM-41 sauer	686	2.11	3.8	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar

Für den MCM-41 basisch sind  $S_{\text{BET}} = 1059 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 0.68 \text{ mL}/\text{g}$  und  $d_p = 2.6 \text{ nm}$  in der Literatur angegeben [232]. Im Vergleich dazu weist das hier erhaltene Material zwar eine geringe Oberfläche, jedoch ein größeres Porenvolumen und einen größeren Porendurchmesser auf.

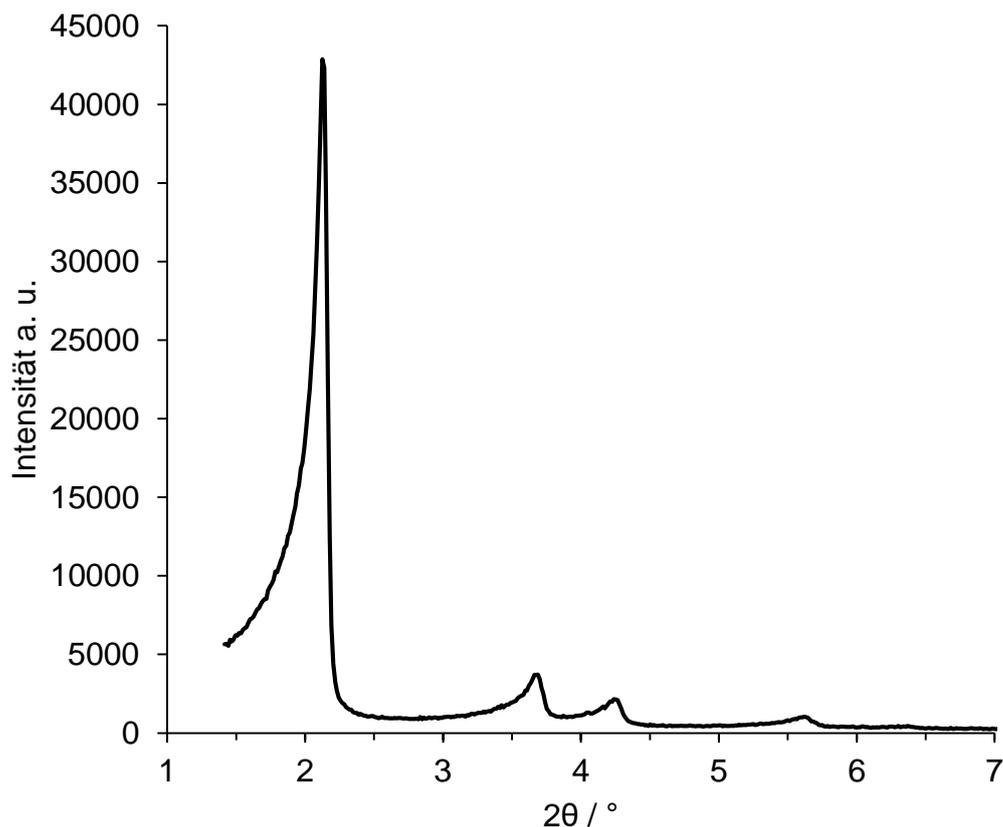


Abbildung 19 XRD des templathaltigen MCM-41 basisch

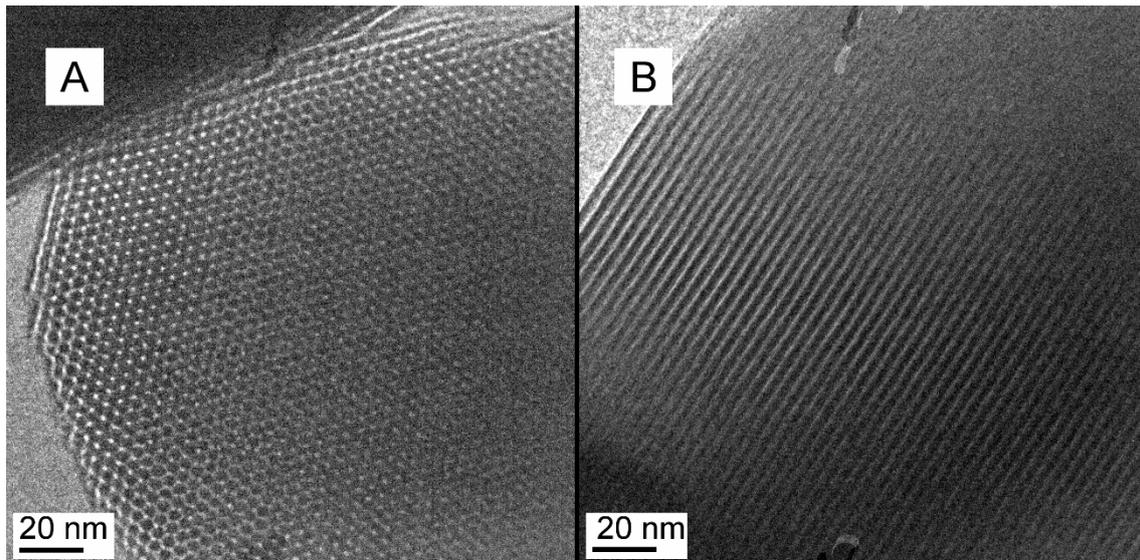


Abbildung 20 TEM des calcinierten MCM-41 basisch. Blick entlang der Poren (A) und orthogonal zu den Poren (B)

Bei der co-Kondensation wurde ein fixer Anteil des Silicaprecursors (5 mol%) durch den entsprechenden Organosilicaprecursor ersetzt, um vergleichbare Beladungen des jeweiligen Modifikators zu erhalten. Dabei wird vereinfacht davon ausgegangen, dass die Organosilica-Verbindung im selben Verhältnis in das Gerüst eingebaut wird wie der anorganische Silicaprecursor. Dementsprechend ist damit zu rechnen, dass ein entsprechender Anteil der Silica-Tetraeder eine organische Gruppe trägt. Es wurden stets 5 mol% verwendet, was bedeutet, dass jeder zwanzigste Silica-Tetraeder idealerweise eine organische Gruppe trägt. Um eine vergleichbare Beladung beim Grafting zu erreichen, wurde bestimmt, wieviel Gramm Silica aus den eingesetzten 100 mmol TEOS eines Ansatzes des MCM-41 erhalten wurden. Im Mittel wurde aus fünf repräsentativen Ansätzen und nach Calcinieren jeweils 5.86 g MCM-41 erhalten. Bei einer theoretischen Ausbeute von 100 % würde eine Masse zwischen 6.01 g (reines  $Q^4$ -Silica) und 7.81 g (reines  $Q^2$ -Silica) erwartet werden, abhängig vom Kondensationsgrad. Die erhaltene Masse liegt unterhalb dieses Bereiches, was auf den Verbleib eines Teils des Silicas in der Syntheselösung und Verluste bei der Filtration zurückzuführen ist. Zur Berechnung der benötigten Menge an Modifikator beim Grafting wurden diese 5.86 g mit 100 mmol hypothetischer Silica-Tetraeder gleichgesetzt. Da diese 95 mol% der Tetraeder im modifizierten Material entsprechen sollten, wären zur Modifikation der 5.86 g 5.26 mmol Modifikator nötig. Normiert auf ein Gramm des calcinierten Silica entspricht dies 0.9 mmol Modifikator. Auf diesem Wege wurde die Menge von 0.9 mmol Modifikator / Gramm MCM-41 in Kapitel 3.2.4 berechnet. Der experimentell ermittelte Grad der Modifikation ist in Kapitel 4.5 bestimmt.

#### 4.1.2 SBA-15 Syntheserouten

Die beiden verwendeten Synthesevorschriften für SBA-15 unterscheiden sich nicht derart drastisch, wie die MCM-41-Vorschriften, weshalb geringere Unterschiede zwischen den beiden SBA-15 zu erwarten sind. Der Ansatz nach Zhao [232] (genannt SBA-15 lang) erfordert eine längere Synthesedauer, setzt jedoch mehr Silicaprecursor ein als der Ansatz nach Meynen [27] (genannt SBA-15 kurz). Sowohl Stickstoffsorptionsisothermen (Abbildung 21) als auch XRD (Abbildung 22) der beiden calcinierten Materialien ähneln sich sehr in ihrer Form. Das Material SBA-15 lang adsorbiert deutlich mehr Stickstoff, dessen Röntgenreflexe haben jedoch eine geringere Intensität als die des SBA-15 kurz. Der Intensitätsunterschied der XRD-Reflexe kann teilweise durch unterschiedliche Partikelgrößen und mit den unterschiedlich glatten Oberflächen der Proben in den Probenhaltern erklärt werden.

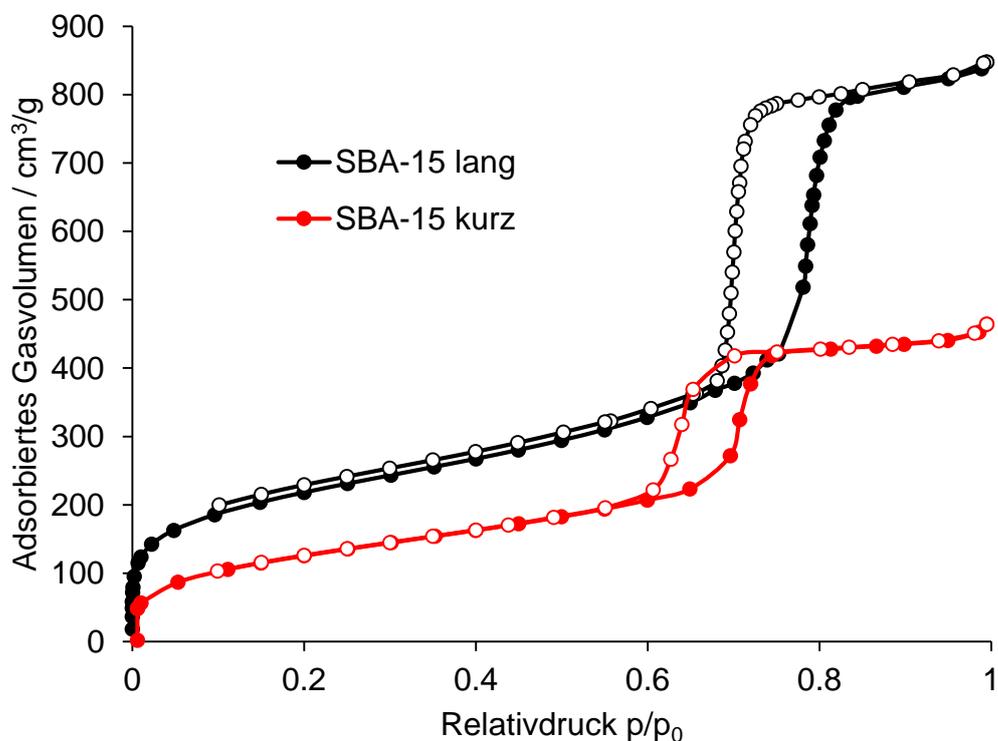


Abbildung 21 N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von calciniertem SBA-15 lang (schwarz) und calciniertem SBA-15 kurz (rot); gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption

Eine Zusammenstellung der Daten in Tabelle 5 zeigt, dass der SBA-15 lang in Bezug auf die Oberfläche, das Porenvolumen, die Porenweite und die Länge der Gitterkonstanten den SBA-15 kurz übertrifft. Dieser weist jedoch dickere Porenwände auf. Da Charakteristiken wie Oberfläche und Porenweite in dieser Arbeit eine größere Bedeutung zukommt, wurde die Syntheseroute nach Zhao [232] zur Synthese aller weiter untersuchten SBA-15-Materialien gewählt. Dementsprechend sind SBA-15 und modifizierte SBA-15, die im Folgenden erwähnt werden, nach der Methode von Zhao [232] synthetisiert worden.

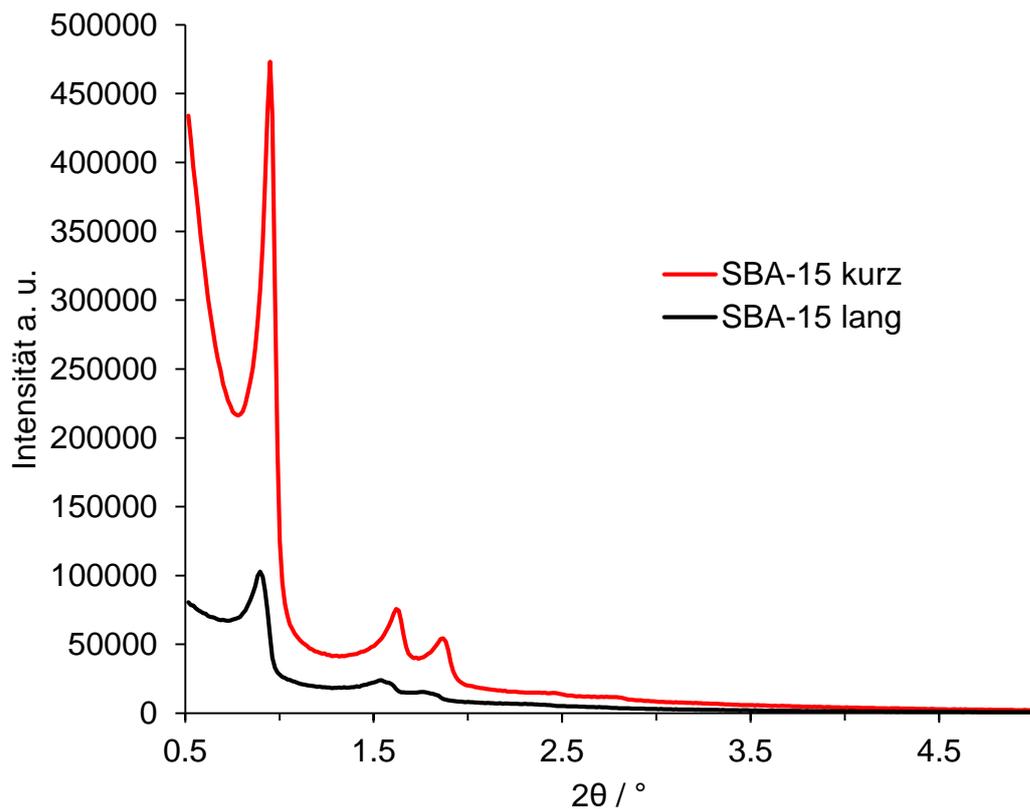


Abbildung 22 XRD von calciniertem SBA-15 lang (schwarz) und calciniertem SBA-15 kurz (rot)

Auch in diesem Fall wurde ein XRD des unbehandelten, templathaltigen SBA-15 lang aufgenommen (Abbildung 23), um auszuschließen, dass sich neben der hexagonalen eine lamellare Phase gebildet hat, deren Poren durch das Calcinieren kollabiert sind. Dieses Diffraktogramm zeigt ebenfalls nur die Reflexe des hexagonalen SBA-15, sodass von der Bildung einer reinen hexagonalen Phase ausgegangen werden kann. TEM-Aufnahmen des calcinierten SBA-15 (Abbildung 24) wurden ebenfalls zur Bestätigung der hohen Ordnung des Materials gemacht. Wie beim MCM-41, sind auch beim SBA-15 die hexagonale Porenstruktur (Abbildung 24A) als auch der Porenverlauf (Abbildung 24B) abgebildet.

Tabelle 5 Materialeigenschaften der beiden unterschiedlich synthetisierten SBA-15

Material	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{p}} / \text{mL}/\text{g}$	$d_{\text{p}} / \text{nm}$	$a_0 / \text{nm}$	$d_{\text{w}} / \text{nm}$
SBA-15 lang	786	1.3	8.0	11.37	3.37
SBA-15 kurz	468	0.71	6.7	10.74	4.04

In der Literaturstelle, aus der die Synthese des SBA-15 lang entnommen wurde, sind  $S_{\text{BET}} = 548 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{p}} = 0.95 \text{ mL}/\text{g}$  und  $d_{\text{p}} = 7.4 \text{ nm}$  angegeben [232]. Das hier erhaltene Material übertrifft diese drei Werte deutlich.

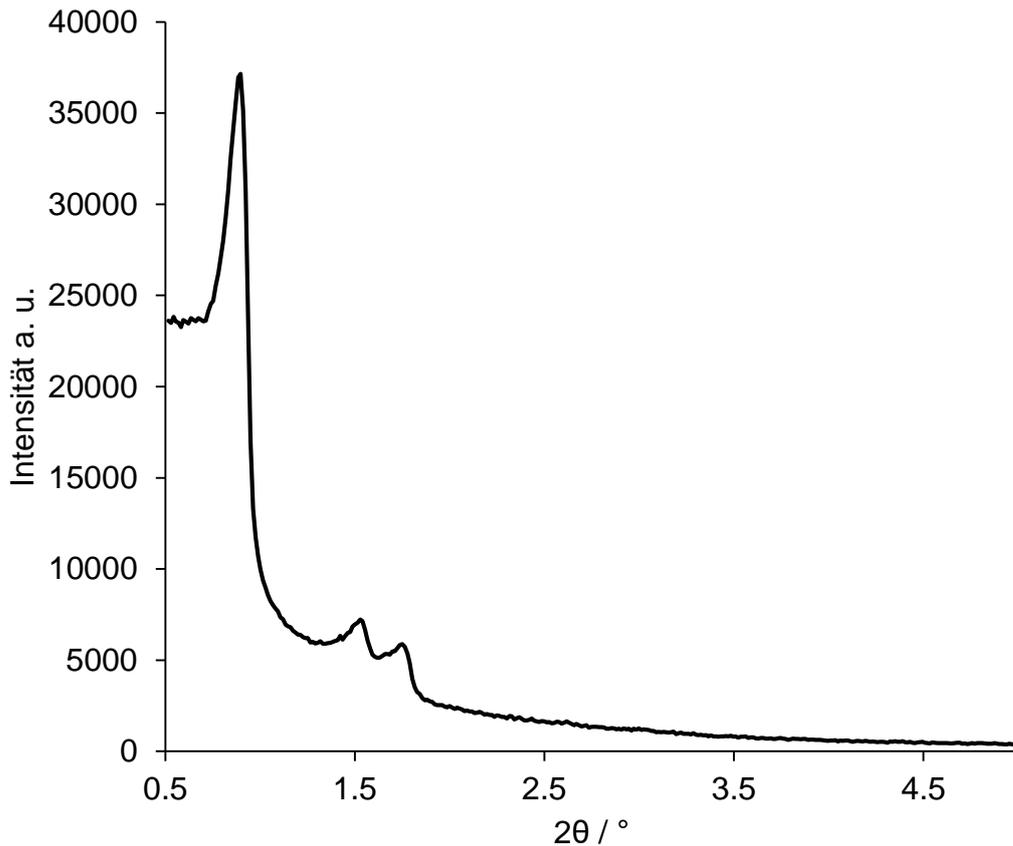


Abbildung 23 XRD des templathaltigen SBA-15 lang

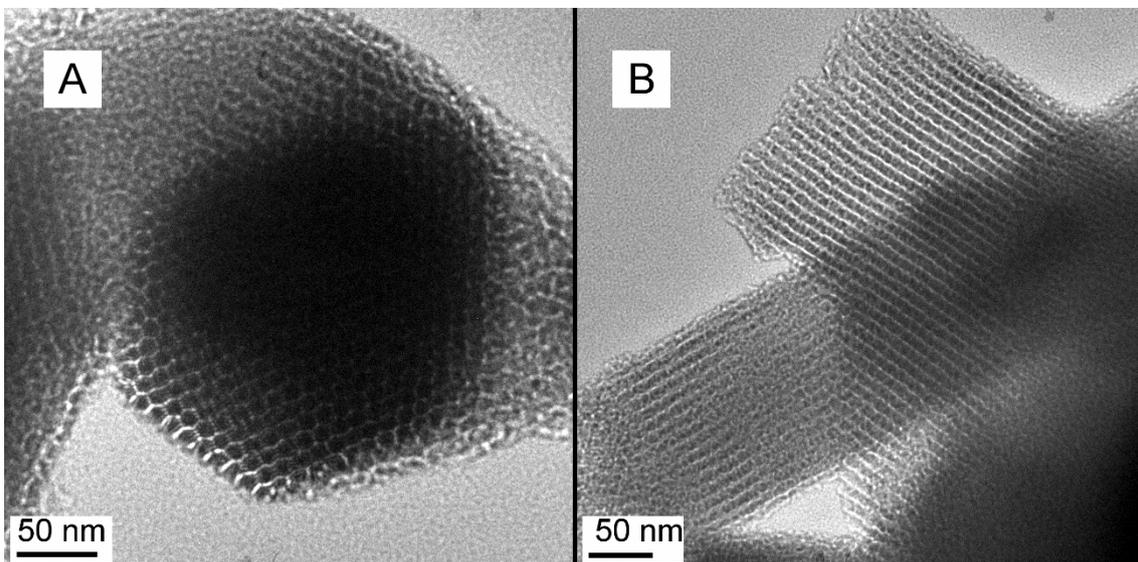


Abbildung 24 TEM des calcinierten SBA-15 lang. Blick entlang der Poren (A) und orthogonal zu den Poren (B)

Die benötigte Menge an Modifikator für das Grafting des SBA-15 wurde analog zu der des MCM-41 (s. Kapitel 4.1.1) berechnet. Ebenfalls sollte eine Beladung von 5 mol% (entspricht einer organischen Gruppe an jedem zwanzigsten Si-Atom) erreicht werden. Fünf repräsentative Ansätze (je 59.3 mmol TEOS) führten nach Calcinieren zu durchschnittlich 3.62 g. Dieser Wert liegt im Bereich, der bei 100%iger Ausbeute erreicht werden kann, von 3.56 bis 4.63 g, abhängig vom Kondensationsgrad. Da, bedingt durch

die sauren Synthesebedingungen, ein hoher Anteil an Silanolgruppen erwartet ist, kann auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass keine 100%ige Ausbeute erzielt wurde (die allgemein sehr unwahrscheinlich ist) und ein Teil des Silicas in der Syntheselösung und im Filterpapier verblieben ist. Zur Ermittlung der benötigten Menge an Modifikator zur postsynthetischen Modifikation wurde wie beim MCM-41 vorgegangen. Die 3.62 g des SBA-15 wurden zur Berechnung als 59.3 mmol gesetzt, wodurch sich eine benötigte Menge an Modifikator von 3.12 mmol ergibt, um eine Modifikation von 5 % zu erreichen. Zu einem Gramm des calcinierten SBA-15 müssen dementsprechend 0.86 mmol Modifikator gegeben werden. Der endgültige Grad der Modifikation, der letztendlich mit den verschiedenen Methoden erzielt wurde, wird in Kapitel 4.5 bestimmt.

## 4.2 Charakterisierung mit flüssig-NMR als neue Methode

Die bestehenden Charakterisierungsmethoden für mesoporöse und insbesondere für modifizierte Silicamaterialien (s. Kapitel 2.5) weisen in Bezug auf die Bestimmung der funktioneller Gruppen Mängel auf. Bereits die Quantifizierung von Silanolgruppen, die beinahe jede SiO<sub>2</sub>-Verbindung aufweist, ist problematisch. Häufig wird zur Bestimmung von Silanolgruppen auf IR-Messungen zurückgegriffen, die eine deutliche Auskunft über die Abwesenheit oder Gegenwart von Silanolgruppen geben. Deren Menge lässt sich jedoch bestenfalls durch einen Vergleich der Intensitäten unterschiedlicher Proben abschätzen; eine genaue Quantifizierung ist jedoch beinahe unmöglich. Festkörper-NMR ist die einzige Methode, mit der sowohl die Silanolgruppen als auch organische Funktionalitäten qualitativ und quantitativ untersucht werden können. Durch die sehr breiten Peaks ist jede Quantifizierung jedoch fehlerbehaftet und eine Strukturanalyse von komplexeren Verbindungen oder Gemischen meist nicht möglich. Lange Messzeiten von teilweise mehreren Tagen sind ein weiterer Nachteil der Methode.

Im Rahmen dieser Promotion wurde ein Verfahren entwickelt, um Silicaproben für flüssig-NMR-Experimente zugänglich zu machen [253–254]. Vorteile sind die extreme Signalschärfe, geringe Peakbreiten und kurze Messzeiten der flüssig-NMR gegenüber der Festkörper-NMR. Im beschriebenen Verfahren wird die Silicakomponente in eine wasserlösliche Form überführt und mit herkömmlichen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Experimenten untersucht. Zur einfacheren Quantifizierung wird eine inerte Standardsubstanz der Lösung zugesetzt, über deren Signal sich die Beladung des Silica mit den gefundenen Komponenten berechnen lässt. Wird als Lösemittel D<sub>2</sub>O verwendet und die Silicaprobe vor dem Auflösen von adsorbiertem Wasser befreit, so lässt sich von der Erhöhung des Protonensignals auf die Menge der Silanolgruppen schließen. Abbildung 25 zeigt das Protonenspektrum einer Lösung von 0.2 mmol Natriumacetat (NaOAc) in 600 µL 10 wt% NaOD/D<sub>2</sub>O. Das NaOAc wurde *in situ* durch die Zugabe von 0.1 mmol Essigsäureanhydrid zu der deuterierten Natronlauge gebildet. Eine direkte Zugabe von NaOAc zur Lauge wäre ebenfalls möglich, wurde jedoch aufgrund der hohen Hygroskopie des NaOAc und dem damit verbundenen variablen Wassergehalt desselben abgelehnt. Das NaOAc in der Lösung dient als interner Standard und führt durch die enthaltene Methylgruppe zu einem einzigen Singlett-Signal im <sup>1</sup>H-Spektrum. Das zweite

Signal entspricht Protonen, die in der Lösung als Verunreinigung hauptsächlich in Form von HOD vorliegen. Dieses Signal wurde zur Shiftkorrektur des Spektrums verwendet und auf 4.79 ppm gesetzt [255]. Neben Natronlauge wäre es auch möglich, die Lösung mit z. B. KOD, LiOD etc. oder mit HF herzustellen. Wegen der hohen Verfügbarkeit von NaOD, der guten Lösungseigenschaften für Silica und der gesundheitlichen Unbedenklichkeit wurde es als Lösemittel gewählt.

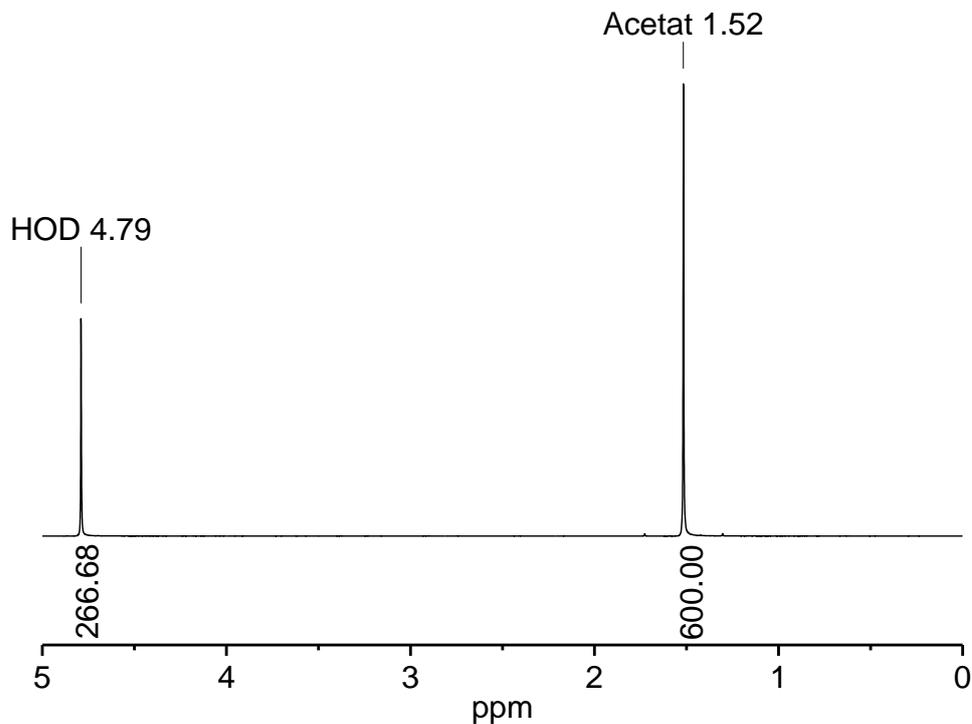


Abbildung 25  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt

Entsprechend Abbildung 26 reagiert eine Silicaspezies mit deuterierter Natronlauge zu wasserlöslichen Produkten. Dabei werden Si-O-Si-Bindungen hydrolysiert. Silanolgruppen führen entweder durch Deprotonierung oder einen H-D-Austausch zu einer höheren HOD-Konzentration in der Lösung. Bei ausreichender Menge an Lauge wird das gesamte Gerüst aufgelöst, und es bilden sich diverse Silicat-Ionen. Diese gelösten Silicatspezies entsprechen di-, tri- und oligomeren Silicaten [39–50], die im Schema (Abbildung 26) vereinfacht als ein monomeres, vierfach-geladenes Silication dargestellt werden, das in der realen Lösung höchstens in Spuren vorliegt.

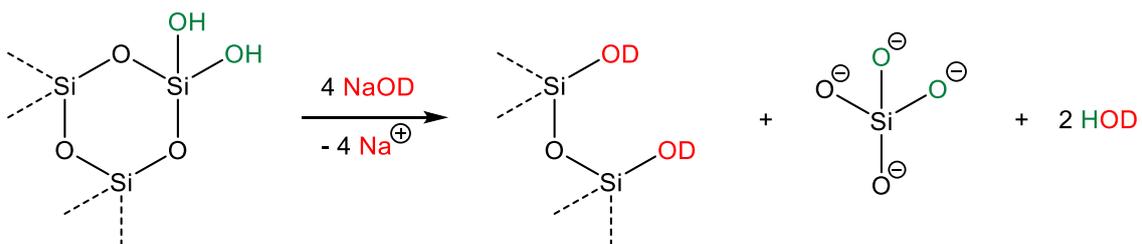


Abbildung 26 Reaktion einer hypothetischen  $\text{Q}^2$ -Silicaspezies mit deuterierter Natronlauge

In einer Lösung, die zu der aus Abbildung 25 analog ist, wurden 83 mg trockener, calcinierter MCM-41 gelöst. Das  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum dieser Lösung ist in Abbildung 27 dargestellt. Zu erkennen ist, dass gegenüber der reinen Standardlösung das HOD-Signal deutlich erhöht ist. Die Integralerhöhung stammt von Silanolgruppen des MCM-41. Dadurch, dass das Integral des Standards auf 600 Flächeneinheiten gesetzt wurde, entspricht eine Flächeneinheit genau einem Mikromol Protonen in der Lösung (0.2 mmol  $-\text{CH}_3$ -Gruppen, also 0.6 mmol H, entsprechen 600 Flächeneinheiten). Durch Subtraktion des HOD-Signals der Standardmessung (266.68 Flächeneinheiten, Abbildung 25) vom HOD-Signal des gelösten MCM-41 (816.39 Flächeneinheiten, Abbildung 27) erhält man 549.71 Flächeneinheiten, die 549.71  $\mu\text{mol}$  Silanolgruppen in den 83 mg der Probe entsprechen. In Bezug auf die Probenmasse entspricht dies 6.6 mmol Silanolgruppen pro Gramm MCM-41. Diese Quantifizierung setzt eine gleichbleibende Menge an Protonen in der deuterierten Natronlauge voraus. Eine Kontrolle des Protonengehalts der reinen standardhaltigen NaOD/D<sub>2</sub>O-Lösung sollte dementsprechend regelmäßig erfolgen und der Korrekturwert, der aufgrund der Protonen in der Lösung abgezogen wird, angepasst werden. Die Menge der Protonen der Standardlösung kann durch Absorption atmosphärischen Wassers mit der Zeit oder durch häufiges Öffnen des Vorratsgefäßes ansteigen.

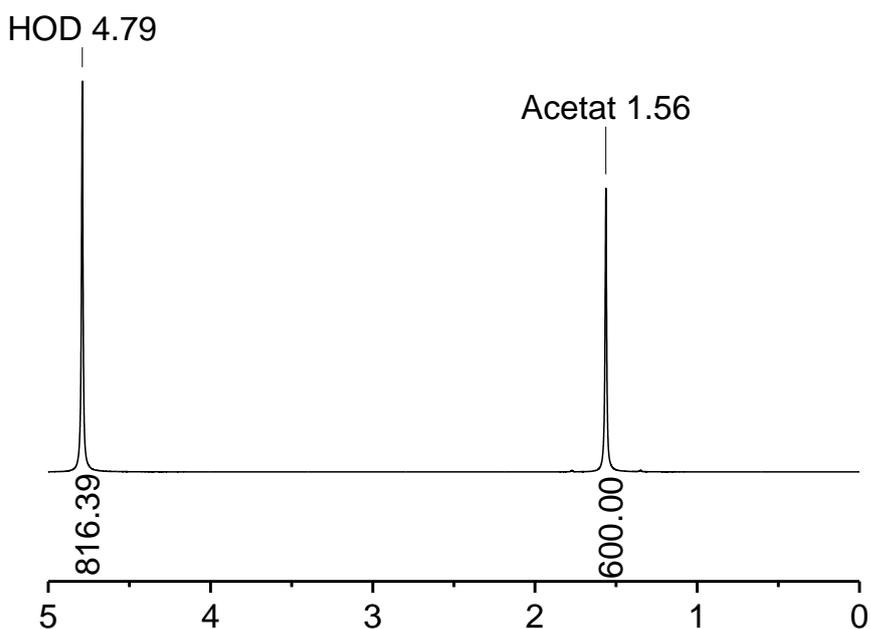


Abbildung 27  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 83 mg calciniertem, getrocknetem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt

Über die Quantifizierung von Silanolgruppen hinaus lassen sich die Menge und Struktur gebundener, organischer Reste am Silica analysieren. Entsprechend Abbildung 28 werden neben den oben erwähnten Deprotonierungen und Spaltungen von Si-O-Si-Bindungen auch Si-O-C-Bindungen von der Natronlauge hydrolysiert. Si-C-Bindungen bleiben hingegen bestehen. Die wasserlöslichen Reaktionsprodukte lassen folglich eine flüssig-NMR-Analyse von verbliebenen Abgangsgruppen (z. B. Ethoxy-) und kovalent gebundenen organischen Gruppen (z. B. 3-Aminopropyl-) zu.

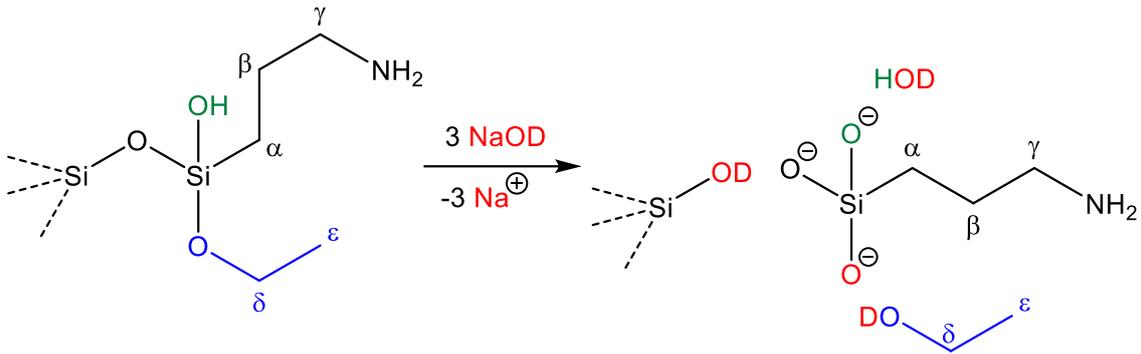


Abbildung 28 Reaktion einer hypothetischen T<sup>1</sup>-Silicaspezies mit deuterierter Natronlauge

In einer weiteren Lösung, die zu der aus Abbildung 25 analog ist, wurden 100 mg durch G-AP-M (Codierung siehe Tabelle 2) gelöst. Das <sup>1</sup>H-flüssig-NMR Spektrum dieser Lösung ist in Abbildung 29 dargestellt. Neben den Signalen des HOD und des Acetats sind weitere fünf Signale vorhanden. Die Signale bei 2.20, 1.13 und 0.10 ppm lassen sich den jeweils zwei Wasserstoffatomen der drei Kohlenstoffatome der Aminopropylgruppe zuordnen, welche an ein Si-Atom gebunden ist. Das Quartett bei 3.28 ppm und das Triplet bei 0.81 ppm koppeln miteinander und entsprechen Ethanol, das in geringerer Konzentration vorhanden ist. Abbildung 28 stellt dar, wie sich die beobachteten Spezies gebildet haben können.

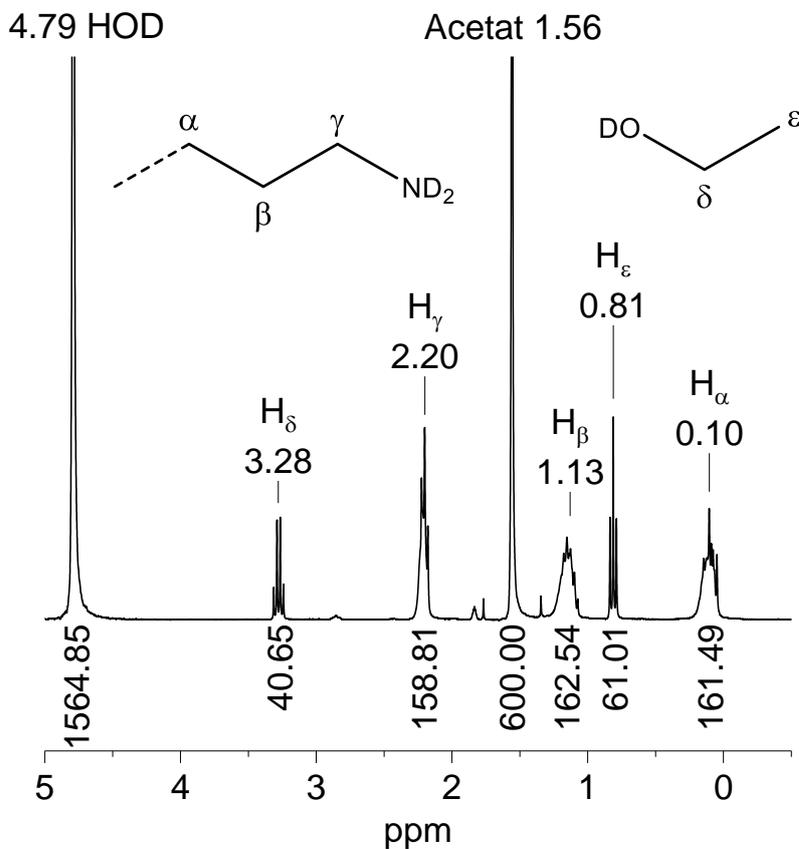


Abbildung 29 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektrum von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600 μL 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen abzuschätzen, wurde eine weitere Lösung angesetzt, die in ihrer Zusammensetzung exakt der aus Abbildung 29 entspricht. Die chemische Verschiebung und Kopplung der Signale beider Spektren (Abbildung 30) sind nahezu identisch. Auch die Integrale der beiden Proben weichen um weniger als 1.5 % voneinander ab, was vermutlich durch Ungenauigkeiten bei der Einwaage und dem Pipettieren der Lösungen hervorgerufen wurde.

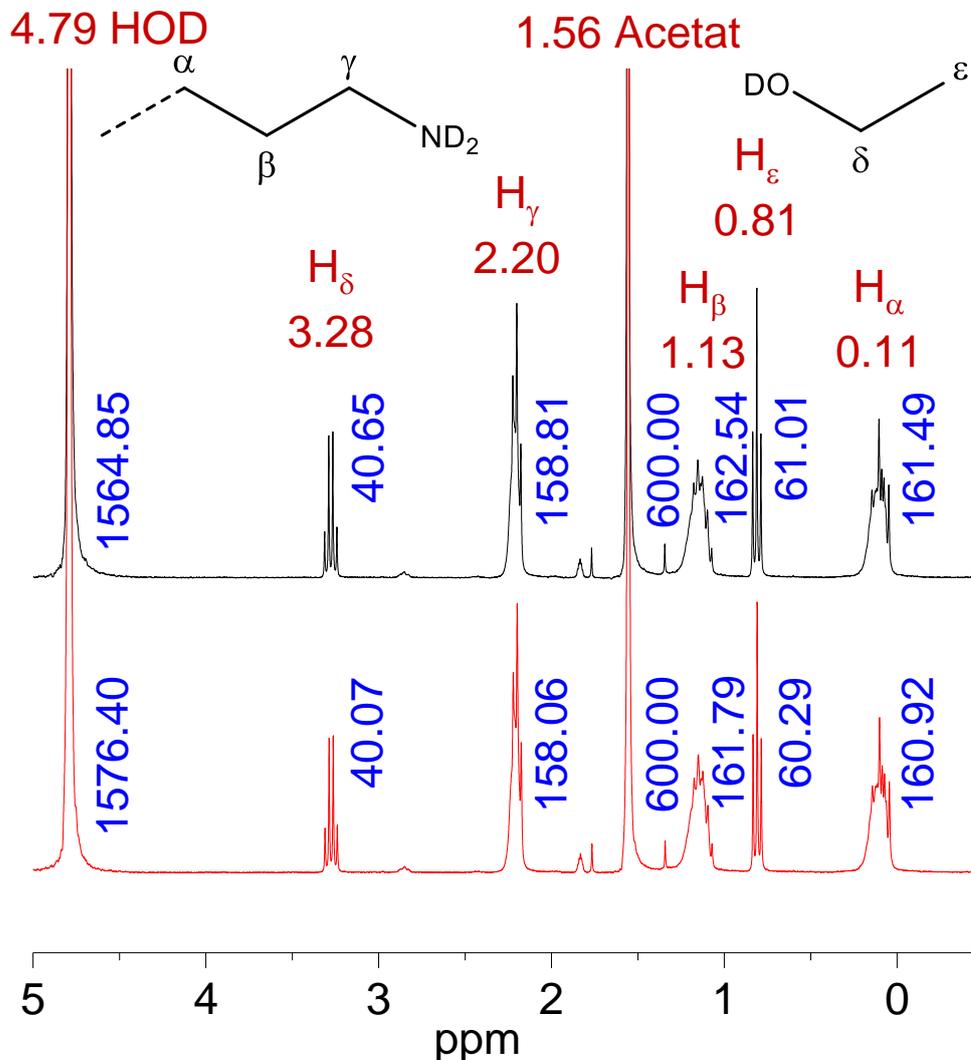


Abbildung 30  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von zwei Proben aus jeweils 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; Integrale sind in blau, rechts neben den zugehörigen Peaks, eingefügt

Die Probe aus Abbildung 29 wurde nach dem Messen in ein Mikroreaktionsgefäß aus Polypropylen gegeben und mit einem Deckel gegen atmosphärische Einflüsse und Verdunstung geschützt. Nach sechs Monaten wurde die Probe erneut in ein NMR-Röhrchen überführt und das  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 31). Der Vergleich der beiden Spektren nach unterschiedlichen Zeiten zeigt, dass sowohl die chemische Verschiebung als auch das Integralverhältnis der einzelnen Signale nahezu unverändert bleibt. Dies legt nahe, dass die Lösung des Silicas bereits nach kurzer Zeit vollständig abläuft und nicht durch eine langsame Kinetik verfälschte oder unvollständige Messwerte erhalten werden. Der ausgeprägte Unterschied im HOD-Signal ist durch

atmosphärisches Wasser zu erklären, welches bei dem häufigen Überführen der Probe aufgenommen wurde und eventuell trotz des Deckels in das Gefäß eindringen konnte. In ähnlicher Weise lässt sich erklären, dass die Integrale des Ethanol leicht abgenommen haben. Das Ethanol, welches einen höheren Dampfdruck als Wasser hat, kann beim Überführen der Probe oder durch Undichtigkeiten des Deckels anteilig verdampft sein.

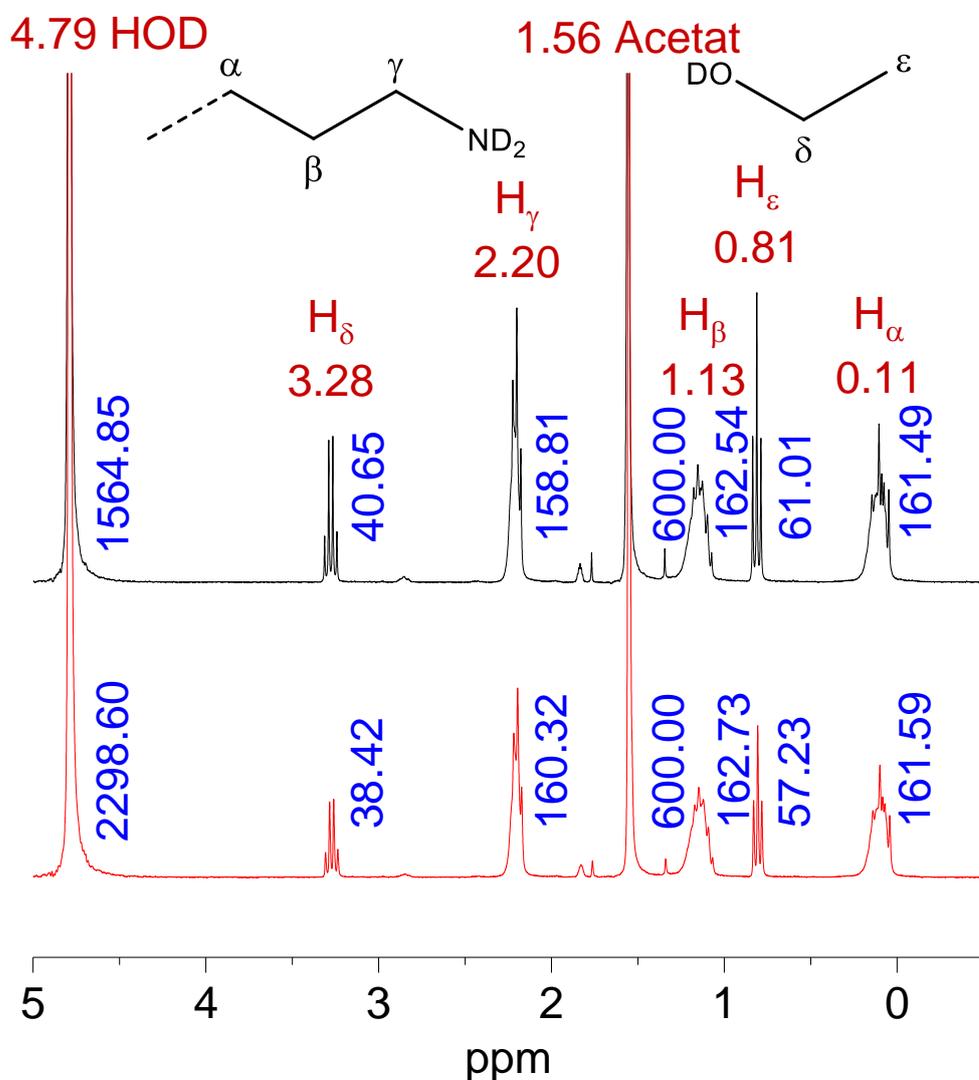


Abbildung 31 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektrum von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O, frisch gelöst (schwarz) und dieselbe Probe nach 6 Monaten gemessen (rot); Integrale sind in blau, rechts neben den zugehörigen Peaks eingefügt

Um weiterhin einen Einfluss der Basenkonzentration auf die chemische Verschiebung und die Interpretierbarkeit des Protonenspektrums zu untersuchen, wurden jeweils 100 mg des oben beschriebenen APTES-modifizierten MCM-41 in Lösungen unterschiedlicher Basenkonzentration gelöst. Als Basenkonzentrationen wurden 5 wt%, 7.5 wt% und 20 wt% NaOD/D<sub>2</sub>O gewählt und mit den bereits gemessenen 10 wt% verglichen (Abbildung 32). Sehr deutlich ist ein Hochfeld-Shift mit steigender Basenkonzentration zu erkennen, der für die einzelnen Spezies unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Da bei allen Spektren der HOD-Peak als Referenzpeak gewählt und dessen Shift manuell auf 4.79 ppm korrigiert wurde, ist keine Verschiebung mit variabler

Basenkonzentration sichtbar. Eine 1 wt% NaOD/D<sub>2</sub>O führte nicht zu einer vollständigen Lösung der 100 mg Probe. Aufgrund der guten Trennung der Signale und der verhältnismäßig guten Auflösung von Kopplungsmustern bei einer Basenkonzentration von 10 wt% NaOD/D<sub>2</sub>O wurde diese Konzentration für alle weiteren flüssig-NMR-Experimente gewählt.

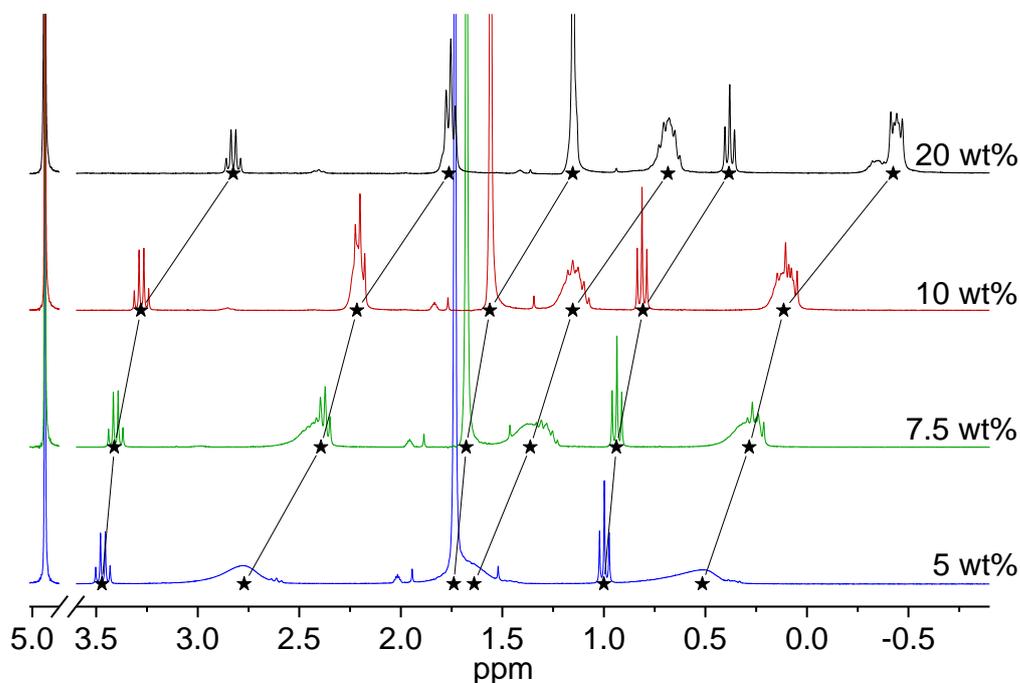


Abbildung 32 Vergleich der <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektren von vier Proben aus jeweils 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 5 wt%, 7.5 wt%, 10 wt% und 20 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O; Signale der gleichen Protonen in unterschiedlichen Spektren sind mit Linien und Sternen als Markierung versehen

Die Sichtbarkeit der <sup>3</sup>J-Kopplungen zwischen den H-Atomen benachbarter Kohlenstoffatome lässt sich, wie für flüssig-NMR zu erwarten, verbessern, indem kleinere Probenmengen gemessen werden. Entsprechend wurden 10 mg des oben erwähnten APTES-modifizierten MCM-41 in 600  $\mu$ L der 10 wt% NaOD/D<sub>2</sub>O Standardlösung gelöst. In Abbildung 33 ist das entsprechende <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu sehen. Um die hohe Auflösung der jeweiligen Kopplungsmuster darzustellen, wurde die x-Achse in Bereichen, in denen kein Peak sichtbar war, abgeschnitten und auf eine Abbildung des HOD-Signals verzichtet. H<sub>γ</sub> und H<sub>α</sub> führen durch ihre Kopplungen zu den H<sub>β</sub> Atomen zu Triplets, die dementsprechend ein Quintett bilden.

Aufgrund der geringeren natürlichen Häufigkeit und der geringeren Empfindlichkeit von <sup>13</sup>C-Nuklei gegenüber <sup>1</sup>H-Kernen ist es wiederum ratsam, größere Probenmengen zu messen, um aussagekräftige <sup>13</sup>C-Spektren zu erhalten. In Abbildung 34 ist ein <sup>13</sup>C-flüssig-NMR-Spektrum derselben Lösung zu sehen, wie in Abbildung 29. Die Signale des Acetats, der Aminopropylgruppe und des Ethanol sind deutlich erkennbar.

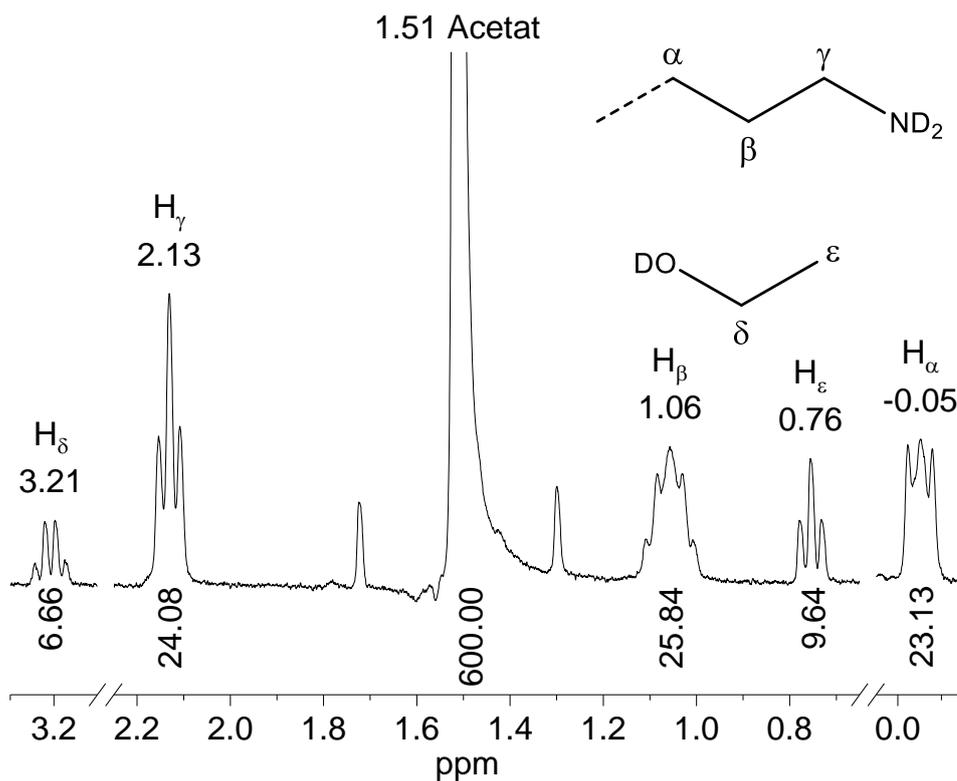


Abbildung 33  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 10 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; zur besseren Sichtbarkeit der Signale ist der intensive HOD-Peak nicht abgebildet und die x-Achse wurde an zwei Stellen beschnitten

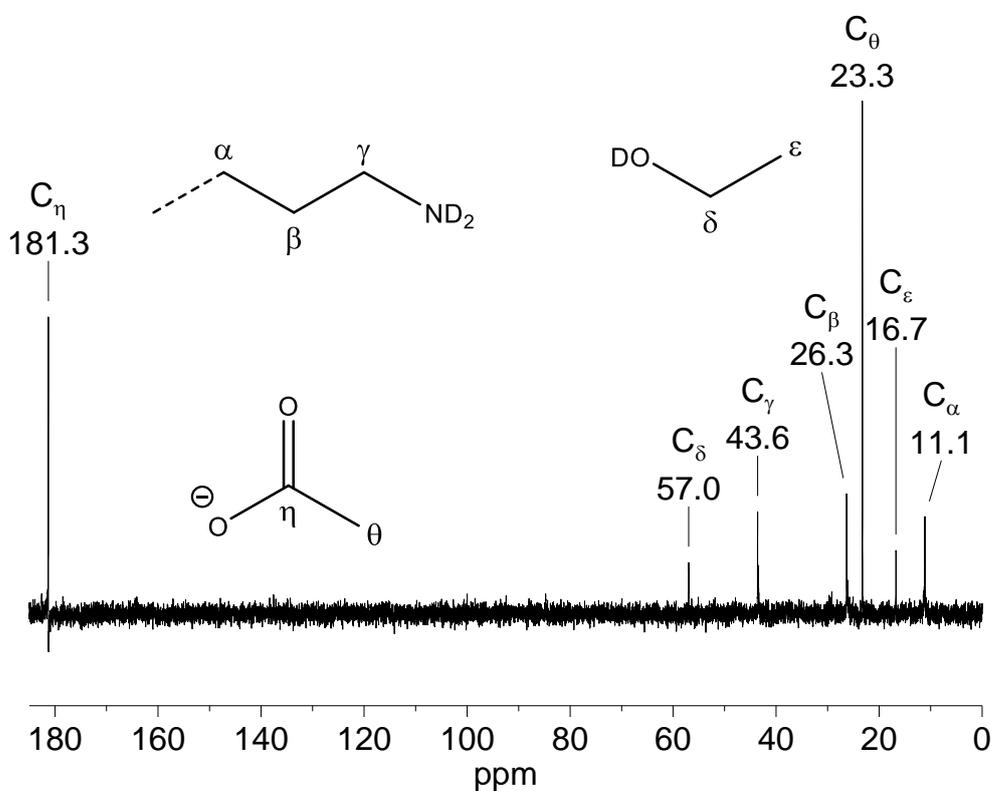


Abbildung 34  $^{13}\text{C}$ -flüssig-NMR-Spektrum von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$

Auch gängige 2D-Experimente, wie HSQC (*Heteronuclear Singular Quantum Coherence*), können an den gelösten Proben durchgeführt werden und ermöglichen eine umfangreiche Strukturanalyse komplexer Verbindungen. Exemplarisch wurde eine HSQC-Messung derselben Lösung von 100 mg APTES-modifiziertem MCM-41 in einem 500 MHz NMR Gerät (Bruker) durchgeführt (Abbildung 35). Durch die zweidimensionale  $^1J$ -Kopplung der Protonen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, lässt sich die oben vorgenommene strukturelle Zuweisung der Signale zu den einzelnen Atomen der Aminopropylgruppe untermauern.

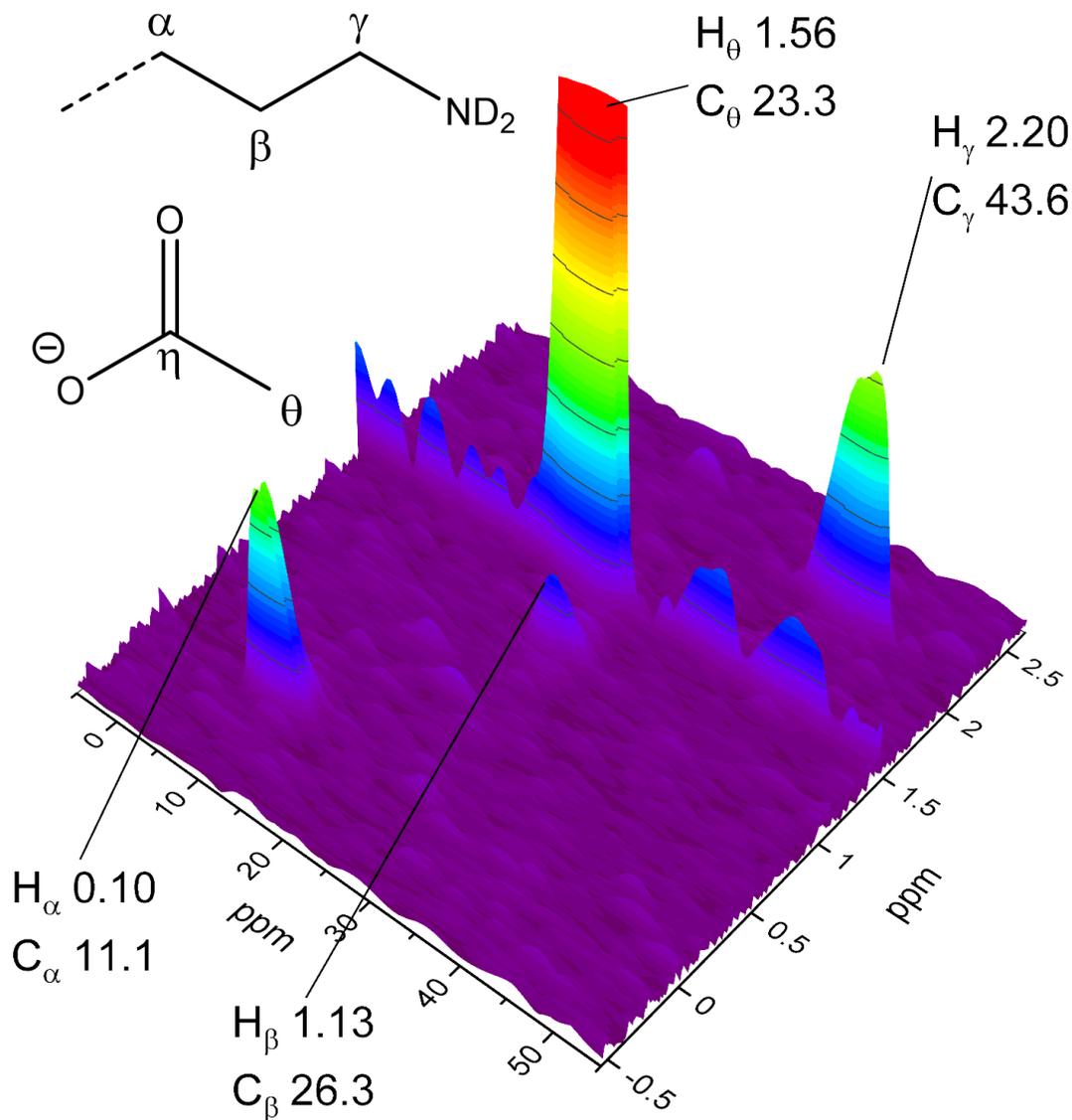


Abbildung 35  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC von 100 mg APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$ ; auf der linken Achse ist die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  und auf der rechten Achse die der  $^1\text{H}$  aufgetragen

Der Modifikator 3-Aminopropyltriethoxysilan sollte sich in der verwendeten deuterierten Natronlauge analog zu Abbildung 28 zersetzen und gelöste Aminopropyl-Silicat-Spezies sowie Ethanol freisetzen. Dementsprechend sollten im  $^1\text{H}$ -Spektrum des APTES dieselben Signale auftreten, wie im Spektrum eines APTES-modifizierten Silicas. Im Falle des APTES ist jedoch ein Ethanol-zu-Aminopropyl-Verhältnis von 3 : 1 zu

erwarten. Das Spektrum einer Lösung von 0.2 mmol (46.8  $\mu$ l) APTES und 0.2 mmol NaOAc in 10 wt% NaOD/D<sub>2</sub>O ist in Abbildung 36 dargestellt. Die chemische Verschiebung der Signale weicht nur schwach von denen des modifizierten Silicas (Abbildung 29) ab. Diese geringe Abweichung entstammt vermutlich einem minimalen Unterschied in der Basenkonzentration der beiden Lösungen. Eine Betrachtung der Integrale verdeutlicht außerdem, dass die erwarteten Verhältnisse von Acetat : Aminopropyl : Ethanol von 1 : 1 : 3 exakt wiedergefunden werden.

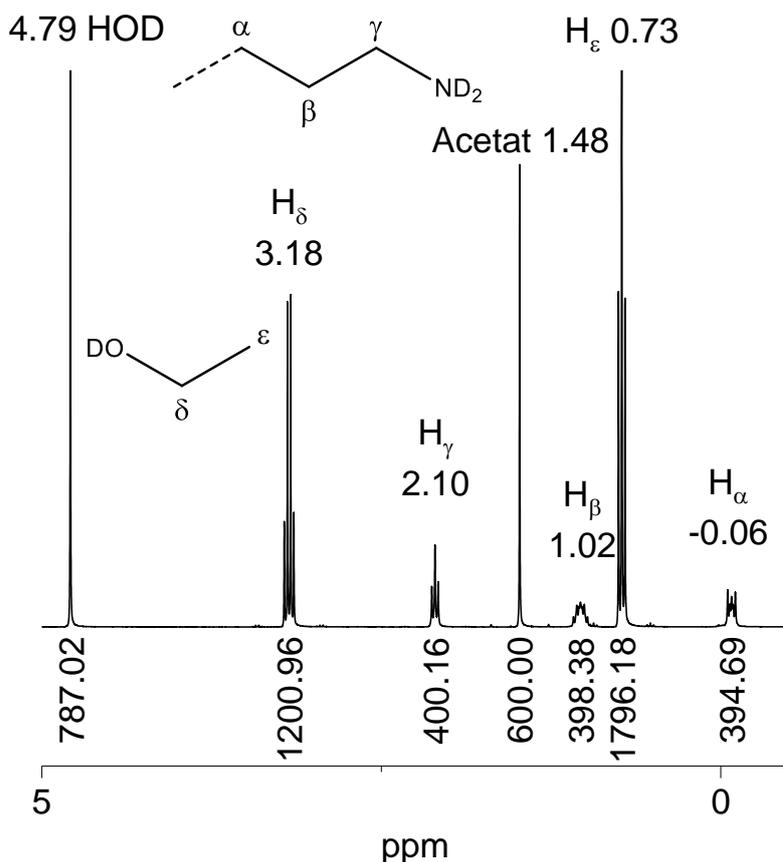


Abbildung 36 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektrum von 0.2 mmol APTES und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt

Die analytische Überlegenheit der vorgestellten Methode gegenüber der Festkörper-MAS-NMR sei anhand Abbildung 37 demonstriert. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-MAS-NMR-Spektrum (A) sind die drei C-Atome der Aminopropylgruppe zu erkennen. Neben einem gewissen Peakshift sind die Signale deutlich breiter als die entsprechenden flüssig-NMR-Signale. Das geringere Signal/Rausch-Verhältnis führt darüber hinaus dazu, dass die Peaks des Ethanols nicht vom Rauschen unterschieden werden können. Ergänzend sei erwähnt, dass das flüssig-NMR-Spektrum aus 1024 Scans gemittelt wurde, das Festkörper-MAS-NMR-Spektrum jedoch aus 8000 Scans, was eine deutlich längere Messzeit mit sich bringt. Der Vergleich der Protonenspektren der Festkörper-MAS-NMR und der flüssig-NMR ist aufgrund mehrerer Faktoren schwierig. Wohingegen im flüssig-NMR-Spektrum alle Silanolgruppen des Ausgangsmaterials und adsorbiertes Wasser zu einem einzelnen, scharfen HOD-Signal führen, lässt sich in der Festkörper-MAS-NMR zwischen verschiedenen Silanolgruppen und adsorbiertem Wasser unterscheiden. Dies ist grundsätzlich zwar ein Vorteil der Festkörper-MAS-NMR gegenüber der vorgestellten

flüssig-NMR-Methode, jedoch überlagern sich die teilweise sehr breiten Signale mit anderen Signalen. Dadurch ist eine Quantifizierung ausgeschlossen und eine Strukturanalyse nur in wenigen Fällen möglich.

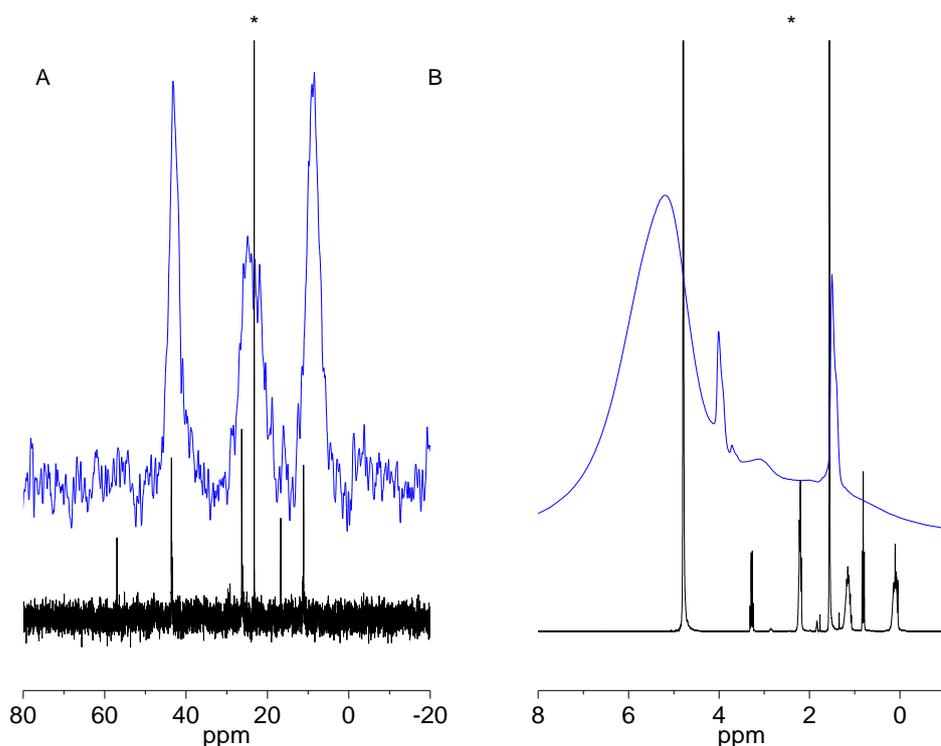


Abbildung 37 Vergleich von Festkörper-MAS-NMR (blau) und flüssig-NMR (schwarz) von APTES postsynthetisch modifiziertem MCM-41; bei den Festkörper-MAS-NMR-Messungen wurde ein 1.9 mm Zirkonoxid-Rotor mit der Probe gefüllt; bei den flüssig-NMR-Messungen wurden 100 mg der Probe und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O gelöst; A: <sup>13</sup>C-Spektrum; B: <sup>1</sup>H-Spektrum; Acetat-Standard ist nur in der flüssig-NMR-Probe enthalten und dessen Signale sind mit \* markiert

Dass diese Strukturanalyse bei der Festkörper-MAS-NMR schwierig ist, sei im folgenden Beispiel näher dargestellt. Die Poren eines nach der Synthese unbehandelten MCM-41 enthalten CTAB, das bei der Synthese eingesetzt wurde. Dieses sollte durch eine geeignete Charakterisierungsmethode nachgewiesen und quantifiziert werden können. Abbildung 38 zeigt ein <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektrum eines solchen getrockneten, templathaltigen MCM-41. Die Signale des Templats, des CTA<sup>+</sup>-Ions, lassen sich eindeutig identifizieren. Eine Quantifizierung, nach oben beschriebener Rechnung, führt zu 1.27 mmol Templat/g der Probe. Dieser Wert lässt sich mit anderen quantitativen Methoden, wie TGA und CHN-Analyse, vergleichen. Im Temperaturbereich von 120–500 °C etwa zersetzt sich das Templat (für Details zur Interpretation der TGA-Ergebnisse siehe Kapitel 4.5). Durch den Massenverlust in diesem Bereich lässt sich auf den Massenanteil des Templats an der Probe schließen. Für den templathaltigen MCM-41 sind dies 38 wt%. Je nachdem, was für eine Templatspezies angenommen wird (möglich wären CTAB, CTAOH oder CTA<sup>+</sup>), führt dies zu einem molaren Anteil des Templats von 1.04–1.34 mmol/g. Eine CHN-Analyse derselben Substanz führt zu Massenanteilen von 1.443 wt% N und 27.943 wt% C. Ordnet man diese Anteile dem Cetyltrimethylammoniumion zu, so führt dies zu einer Beladung von 1.03 mmol/g bzw.

1.23 mmol/g. Die hier berechneten 1.27 mmol/g liegen im Bereich der aus den TGA errechneten Ergebnissen und sprechen für ein Vorliegen eines Gemischs von mindestens zwei der Spezies CTAB, CTAOH oder CTA<sup>+</sup>. Auch der Wert von 1.23 mmol/g, der vom Kohlenstoffgehalt der Probe mit CHN-Analyse ermittelt wurde, ist nahe am Wert, der aus den flüssig-NMR-Experimenten berechnet wurde. Der aus dem CHN-Ergebnis für Stickstoff gewonnene Anteil von 1.03 mmol/g liegt merklich unterhalb der anderen Werte. Dies wird vermutlich durch systematisch niedrigere Resultate der CHN-Analyse für Stickstoff bedingt.

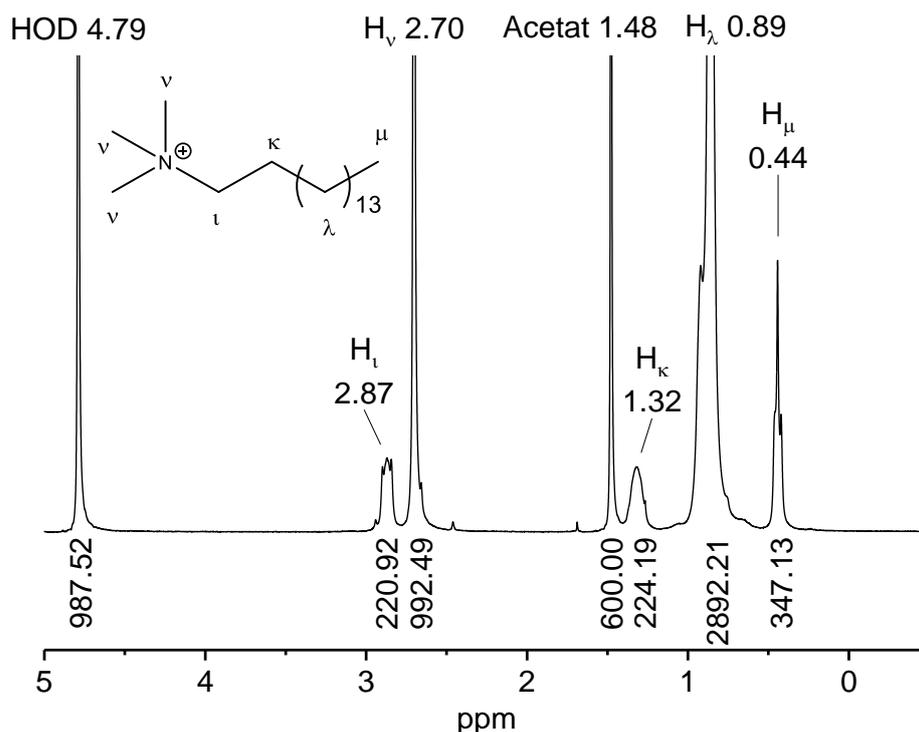


Abbildung 38 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektrum von 86.7 mg getrocknetem, templathaltigem MCM-41 und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt

Diese Information des Templatgehalts, die z. B. zur Bestimmung des verbleibenden Templats nach Extraktion oder Calcinieren dienen kann, lässt sich, wie oben demonstriert, aus flüssig-NMR-Messungen einer Probe erhalten und ist vergleichbar mit Methoden wie TGA und CHN-Analyse. Der Festkörper-MAS-NMR ist sie in dieser Hinsicht überlegen. Wie oben erwähnt, führen die breiten Signale letzterer zu einer Überlagerung, die bei entsprechend komplexen Verbindungen eine Zuordnung unmöglich macht. Dies wird in einem Vergleich der flüssig-NMR- mit den Festkörper-MAS-NMR-Spektren (Abbildung 39) des templathaltigen MCM-41 deutlich. Aus dem <sup>1</sup>H-Festkörper-Spektrum (Abbildung 39B) können keine Struktureigenschaften des enthaltenen CTA<sup>+</sup> abgeleitet werden. Das entsprechende <sup>13</sup>C-Spektrum (Abbildung 39A) weist breite Peaks auf, die sich ebenfalls teilweise überdecken. Das <sup>13</sup>C-flüssig-NMR-Spektrum derselben Substanz hingegen lässt eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen zu und zeigt nur die erwartete Überlagerung von Nuklei mit chemisch identischer Umgebung (die C der drei N-Methylgruppen sowie einiger C-Atome im Mittelteil der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette).

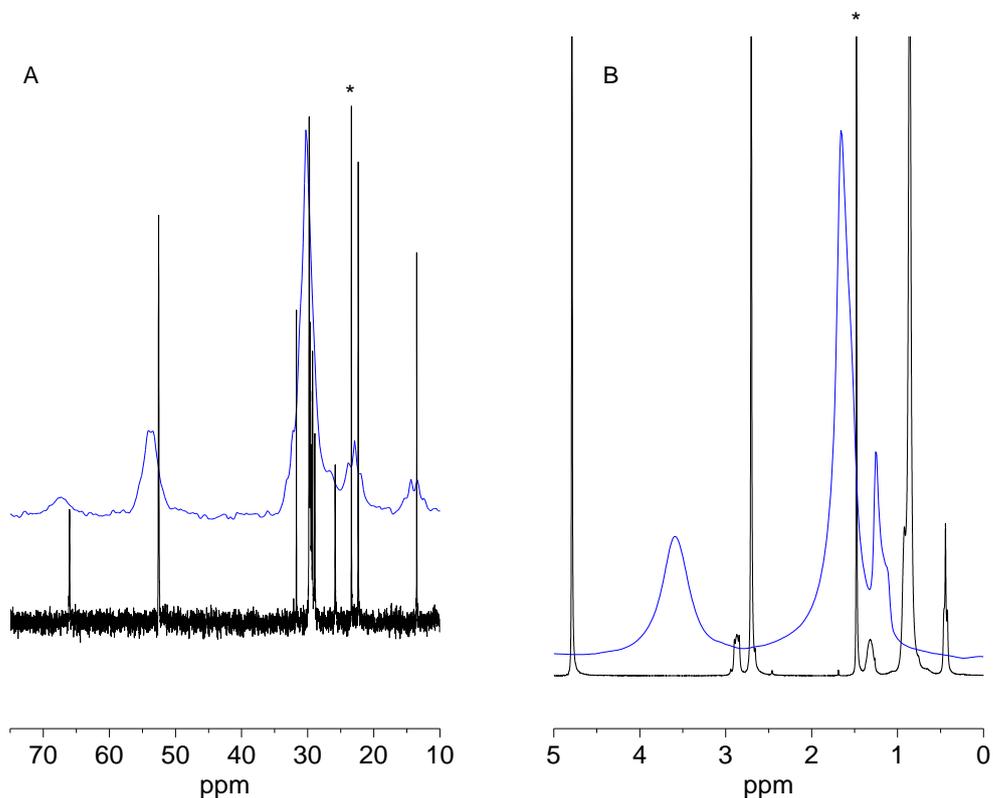


Abbildung 39 Vergleich von Festkörper-MAS-NMR (blau) und flüssig-NMR (schwarz) von templathaltigem MCM-41; bei den Festkörper-MAS-NMR-Messungen wurde ein 1.9 mm Zirkonoxid-Rotor mit der Probe gefüllt; bei den flüssig-NMR-Messungen wurden 86.7 mg der getrockneten Probe und 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O gelöst; A: <sup>13</sup>C-Spektrum; B: <sup>1</sup>H-Spektrum; Acetat-Standard ist nur in der flüssig-NMR-Probe enthalten und dessen Signale mit \* markiert

Mit der entwickelten flüssig-NMR-Methode lassen sich auch mehrere Stoffparameter aus einer einzigen Messung ablesen, sofern eine entsprechende Probenvorbereitung durchgeführt wird. Dies soll an einer Probe von MCM-41, der durch co-Kondensation mit APTES modifiziert wurde (C-AP-M), veranschaulicht werden (Abbildung 40). Die Probe wurde nach der Synthese mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/EtOH extrahiert und vor dem Lösen in deuterierter Natronlauge für 24 h bei 50 °C und 6–8 mbar aktiviert, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Neben den Signalen des internen Standards, der Aminopropylgruppe und des HOD sind Signale geringer Intensität zu erkennen, die denen des Templats CTAB entsprechen. Durch Integration und Bezug auf das Integral des Standards lassen sich sowohl die Anzahl der Silanolgruppen (9.68 mmol/g), der Aminopropylgruppen (0.70 mmol/g), der Ethoxygruppen (0.03 mmol/g) und der Templatomoleküle, die nicht durch Extraktion entfernt wurden (0.01 mmol/g), berechnen. Anzumerken ist, dass bei der Berechnung der Silanolgruppen nicht nur das Wasser aus der NaOD/D<sub>2</sub>O-Lösung (Abbildung 25), sondern auch die Menge an Protonen abgezogen werden muss, die durch H-D-Austausch funktioneller Gruppen (in diesem Fall die zwei Protonen der Aminogruppe) dazukommt.

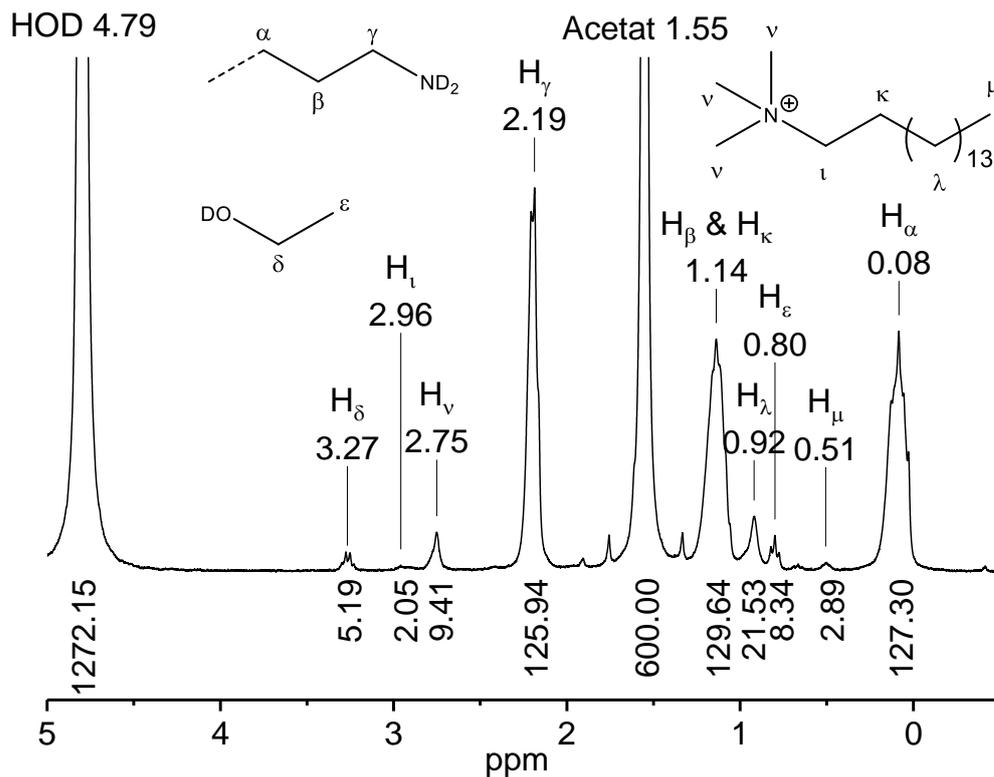


Abbildung 40 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektrum von 90.7 mg getrocknetem MCM-41 (modifiziert durch co-Kondensation mit APTES und anschließend mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/EtOH extrahiert) und 0.2 mmol NaOAc in 600 μL 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O; Integrale sind unter den zugehörigen Peaks eingefügt

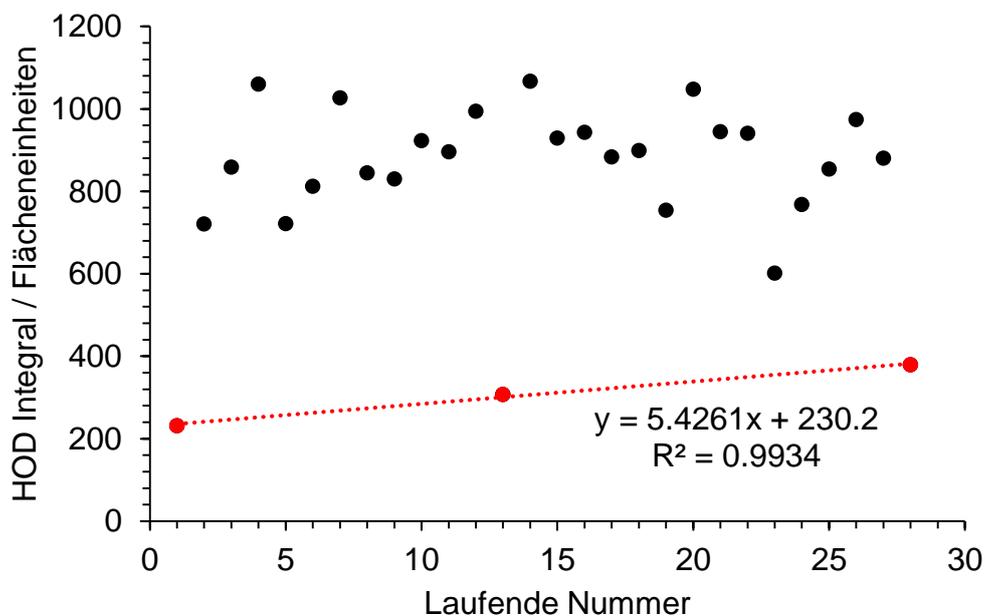


Abbildung 41 HOD-Integral verschiedener Messungen, die mit derselben Standardlösung hergestellt wurden; rot: NaOD-haltige Standardlösung; schwarz: Silicaprobe gelöst in Standardlösung

Ergebnisse der Berechnungen der Silanolgruppen, funktioneller Gruppen, Ethoxygruppen und verbliebenen Templats der untersuchten Materialien finden sich in Tabelle 13 (Kapitel 4.5). Die Materialien wurden dazu alle getrocknet (24 h, 50 °C, 6–8 mbar) und anschließend in 600 µL einer 10 %igen NaOD Lösung, die 0.2 µmol NaOAc enthält, gelöst. Die Quantifizierung erfolgt aus den Integralen der <sup>1</sup>H-NMR Spektren mit Bezug auf den Acetat-Standard

Da die HOD-Konzentration in der Standardlösung durch das Öffnen des Gefäßes zum Herstellen der jeweiligen Lösung leicht steigt, wird der HOD-Gehalt regelmäßig geprüft. Abbildung 41 zeigt, wie das HOD-Signal mit der Anzahl an Proben, die mit einem Teil derselben Lösung gemessen wurden, steigt. Um die Integrale der einzelnen Proben zu korrigieren, ist eine gute Näherung den jeweiligen Wert eines linearen Fits des HOD-Signals der reinen Standardlösung (Abbildung 41, rot) zu subtrahieren.

Neben den hier vorgestellten mesoporösen, amorphen Silica lassen sich auch andere Siliciumdioxide und Alumosilicate, wie Kieselgele und Zeolithe, auf die oben beschriebene Art auflösen und analysieren. Dabei können Silanolgruppen, Modifikationen und etwaiges Templat oder Adsorpt untersucht werden. Die Methode gelangt an Grenzen, sofern eine Komponente nicht oder kaum löslich in der Base ist oder sich in Lösung zersetzt oder abreagiert. Bei Verbindungen, die sich in dem basischen Medium zersetzen, kann in manchen Fällen jedoch ein Rückschluss auf die Ausgangsverbindung durch eine Betrachtung der Zersetzungsprodukte erfolgen. In Fällen, in denen nur die Anzahl der Silanolgruppen festgestellt werden soll, reicht bereits das Suspendieren einer kleinen Menge der getrockneten Probe in D<sub>2</sub>O mit einer Standardsubstanz. Durch den schnellen H-D-Austausch der Silanolgruppen gelangen die Protonen dieser in Lösung. Indem nur die klare Phase über dem Silica gemessen wird oder gewartet wird, bis das Silica im Probenröhrchen sedimentiert, können so Messungen durchgeführt werden, die auf den Einsatz von Lauge verzichten.

## 4.3 Diverse Extraktionsrouten

### 4.3.1 Extraktionen von MCM-41

Um eine Extraktionsmethode zu finden, die das Templat möglichst vollständig aus den Poren des MCM-41 entfernt, wurden unterschiedliche, an die Literatur angelehnte [256], Extraktionen durchgeführt und verglichen. Als Ausgangsmaterial wurden je 200 mg MCM-41 aus der Synthese nach Zhao [232] verwendet und in 50 mL des jeweiligen Lösemittels gerührt. Die verschiedenen Extraktionsversuche sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6 Extraktionswege für MCM-41

Extraktionsmittel	Zusatz	Temperatur	Dauer
Ethanol	-	60	24 h
Ethanol	0.1 mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rückfluss	5 h
Ethanol	0.1 mol Essigsäure	Rückfluss	5 h
Ethanol	0.1 mol NH <sub>4</sub> NO	Rückfluss	5 h
Ethanol	0.1 mol HCl	Rückfluss	5 h

Stickstoff-Adsorptionsisothermen der extrahierten Proben sind in Abbildung 42 mit der Isotherme von calciniertem MCM-41 zusammengestellt. Zur Übersichtlichkeit ist nur der Adsorptionsast abgebildet. Auffällig ist, dass reiner Ethanol (trotz längerer Extraktionszeit) vernachlässigbare Mengen an Templat extrahiert. Auch die Extraktionsvariante mit Schwefelsäure in Ethanol führt nur zu einer mittelmäßigen Extraktion. Die übrigen drei Varianten mit Salzsäure, Ammoniumnitrat oder Essigsäure (jeweils in Ethanol) weisen sehr ähnliche Adsorptionsverläufe auf und liegen sehr nahe bei dem des calcinierten MCM-41. Dass ionische Zusätze zum Ethanol die Extraktion verbessern, kann mit dem in Kapitel 2.3 beschriebenen  $S^+I^-$ -Mechanismus [13] begründet werden. Dementsprechend bieten die ionischen Zusätze eine Ladungskompensation für die Silicationen und die geladenen Kopfgruppen der Templationen.

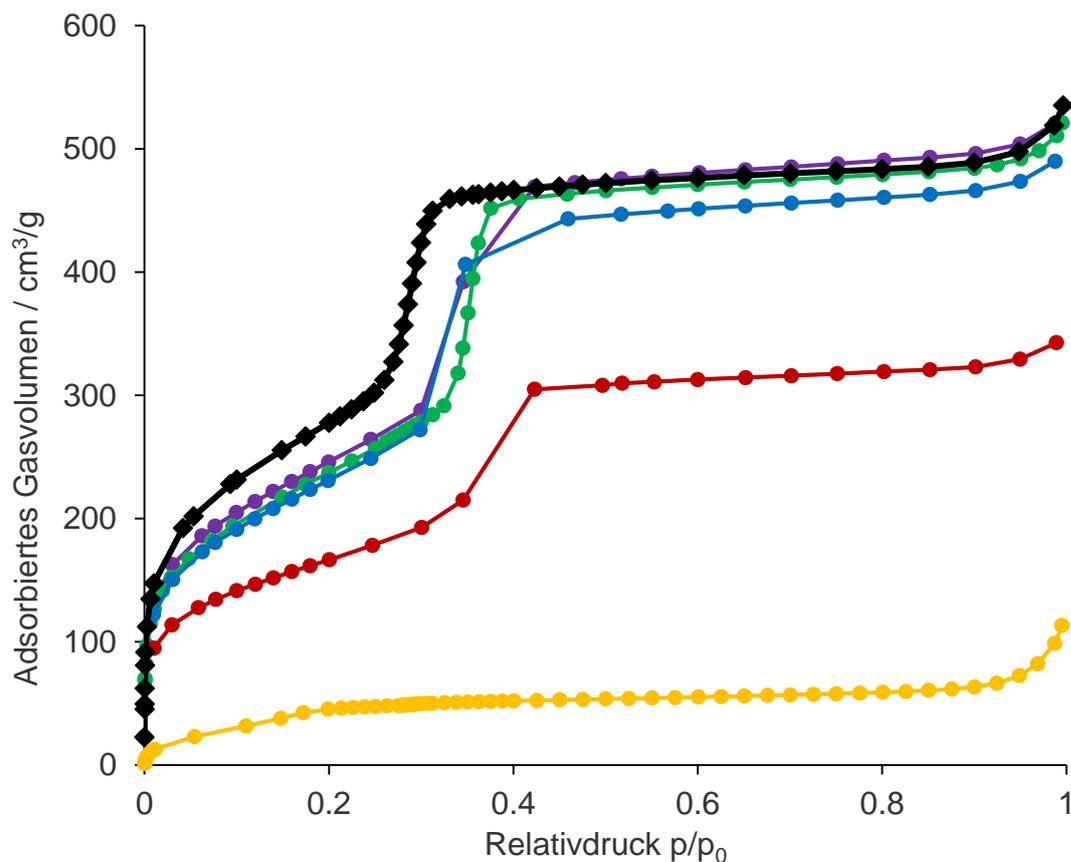


Abbildung 42  $N_2$ -Adsorptionsisothermen von extrahiertem MCM-41 mit  $HCl/EtOH$ ,  $NH_4NO_3/EtOH$ ,  $AcOH/EtOH$ ,  $H_2SO_4/EtOH$ ,  $EtOH$  und zum Vergleich calciniertem MCM-41

Eine Betrachtung der aus den Sorptionsdaten gewonnenen Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen (Tabelle 7) zeigt, dass letztere Größe bei allen Materialien, die mit einem Zusatz im Ethanol extrahiert wurden, kaum voneinander abweicht. Die drei besten Extraktionsmethoden haben sowohl in Bezug auf die Oberfläche als auch auf das Porenvolumen die Reihenfolge  $HCl/EtOH > NH_4NO_3/EtOH > AcOH/EtOH$ . Zur Extraktion aller durch co-Kondensation modifizierten MCM-41 wurde die Methode mit Ammoniumnitrat in Ethanol gewählt. Diese führt zwar zu leicht schlechteren Extraktionsergebnissen als die Variante mit Salzsäure, verzichtet jedoch auf den Einsatz einer Säure. Dieser letzte Punkt ist entscheidend, da die im Rahmen dieser Dissertation eingesetzten modifizierten Materialien über basische Gruppen verfügen, die im Kontakt

mit einer Säure (wie Salzsäure) zur Bildung von Salzen führen und so ihre basische Aktivität verlieren würden. Die leicht geringere Extraktionsleistung des  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH}$  wird folglich in Kauf genommen um einen weiteren Waschvorgang, der die basischen Zentren regeneriert, zu vermeiden. Durch co-Kondensation modifizierte MCM-41, die im Folgenden erwähnt werden, sind, falls nicht anders beschrieben, mit einer 0.1 M Lösung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Ethanol für 5 h unter Rückfluss, extrahiert worden.

Tabelle 7 Stickstoffsorptionsdaten extrahierter MCM-41

Extraktion	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$V_p / \text{mL}/\text{g}$	$d_p / \text{nm}$
EtOH	191	0.16	Nicht gefunden
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$	602	0.53	3.9
$\text{AcOH}/\text{EtOH}$	849	0.76	3.7
$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH}$	872	0.79	3.8
$\text{HCl}/\text{EtOH}$	899	0.81	3.8

#### 4.3.2 Extraktionen von SBA-15

Ähnlich der Extraktion von MCM-41 wurden verschiedene Extraktionsrouten für SBA-15 getestet. Die Experimente wurden ebenfalls an je 200 mg nicht modifiziertem SBA-15 durchgeführt, die in je 100 mL der Lösung gerührt wurden. Die gewählten Lösemittel wurden ebenfalls an literaturbekannte Methoden angelehnt [127] (Tabelle 8). Zusätzlich wurde  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH}$  als Lösemittel eingesetzt, aufgrund seiner guten Extraktionswirkung bei MCM-41.

Tabelle 8 Extraktionswege für SBA-15

Extraktionsmittel	Zusatz	Temperatur	Dauer
Ethanol	-	60 °C	24 h
Ethanol	0.1 mol $\text{NH}_4\text{NO}_3$	Rückfluss	5 h
Ethanol	-	Rückfluss	5 h
Aceton	-	Rückfluss	5 h

Die Stickstoffadsorptionsisothermen (Abbildung 43) und die daraus gewonnenen Daten (Tabelle 9) verdeutlichen, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden nur sehr gering sind in Bezug auf Oberfläche und Porenvolumen und beinahe keinen Einfluss auf den Porendurchmesser haben. Sowohl Oberfläche als auch Porenvolumen folgen dem Trend  $\text{EtOH } 24\text{h} > \text{NH}_4\text{NO}_3/\text{EtOH} > \text{EtOH } 5\text{h} > \text{Aceton}$ . Da die Variante  $\text{EtOH } 24\text{h}$  die besten Ergebnisse liefert, im Labormaßstab keinen größeren präparativen Aufwand als die anderen Varianten darstellt und keine potentiellen ionischen Verunreinigungen mit sich bringt, wurde diese Methode zur Extraktion aller durch co-Kondensation modifizierten SBA-15-Materialien verwendet. Dementsprechend sind alle durch co-Kondensation modifizierte SBA-15, die im Folgenden erwähnt werden – und falls nicht anders beschrieben – mit Ethanol für 24 h bei 60 °C extrahiert worden.

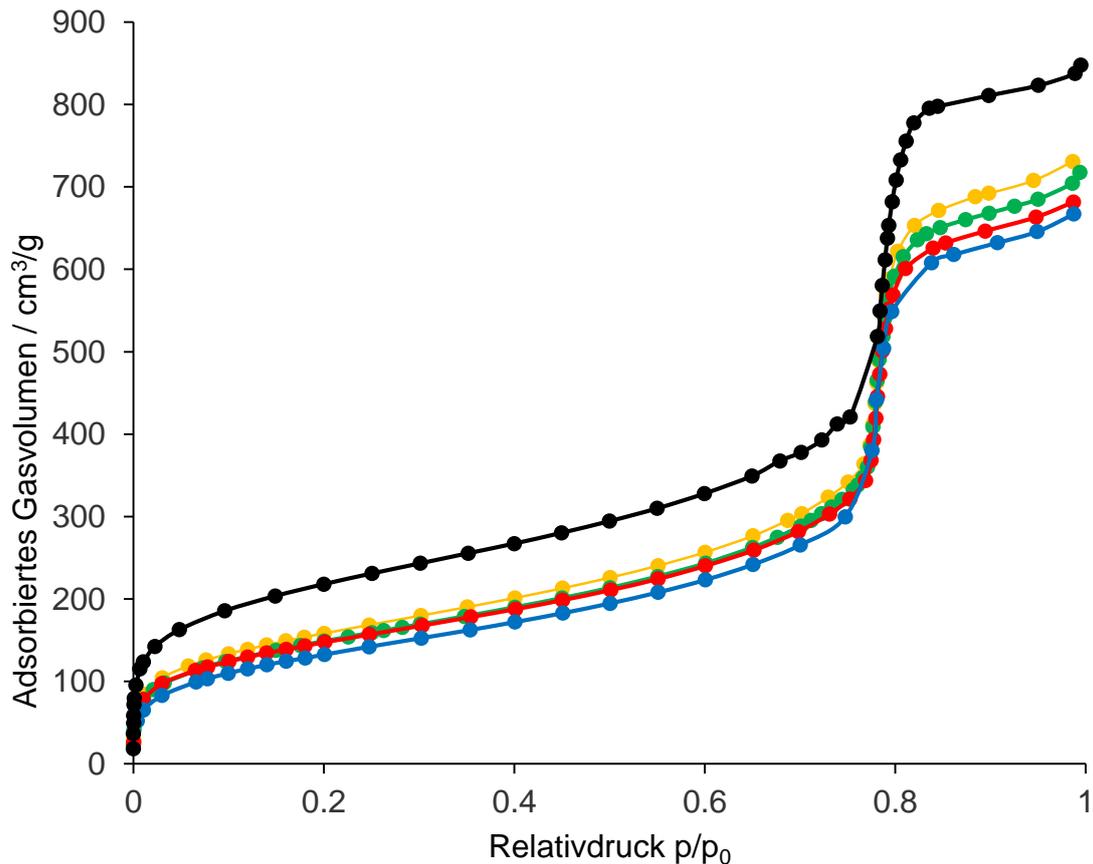


Abbildung 43 N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen von extrahiertem SBA-15 EtOH 24 h, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/EtOH, EtOH 5 h, Aceton und zum Vergleich calciniertem SBA-15

Tabelle 9 Stickstoffsorptionsdaten extrahierter SBA-15

Extraktion	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> / mL/g	d <sub>p</sub> / nm
EtOH 24 h	577	1.13	8.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /EtOH	541	1.10	8.2
EtOH 5 h	538	1.05	8.1
Aceton	489	1.03	8.1

#### 4.4 Makro-mesoporöse geordnete Silica

Die in dieser Dissertation vorgestellten makro-mesoporöser Silica (Kapitel 3.1.3) werden im Folgenden detailliert beschrieben. Prinzipiell entspricht die Synthese einem Synthesansatz für mesoporöse Systeme, dem ein weiteres Porogen für Makroporen beigesetzt wurde. Hefe (*Saccharomyces Cerevisiae*) erfüllt in diesem Fall die Rolle dieses Porogens. Obwohl weitere mono- und oligozelluläre Pilze, Algen, Bakterien und Archaeen als Porogen infrage kommen, sprechen diverse Gründe für den Einsatz von Bäckerhefe. Da Bäckerhefe als Lebensmittel zugelassen ist, erfordert deren Handhabung keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen und stellt keine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Durch langjährige Erfahrungen (Hefe wird seit ca. 9000 Jahren verwendet [257]) und durch die weltweite Produktion von Hefe in großem Maßstab kann Hefe in gleichbleibender Qualität bezogen werden. Zudem dient sie als Modellorganismus und wurde aufgrund ihrer hohen Bedeutung für den Menschen ausgiebig wissenschaftlich

untersucht. Diverse Versuche wurden unternommen, um Hefe zu immobilisieren, ohne dabei die Vitalität und die Stoffwechselaktivität zu beeinträchtigen. Dazu umschloss Pope [258–261] lebende Hefezellen sowie andere Zellen mit Silicagel und zeigte, dass die Zellaktivität trotz Einschluss in Silica erhalten blieb. Diverse Forschergruppen [258, 262–266] stellten polymerhaltige (z. B. Polyethylenglycol oder Polyvinylalkohol) Silicagels her, in denen lebendige Hefezellen eingeschlossen waren. Durch Makroporen im Silicagel waren die eingeschlossenen Zellen in der Lage, Nährstoffe aus einer Lösung aufzunehmen und Stoffwechselprodukte abzugeben. Diverse Studien zeigten eine Steigerung der Vitalität der eingeschlossenen Zellen durch Zugabe von Phospholipiden [267–268], Glycerin [269] und Gelierungsmitteln [270] zur Zellsuspension oder durch Verwendung von Wasserglas als Silicaquelle [271]. Dabei wird z. B. durch eine schützende Lipidschicht um die Zellen herum weniger Stress auf die Zellen durch die Verkapselung ausgeübt und dadurch deren Vitalität erhöht. Über diese Arbeiten hinaus wurden diverse Experimente durchgeführt, in denen filigrane natürliche Strukturen durch Beschichtung mit Silica repliziert wurden. Beispiele solch replizierter Strukturen sind Pflanzenmaterialien wie Holz [272–273], Pollen [274], diverse Blätter [275–277] als auch Insektenflügel [275]. In diesen Bereich lässt sich auch die Arbeit Davis et al. [192] einordnen, in der makroskopische Strukturen (mehrere Zentimeter lange Fäden) einer *Bacillus Subtilis*-Kultur getrocknet und dann in Silica-Sol getränkt wurden. Die getrockneten Bakterienstränge wurden ebenfalls mit einem MCM-41-Synthesegemisch getränkt und anschließend calciniert. Auch wenn kein eindeutiger Beweis der Mesoporen (XRD, N<sub>2</sub>-Sorptions, HR-TEM etc.) erbracht wurde, ist davon auszugehen, dass die entstandenen Monolithen neben den Makroporen der Bakterienstruktur auch MCM-41-artige Mesoporen aufweisen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, wobei die MCM-41-Syntheselösung durch eine Silicalit-Suspension ersetzt wurde [278]. In diesem Fall besteht das Wandmaterial aus Silicalit. Reviews über die Verkapselung von biologischem Material finden sich in der Literatur [193, 279–281].

Ein Ansatz sowohl Makroporen als auch Mesoporen zu erhalten ist folgend beschrieben. Da keine Zellvitalität erforderlich ist, kann auf zytotoxische Verbindungen, wie CTAB, und auf hohe oder niedrige pH-Werte zurückgegriffen werden. Im vorliegenden Ansatz ist keine vorgeordnete Struktur des wandbildenden Materials notwendig. Entsprechend Kapitel 3.1.3 wurde zuerst eine Suspension der Hefezellen in Wasser hergestellt und – darauf aufbauend – der reguläre Syntheseweg mesoporöser Substanzen eingeschlagen. Ob die Entstehung der Mesoporen von der Gegenwart der Hefezellen beeinträchtigt ist, kann mittels N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen und XRD festgestellt werden.

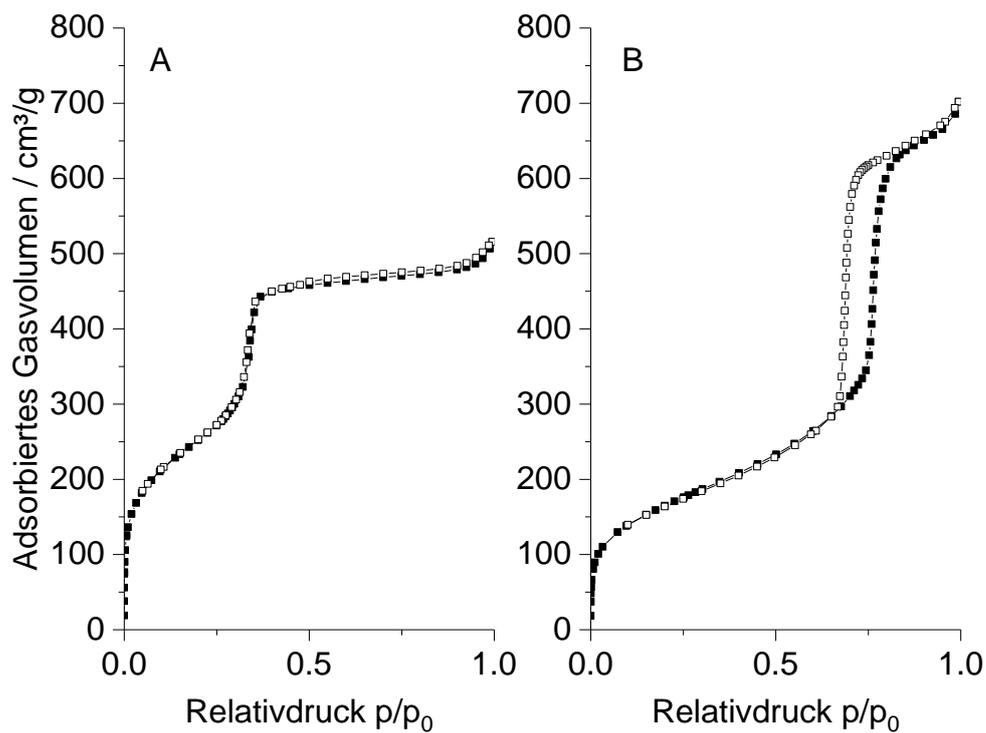


Abbildung 44 N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (A) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (B), gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption

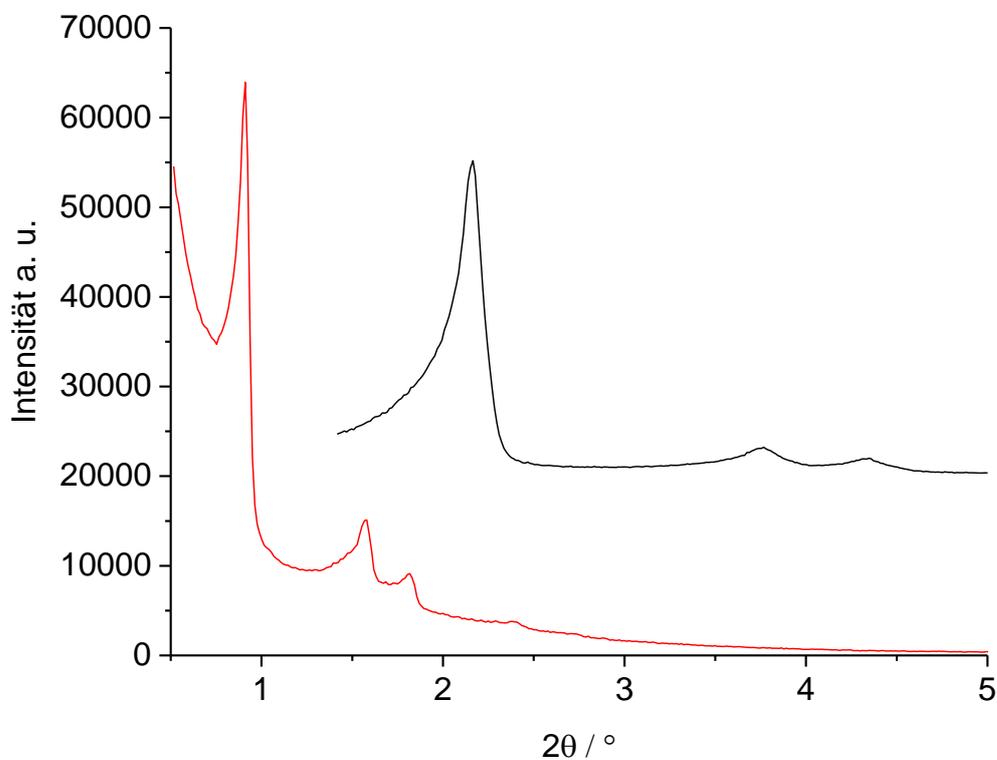


Abbildung 45 XRD eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (rot); zur Übersichtlichkeit wurde das Diffraktogramm der makro-mesoporösen MCM-41 um 20000 Intensitätseinheiten nach oben verschoben

Sowohl die Stickstoffsorptionsisothermen (Abbildung 44) als auch die Diffraktogramme (Abbildung 45) der calcinierten, makro-mesoporösen Silica entsprechen den erwarteten Kurvenverläufen für geordnete MCM-41 und SBA-15. Diese Messungen bestätigen also, dass die Hefezugabe keinen negativen Einfluss auf die Ausbildung der mesoporösen Struktur der Materialien hat. Da mittels XRD Porendurchmesser bis maximal 20 nm und mittels N<sub>2</sub>-Sorption bis maximal 300 nm untersucht werden können, die erwarteten Makroporendurchmesser jedoch denen der Hefezellen entsprechen sollten (Hefezellen haben je nach Entwicklungszustand einen Durchmesser von 3.8–11.6 µm [282]), lässt sich aus diesen Methoden kein Indiz über den Erfolg der beabsichtigten Makroporenherstellung gewinnen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der beiden Materialien (Abbildung 46) zeigen eine rundliche Anordnung der jeweiligen Silicapartikel um Hohlräume mit Durchmessern von wenigen Mikrometern (weitere elektronenmikroskopische Aufnahmen finden sich in Abbildung 72–75). Diese könnten entstanden sein, indem sich die Silicapartikel um Hefezellen herum gebildet haben und dort miteinander verwachsen sind. Durch Calcinieren wurden sowohl Templat als auch die Hefezellen entfernt, sodass Makroporen entstanden sind. Durch Aufbrechen der Hohlräume beim Calcinieren können so zugängliche Makroporen gebildet werden. Mikroskopie bildet jedoch immer nur einen sehr kleinen Ausschnitt der Probe ab und lässt deshalb alleine nicht den Schluss zu, dass die beobachteten Strukturen im gesamten Material wiedergefunden werden können.

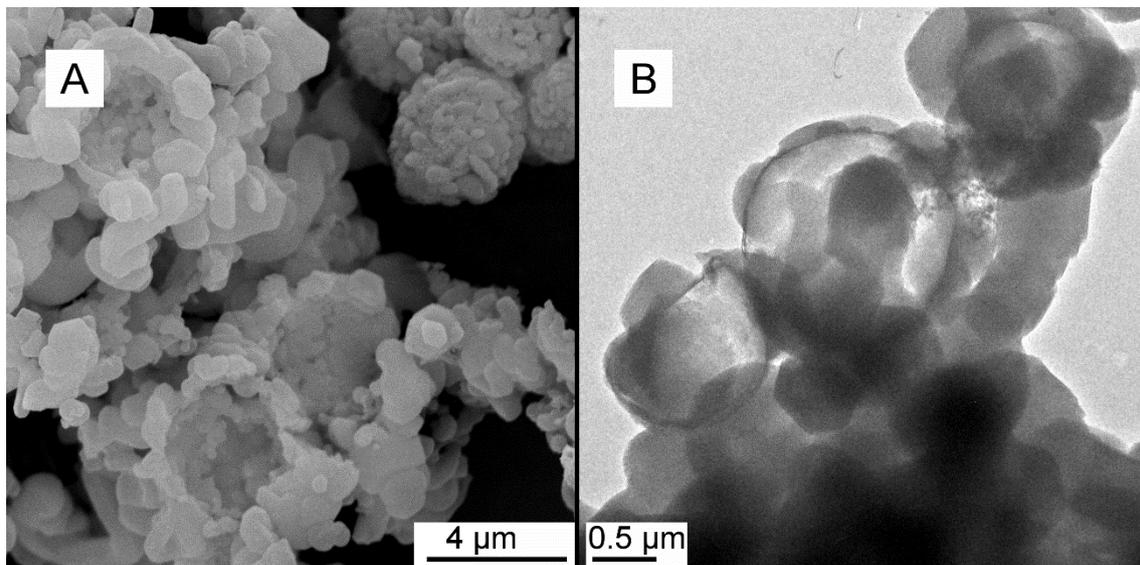


Abbildung 46 SEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten MCM-41 (A) und TEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten SBA-15 (B)

Eine quantitative Betrachtung von großen Mesoporen und Makroporen ermöglicht die Quecksilberporosimetrie. Die entsprechenden Messdaten sind jeweils mit den vergleichbaren rein mesoporösen Materialien in Abbildung 47 (MCM-41) und Abbildung 48 (SBA-15) aufgetragen. Da die Mesoporen der MCM-41-Materialien gerade außerhalb des Messbereiches liegen, ist im Bereich kleiner Porendurchmesser kein Peak zu erkennen. Der mesoporöse MCM-41 zeigt im Bereich von 3–10 µm keinen signifikanten Anstieg, was auf die Abwesenheit definierter Makroporen hinweist. Der makro-mesoporöse MCM-41 hingegen (rote Linie) zeigt ein Maximum bei Porendurchmessern

von ca. 3.5–5  $\mu\text{m}$ . Da diese Poren bei dem gewöhnlichen MCM-41 fehlen, die Zugabe von Hefe der einzige Unterschied in der Synthese ist und die Poren im Bereich des Durchmessers von Hefezellen liegen, ist davon auszugehen, dass diese durch die Umschließung von Hefezellen entstanden sind. Die gleiche Schlussfolgerung ist für makro-mesoporösen SBA-15 gültig. In diesem Fall sind die Mesoporen beider SBA-15-Materialien erwartungsgemäß sichtbar. Der Durchmesser der Makroporen liegt bei dem makro-mesoporösen SBA-15 bei 4.5–7  $\mu\text{m}$ , was deutlich größer als bei der von MCM-41 abgeleiteten Probe ist, aber immer noch im Bereich des Durchmessers von Hefezellen liegt.

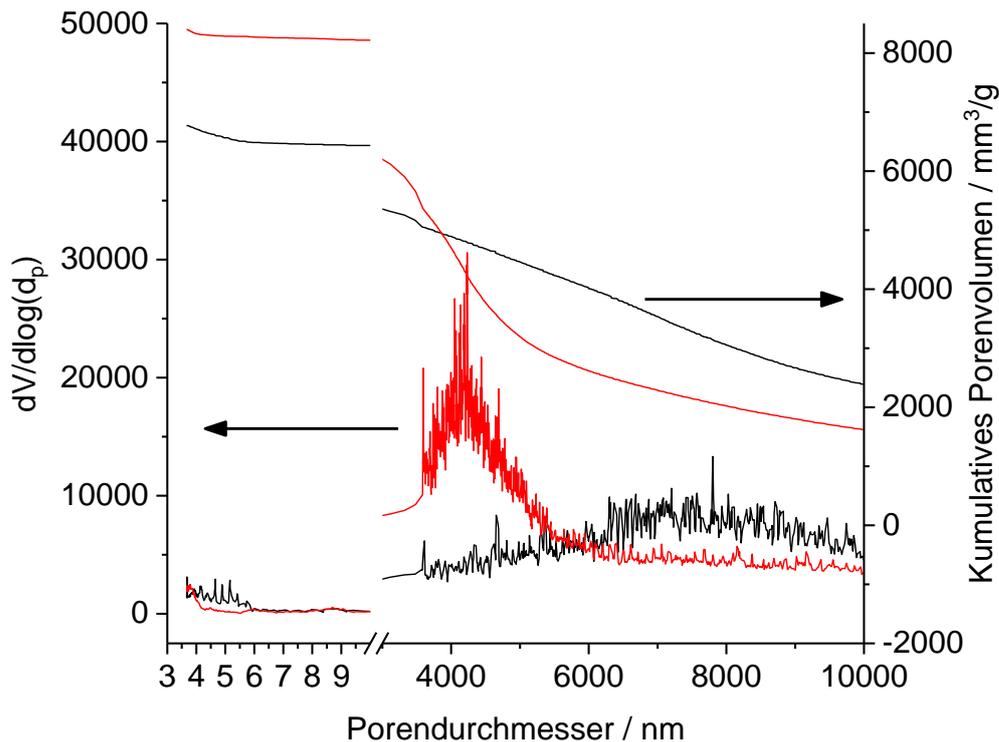


Abbildung 47 Differentielle und kumulative Porenvolumenzunahme eines calcinierten MCM-41 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (rot), gemessen mit Quecksilberporosimetrie

Das Templat der Mesoporen ist eine molekulare Verbindung (z. B. CTAB oder P123), die nach der Synthese in den Poren vorliegt. Hefe als Porogen für die Makroporen hingegen besteht aus biologischen Zellen. Diese enthalten nur einen sehr geringen Anteil an Trockenmasse und bestehen hauptsächlich aus Wasser. Dieses Zellwasser und volatile Bestandteile, die entweder bereits in den lebendigen Zellen vorhanden waren oder sich während der hydrothermalen Behandlung gebildet haben, verlassen den Festkörper bereits bei der Trocknung des Materials nach der Synthese. Dementsprechend liegt in den Makroporen nach der Synthese und anschließender Trocknung nur ein sehr kleiner Anteil an Biomasse vor. Dies wird bei der Betrachtung der TGA-Kurven (Abbildung 49) deutlich.

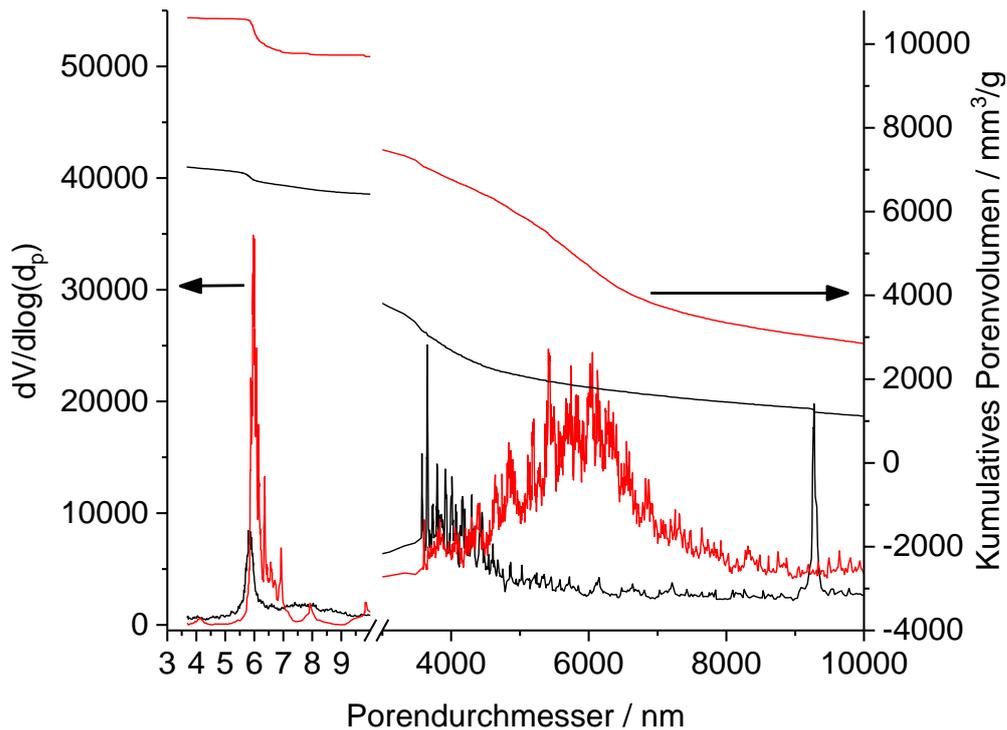


Abbildung 48 Differentielle und kumulative Porenvolumenzunahme eines calcinierten SBA-15 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (rot), gemessen mit Quecksilberporosimetrie

Die Kurvenverläufe des templathaltigen MCM-41 und des templathaltigen makro-mesoporösen MCM-41 (Abbildung 49, links) zeigen nahezu deckungsgleiche Massenverluste durch Entfernen des Templats CTAB. Im Bereich von 300–600 °C zeigt der makro-mesoporöse MCM-41 einen Massenverlust von ca. 5 % der Gesamtmasse, der beim MCM-41 fehlt. Dieser Massenverlust im Temperaturbereich von 300–600 °C ist auch beim makro-mesoporösen SBA-15 zu beobachten und lässt sich bei beiden Materialien auf die verbliebene Trockenmasse der Hefezellen zurückführen. Dies ist ebenfalls in der TGA der reinen feuchten Bäckerhefe zu beobachten, die bis 120 °C ca. 64 % verliert und weitere 32 % bis 600 °C, sodass bei 800 °C nur noch 2.4 % der Masse verbleiben. Auffällig ist bei der Auswertung der nicht calcinierten SBA-15-Materialien (Abbildung 49, rechts), dass der Massenverlust durch Templatzersetzung des makro-mesoporösen SBA-15 deutlich geringer als der des vergleichbaren mesoporösen SBA-15 ist. Dass die Menge des Templats im SBA-15 insgesamt deutlich unter der von MCM-41 liegt, lässt sich darauf zurückführen, dass es nach der Synthese mit Ethanol gewaschen wurde. Durch die geringen Wechselwirkungen des P123-Templats mit der Porenwand ( $S^{0}I^0$  bzw.  $(S^{0}H^+)(X^+I^-)$ -Mechanismus) und die weiteren Mesoporen des SBA-15 verglichen mit denen des MCM-41 führt das Waschen mit Ethanol bereits zu einer nicht vernachlässigbaren Extraktion des Templats (siehe dazu auch Abbildung 56). Dies deckt sich mit der guten Extraktionswirkung von Ethanol für P123 (s. Kapitel 4.2.2). Dass der makro-mesoporöse SBA-15 nach dem Waschen und Trocknen noch weniger Templat als der mesoporöse SBA-15 enthält, könnte bereits ein Indiz für eine Konnektivität der Makroporen mit den Mesoporen sein. Durch eine solche Konnektivität wäre ein Eindringen des Lösemittels in die Mesoporen und ein Abtransport der großen

Templatmoleküle erleichtert. Einen stärkeren Einfluss hat jedoch vermutlich der nicht normierte Waschvorgang, durch welchen bereits unterschiedliche Mengen an Templat aus den Poren entfernt werden können. Vergleichende CHN-Analysen von nicht calcinierten Materialien, die mit und ohne Hefe hergestellt wurden, spiegeln die Befunde der TGA wieder. So besteht templathaltiger MCM-41 zu 27.9 wt% aus Kohlenstoff und zu 1.4 wt% aus Stickstoff, was dem Verhältnis von C : N im Templatmolekül entspricht. Das makro-mesoporöse MCM-41 hingegen besteht zu 29.2 wt% aus Kohlenstoff und zu 1.3 wt% aus Stickstoff. Der höhere Kohlenstoffanteil bei sogar minimal geringerem Anteil an Stickstoff zeigt, dass neben dem Templat kleine Mengen an organischen Verbindungen vorliegen, die von den Hefen stammen. In den SBA-15-Materialien wurde kein Stickstoff gefunden und in keinem der Materialien wurde Schwefel gefunden, was zeigt, dass die Mengen des N und S, die im organischen Rest der Hefe gebunden sind, unterhalb der Nachweisgrenze der CHN-Analytik liegen.

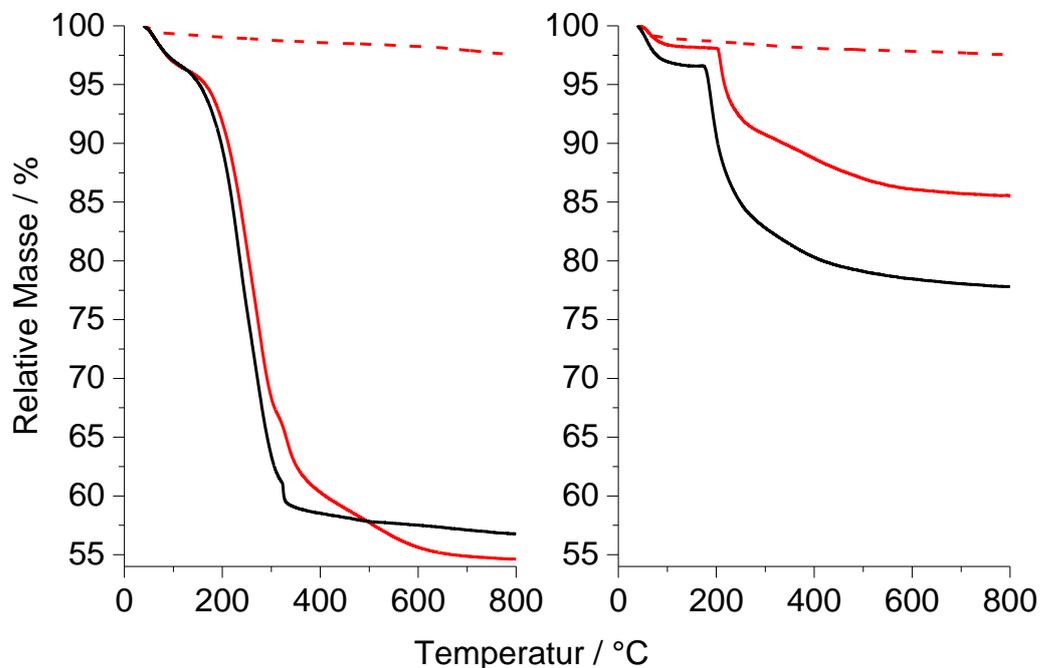


Abbildung 49 TGA-Kurven von MCM-41-Materialien links und SBA-15-Materialien rechts; rot: makro-mesoporöse Materialien, schwarz: mesoporöse; nicht calcinierte als durchgezogene Linie, calcinierte als gestrichelte Linie

Da in allen Lebewesen stets neben H, C, N, O und S weitere Elemente, wie Na, K, Ca, Fe und viele andere enthalten sind, ist es möglich, dass Anteile davon auch nach dem Calcinieren im makro-mesoporösen Material verbleiben. Mittels XPS wurde die Anwesenheit solcher Elemente überprüft. Reiner MCM-41 und SBA-15, die mit TEOS als Silicaprecursor hergestellt wurden, sollten nach dem Calcinieren ausschließlich aus Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff (Silanolgruppen) bestehen. Die entsprechenden XPS sind in Abbildung 50 (MCM-41-Materialien) und Abbildung 51 (SBA-15-Materialien) dargestellt. Sichtbare Signale sind die erwarteten Signale für Silicium und Sauerstoff. Das bei jeder Messung detektierte C 1s Signal stammt von Verunreinigungen der Messzelle. Die Abwesenheit von Peaks anderer Elemente bei den Messungen der makro-mesoporösen OMS zeigt, dass diese unterhalb der Detektionsgrenze der XPS und damit höchstens in Spuren vorliegen.

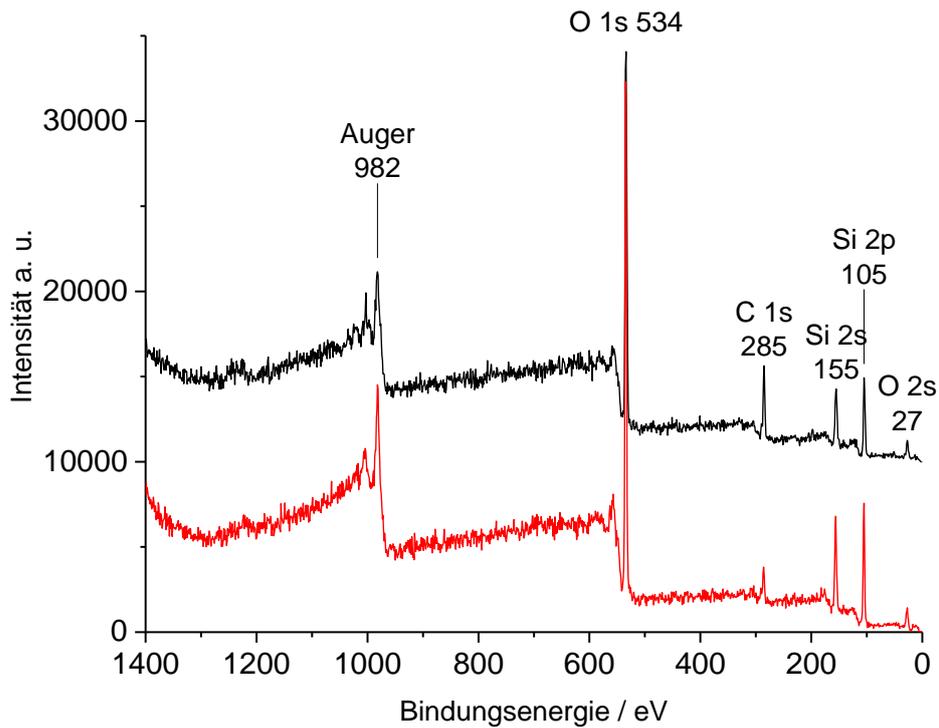


Abbildung 50 XPS-Übersichtsspektrum eines calcinierten MCM-41 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen MCM-41 (rot)

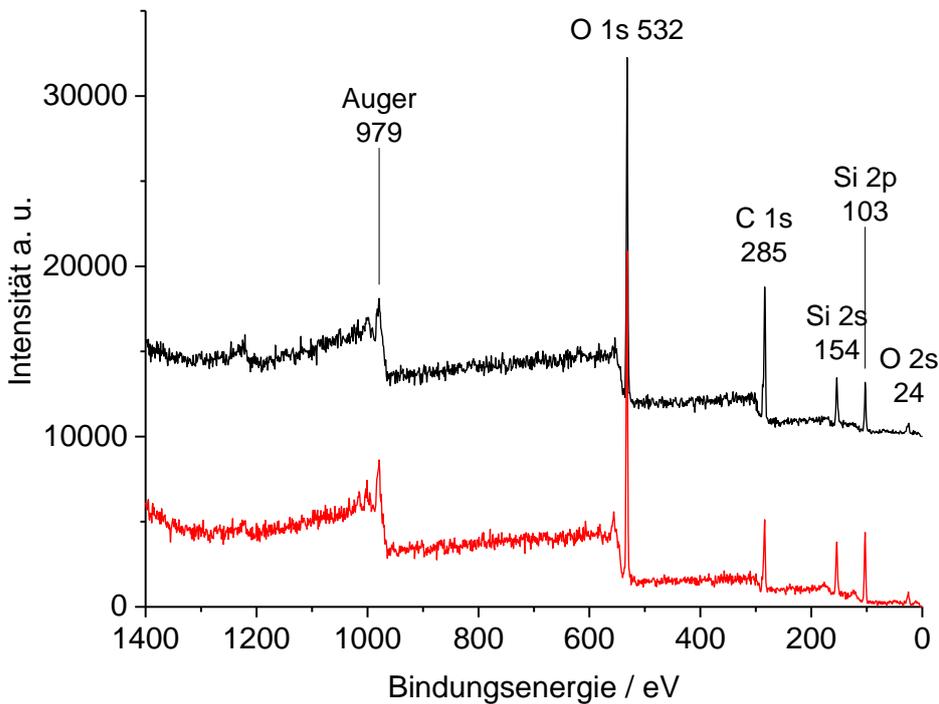


Abbildung 51 XPS-Übersichtsspektrum eines calcinierten SBA-15 (schwarz) und eines calcinierten makro-mesoporösen SBA-15 (rot)

Der Einsatz dieser makro-mesoporöser Materialien sollte gegenüber rein mesoporöser vorteilig sein, falls große Moleküle umgesetzt oder adsorbiert werden sollen. Bei der Beurteilung der Größe eines Moleküls wird z. B. der kinetische Durchmesser betrachtet, der dem Durchmesser eines theoretischen Zylinders entspricht, der bei optimaler Drehung des Moleküls über das Molekül geschoben werden könnte. Ein Beispiel von

wirtschaftlicher Bedeutung ist die Adsorption von Methyleneblau (MB), dessen Struktur in Abbildung 52 dargestellt ist. MB wird als intensiv blauer Farbstoff zum Färben von Textilfasern, Leder und Papier verwendet. Im Prozesswasser verbliebenes MB muss möglichst vollständig entfernt werden, um eine Schädigung der Umwelt zu vermeiden.

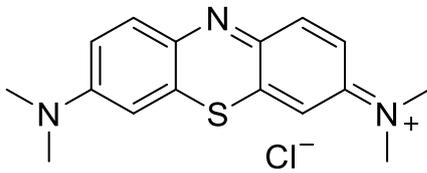


Abbildung 52 Strukturformel von Methyleneblau

Zur Entfernung von MB aus wässriger Phase wird die photokatalytische Zersetzung und die Abtrennung durch Adsorption untersucht. Zur Adsorption wurden bereits diverse Aktivkohlen, Mineralien, Aschen und Agrarabfälle getestet [218]. Aktivkohlen und Agrarabfälle haben den Nachteil, dass sie im Allgemeinen nur einmalig verwendet werden können und danach (durch Verbrennung) beseitigt werden müssen. Die meisten Mineralien, Aschen und manche Aktivkohlen können durch Calcinieren oder Extraktion regeneriert und so wiederverwendet werden. Diesen Vorteil bieten auch OMS, weshalb bereits SBA-3 [220] und modifizierter SBA-3 [215] für die Adsorption von MB aus wässriger Phase eingesetzt wurden. In beiden Arbeiten liegt der Fokus auf der Ermittlung der maximalen MB-Beladung des Adsorbens, weshalb mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen und großen Volumina der wässrigen Phase in Bezug auf geringe Mengen eingesetzten Adsorbens gearbeitet wird. In der vorliegenden Arbeit wird die Adsorption von MB an MCM-41 mit der an makro-mesoporösem MCM-41 verglichen. Ziel ist dabei, eine möglichst niedrige Gleichgewichtskonzentration des MB im Wasser zu erreichen. Kann nämlich durch Adsorption die MB-Konzentration unter den Grenzwert des jeweiligen Landes gesenkt werden, so führt dies zu einer beachtlichen ökonomischen und ökologischen Verbesserung des Färbeprozesses.

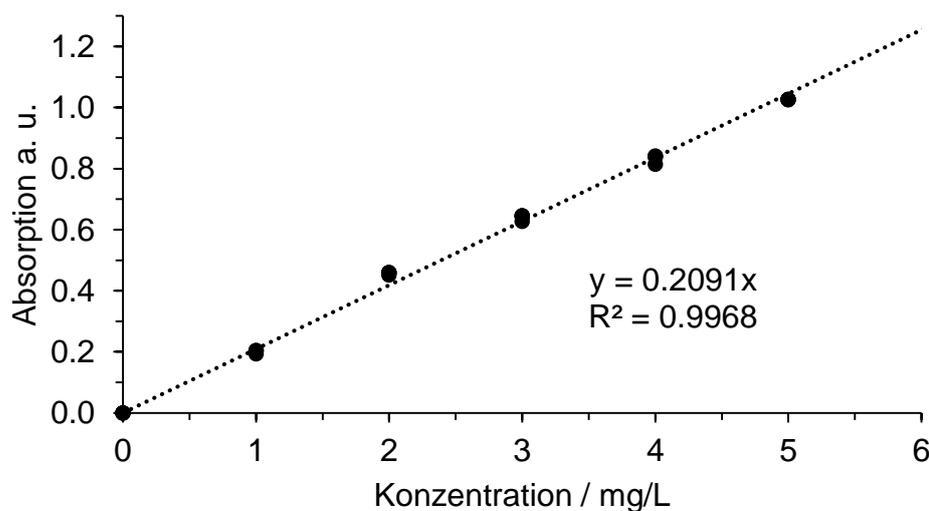


Abbildung 53 6-Punkte-Kalibriergerade für wässrige MB-Lösung mit vier Wiederholungen pro Punkt; Messung der Absorption bei 660 nm

Abbildung 53 zeigt die lineare Abhängigkeit der Lichtabsorption bei 660 nm von der MB-Konzentration in einem Konzentrationsbereich von 0–5 mg/L. Die Ergebnisse der MB-Adsorption sind in Abbildung 54 dargestellt. Der untersuchte MCM-41 adsorbiert MB aus der wässrigen Lösung und erreicht nach ca. 10 Minuten das Adsorptionsgleichgewicht, das bei einer Konzentration von ca. 1.5 % der Anfangskonzentration liegt. In diesem Beispiel entspricht das einer Beladung des Adsorbens von 9.85 mg/g. Im Falle des makro-mesoporösen MCM-41 ist bereits nach 3 Minuten das Adsorptionsgleichgewicht erreicht, welches mit ca. 0.3 % der Anfangskonzentration deutlich unterhalb des Gleichgewichts des MCM-41 liegt. Insgesamt werden vom makro-mesoporösen MCM-41 9.94 mg/g MB adsorbiert. Das makro-mesoporöse Material weist also zwei Vorteile auf: Es erreicht schneller das Adsorptionsgleichgewicht, welches zudem noch bei einer niedrigeren Konzentration der Lösung liegt.

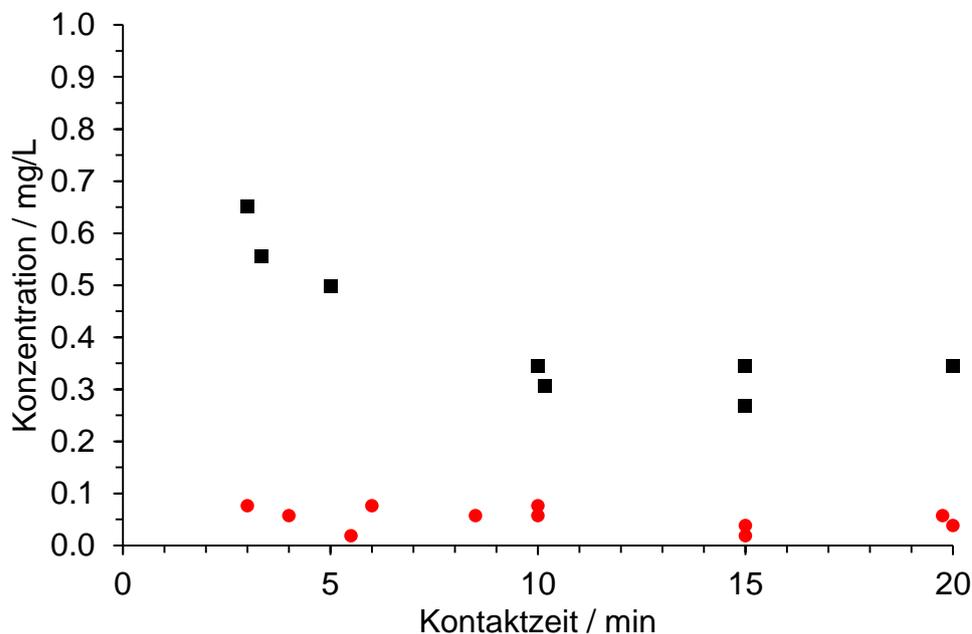


Abbildung 54 MB-Konzentration in Abhängigkeit der Kontaktzeit mit dem Adsorbens MCM-41 (schwarz) und makro-mesoporösem MCM-41 (rot); jeder Versuch wurde zweifach durchgeführt, je 100 mg calciniertes Adsorbens in 50 mL einer 20 mg/L MB-Lösung

Um die potentielle Wiederverwendbarkeit einzuschätzen, wurde der makro-mesoporöse MCM-41 nach der MB-Adsorption abfiltriert, getrocknet und calciniert (8 h, 550 °C). Die Stickstoffsorptionsisotherme dieses calcinierten Materials entspricht in ihrem Verlauf der desselben Materials vor der MB-Adsorption (Abbildung 55). Insgesamt verringert sich die Oberfläche von 916 auf 889 m<sup>2</sup>/g, das Porenvolumen von 0.79 auf 0.75 mL/g und der Porendurchmesser von 3.7 auf 3.6 nm. Diese geringen Änderungen lassen die Vermutung zu, dass das untersuchte Silica mehr als nur ein Mal zur Methylenblau-Adsorption verwendet und durch Calcinieren regeneriert werden kann.

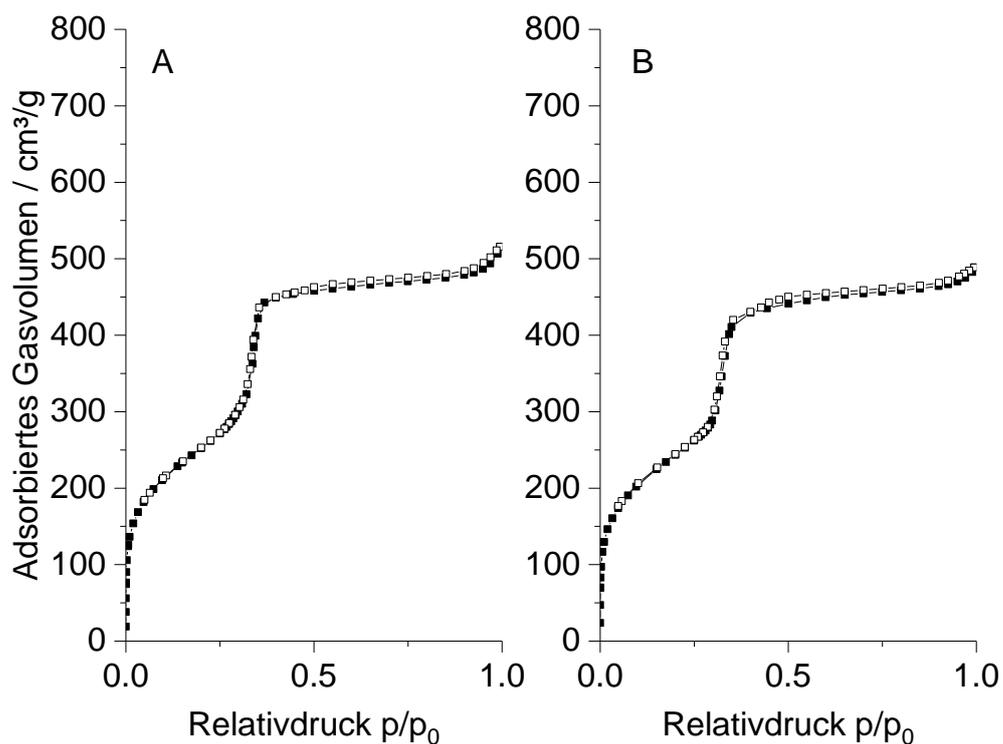


Abbildung 55 N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen des makro-mesoporösen MCM-41 vor (A) und nach der MB-Adsorption mit anschließendem Calcinieren (B), gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption

Die beiden vorgestellten makro-mesoporösen Materialien wurden unter sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen hergestellt. MCM-41 wurde durch einen S<sup>+</sup>I-Mechanismus bei hohem pH-Wert (> 12) hergestellt, wohingegen die SBA-15-Synthese über einen (S<sup>0</sup>H<sup>+</sup>)(X<sup>-</sup>I<sup>+</sup>)-Mechanismus bei niedrigem pH-Wert (< 2) abläuft. In beiden Fällen führte das biogene Porogen Hefe zur Entstehung von Makroporen. Dies legt nahe, dass die Entstehung der Makroporen nicht sehr sensibel auf eine Veränderung von Reaktionsparametern reagiert und so eine Vielzahl makro-mesoporöser Substanzen herstellbar macht, die sich in der Struktur und dem Durchmesser ihrer Mesoporen unterscheiden. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, dass die Morphologie der Makroporen durch den Einsatz anderer Porogene, wie z. B. Milchsäurebakterien, *E. Coli*-Bakterien oder suspendierter Muskelzellen höherer Lebewesen, angepasst werden kann. Zur Bestätigung dieser Vermutungen sind weitere Versuchsreihen nötig, in denen systematisch die Temperatur der hydrothermalen Behandlung, die Konzentration der Zellen, der Wasseranteil, das Mesoporentemplat und die Makroporen-bildenden Zellen variiert werden.

## 4.5 Charakterisierung der porösen Materialien

### Charakterisierung der porösen Materialien mittels XRD und $N_2$ -Sorptions

Sämtliche Stoffe wurden mittels XRD und  $N_2$ -Sorptions analysiert. Diese Analysen dienen der Einschätzung, inwieweit Modifizierung Einfluss auf Parameter, wie Oberfläche, Porendurchmesser, Porenvolumen und die Ordnung der Poren, hat. Die Sorptionsisothermen der nicht modifizierten templathaltigen und calcinierten MCM-41 und SBA-15 sind in Abbildung 56 dargestellt. Der Isothermenverlauf der beiden calcinierten Materialien ist bereits in Kapitel 4.1 genauer beschrieben und entspricht Typ IVb (MCM-41) und Typ IVa (SBA-15) Isothermen. Die Poren des templathaltigen MCM-41 scheinen vollständig gefüllt zu sein, weswegen nur vernachlässigbare Mengen Stickstoff adsorbiert werden. Der templathaltige SBA-15 hingegen weist bereits eine Typ IVa Isotherme auf, die, wenn auch bei deutlich geringerer Menge adsorbierten Stickstoffs, der des calcinierten SBA-15 entspricht. Die verhältnismäßig hohe Oberfläche und Porosität des templathaltigen SBA-15 lässt auf eine bereits teilweise Entfernung des Templats aus den Poren schließen, die voraussichtlich auf das Waschen mit Ethanol zurückzuführen ist.

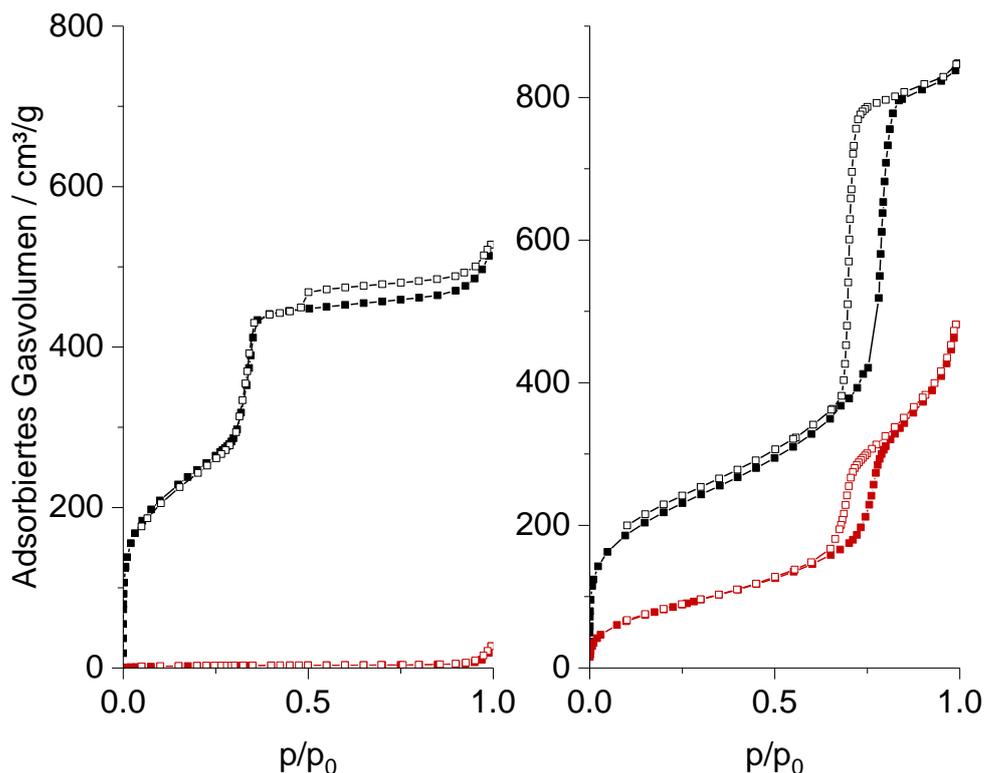


Abbildung 56  $N_2$ -Sorptionsisothermen von MCM-41 (links) und SBA-15 (rechts); calcinierte Proben in schwarz und templathaltige Proben in rot; gefüllte Symbole: Adsorption, leere Symbole: Desorption

Sämtliche Isothermen und XRD, die nicht in Kapitel 4 abgebildet sind, befinden sich im Anhang (Abbildung 76–87). Die aus diesen Messungen gewonnenen Oberflächen ( $S_{BET}$ ), Porenvolumina ( $V_p$ ), Porendurchmesser ( $d_p$ ), Gitterkonstanten ( $a_0$ ) und Wandstärken ( $d_w$ ) sind in Tabelle 10 für alle Materialien zusammengefasst.

Tabelle 10 Kombinierte Ergebnisse der Stickstoffsorption und der XRD

Name	S <sub>BET</sub>	V <sub>p</sub>	d <sub>p</sub>	a <sub>0</sub>	d <sub>w</sub>
P-0-M	9	0.03	-	4.8	-
X-0-M	892	0.81	3.7	4.6	0.9
C-AP-M	672	0.64	3.5	4.8	1.3
C-APDM-M	487	0.37	3.5	4.5	1.0
C-PE-M	749*	0.56	3.3	4.4	1.1
C-AB-M	704	0.65	3.5	4.7	1.2
G-AP-M	726*	0.60	3.5	4.5	1.0
G-APDM-M	766	0.62	3.4	4.6	1.2
G-PE-M	601	0.48	3.4	4.6	1.2
G-AB-M	675	0.51	3.4	4.5	1.1
G-DMAP-M	560***	0.44	3.1	4.5	1.4
G-MAP-M	630**	0.50	3.2	4.4	1.2
P-0-S	310	0.74	7.7	11.4	3.7
X-0-S	786	1.30	8.0	11.4	3.4
C-AP-S	512	0.91	6.8	11.7	4.9
C-APDM-S	456	1.14	8.0	11.5	3.5
C-PE-S	521	1.00	8.0	12.1	4.1
C-AB-S	528	1.17	8.1	12.5	4.4
G-AP-S	411	0.92	8.0	11.5	3.5
G-APDM-S	417	0.93	7.7	11.2	3.5
G-PE-S	506	0.97	7.8	11.4	3.6
G-AB-S	403	0.85	7.9	11.2	3.3
G-DMAP-S	324	0.81	7.4	10.7	3.3
G-MAP-S	301	0.76	7.4	11.0	3.3
P-0-HM	9	0.02	-	4.8	-
X-0-HM	916	0.79	3.7	4.7	1.0
G-AP-HM	755*	0.60	3.4	4.5	1.1
G-APDM-HM	626*	0.46	3.3	4.5	1.2
G-PE-HM	841	0.69	3.5	4.6	1.1
G-AB-HM	710*	0.56	3.3	4.6	1.3
P-0-HS	512	1.06	8.1	11.9	3.8
X-0-HS	598	1.07	7.7	11.2	3.5
G-AP-HS	240	0.63	8.2	11.5	3.3
G-APDM-HS	267	0.69	8.1	11.2	3.1
G-PE-HS	450	0.88	7.2	10.7	3.5
G-AB-HS	321	0.69	7.0	10.5	3.5

Verwendete p/p<sub>0</sub> Werte: \* 0.04–0.21; \*\* 0.04–0.18; \*\*\* 0.04–0.16

#### *Charakterisierung der porösen Materialien mittels XPS*

Ausgewählte Proben wurden mit XPS untersucht. Dies diente zur Abschätzung des Modifikationsgrads und zur Suche nach möglichen Verunreinigungen. Da, wie bereits erwähnt, bei allen Messungen C 1s Signale detektiert wurden, die von Verunreinigungen der Messkammer stammen, konnten diese Signale nicht zur Analyse verwendet werden. Selektive Scans der N 1s und der Si 2p Regionen wurden hingegen betrachtet, um die Anzahl an Silanolgruppen und Si-C-Bindungen sowie die Gegenwart von Stickstoff zu bestimmen. Exemplarisch ist in Abbildung 57 das Si 2p Signal des X-0-M und des

G-AP-M dargestellt. Bei der Dekonvolution des Signals wurde beachtet, dass das Si 2p-Signal in ein p1/2 und ein p2/3-Signal mit dem Verhältnis von 0.5 und einem Abstand von 0.61 eV aufspaltet [283]. Die zur selben Silica-Spezies gehörigen Peaks sind in Abbildung 57 gleichfarbig dargestellt und werden zur Berechnung der Anteile addiert.

Die Dekonvolution des reinen Silicamaterials ergibt einen Anteil von 22.9 % Si-OH und 77.1 % Si-O-Si. Berechnet man für die Si-OH-Spezies einen Beitrag zur molaren Masse von 69 g/mol, für die Si-O-Spezies einen von 60 g/mol und setzt diese im gemessenen Verhältnis zusammen, ergibt sich eine molare Masse von ca. 62 g/mol. Die daraus resultierende Anzahl an Silanolgruppen ist 3.7 mmol/g. Das Spektrum des G-AP-M ergibt einen besseren Fit, wenn ein weiterer Peak (ebenfalls gesplittet) geringer Intensität eingefügt wird, der Si-C entspricht. Der Anteil des Integrals dieses Peaks am gesamten Integral ist 3.2 % und repräsentiert den Grad der Modifikation. Dementsprechend tragen 3.2 % aller Si-Atome eine Aminopropylgruppe. Eine Berechnung der Silanolgruppen dieser Probe führt zu 5.5 mmol/g. Diese Werte sind unter Vorsicht zu diskutieren, da die kurze Weglänge der austretenden Photoelektronen nur eine Aussage über die Oberfläche der Probe zulassen und keine Betrachtung tiefer liegender Schichten stattfindet. Die auf die oben beschriebene Art ermittelten Werte für den Modifikationsgrad und die Menge an Silanolgruppen für untersuchte Materialien ist in Tabelle 11 dargestellt (vergleiche Abbildung 88–89 und Tabelle 18).

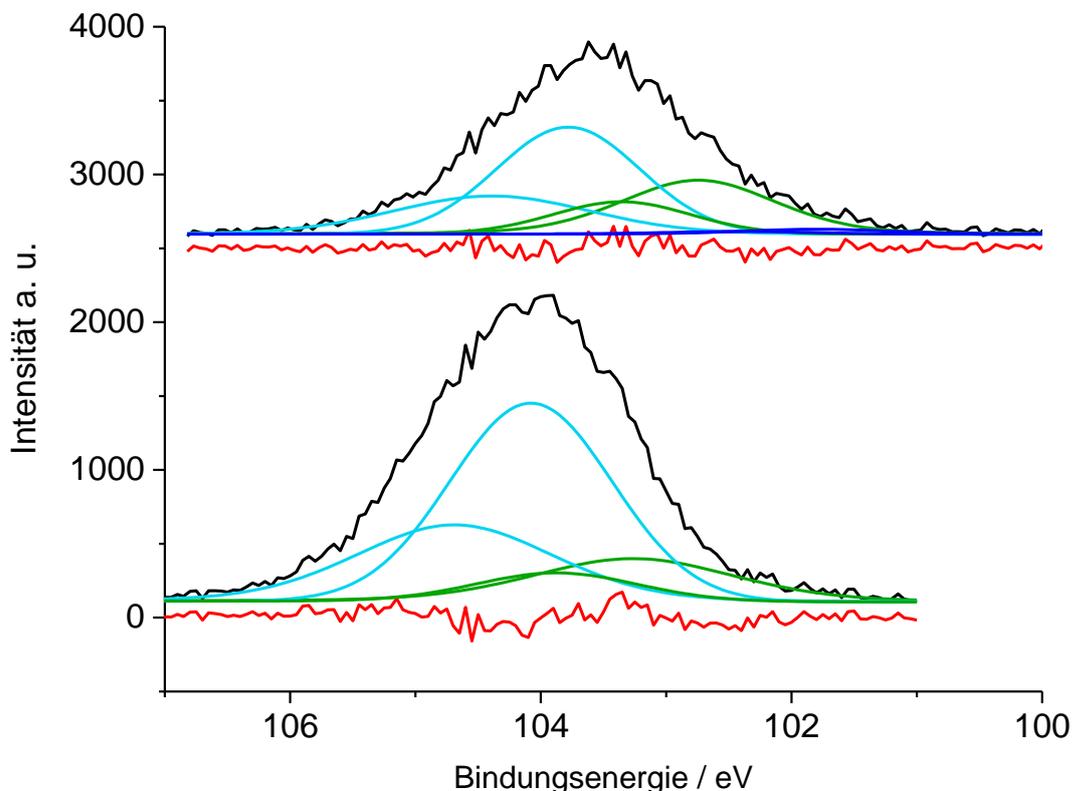


Abbildung 57 XPS der Si 2p-Region des X-0-M (unten) und des G-AP-M (oben), gemessenes Spektrum: schwarz, gefittete Si-O-Si-Signale: türkis, Si-O-H: grün, Si-C: blau und Differenz der gefitteten und der gemessenen Kurve: rot

Tabelle 11 Auswertung der Si 2p-Signale der XPS

Probe	Silanolgruppen		Modifikationsgrad	
	%	mmol/g	%	mmol/g
X-0-M	22.9	3.7	0.0	0.00
G-AP-M	35.9	5.5	3.2	0.50
G-APDM-M	14.6	2.3	1.5	0.24
G-PE-M	37.7	5.5	4.6	0.67
G-AB-M	43.6	6.7	1.6	0.25
G-DMAP-M	38.5	5.9	2.8	0.43
G-MAP-M	19.4	3.0	3.2	0.50
X-0-S	33.8	5.4	0.0	0.00
G-AP-S	43.2	6.7	1.1	0.16
G-APDM-S	35.5	5.5	1.9	0.30
G-PE-S	39.2	6.1	1.2	0.18
G-AB-S	25.2	4.0	2.0	0.32
X-0-HM	25.6	4.1	0.0	0.00
G-AP-HM	34.5	5.2	5.3	0.81
X-0-HS	32.1	5.1	0.0	0.00

*Charakterisierung der porösen Materialien mittels TGA*

Der Modifikationsgrad kann ebenfalls aus TGA-Messungen abgeleitet werden. Eine repräsentative TGA-Kurve ist in Abbildung 58 dargestellt (alle TGA-Kurven in Abbildung 90–95). Die TGA-Kurven weisen vier, teils unterscheidbare, Regionen mit Massenverlust auf. Der erste Massenverlust, der bis 120 °C abgeschlossen ist, ist der Desorption von physisorbiertem Wasser zuzuschreiben. Ein zweiter Massenverlust findet durch die Zersetzung enthaltenen Templats statt und liegt, abhängig vom Templat, zwischen 120–350 °C. Im damit überlappenden Temperaturbereich von 200–600 °C findet die Zersetzung gebundener organischer Gruppen statt. Die genaue Zersetzungstemperatur ist abhängig von der Art der Gruppe und der Methode, wie sie eingefügt wurde.

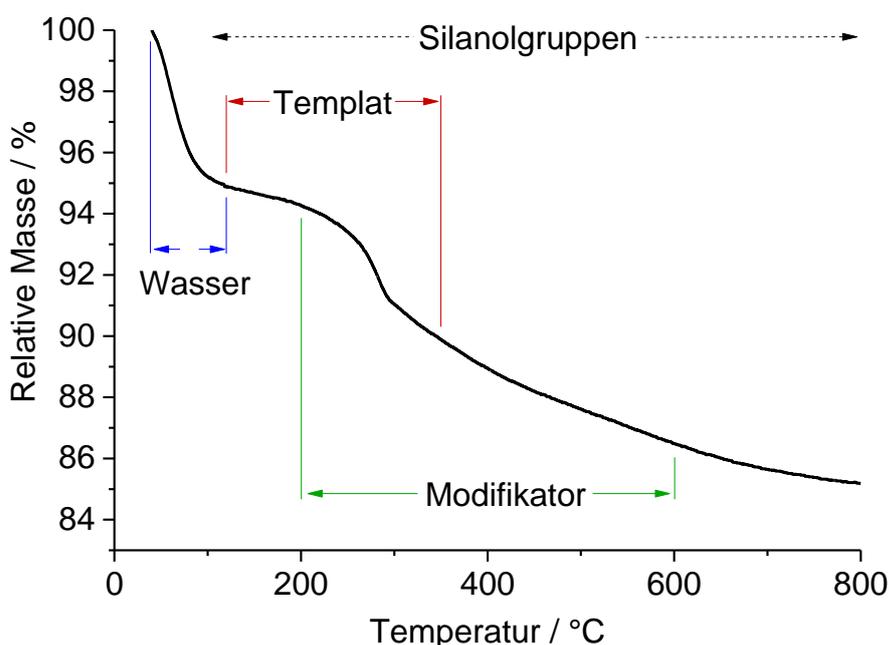


Abbildung 58 TGA von C-AP-M, vier Bereiche des Massenverlusts sind eingezeichnet

Der vierte Massenverlust erstreckt sich beinahe über den gesamten betrachteten Temperaturbereich und kann der Kondensation von Silanolgruppen zugeordnet werden.

Zur Unterscheidung dieser Massenverluste ist es sinnvoll repräsentative Systeme zu betrachten, welche nicht alle dieser vier aufweisen. Für einen nicht modifizierten und nicht calcinierten MCM-41 wurden von Huo et al. [13] drei Zersetzungsstufen angegeben. Gewichtsverluste bis 140 °C wurden Wasser zugeordnet, gefolgt von der Templatzersetzung bei 140–425 °C und vom Verlust von Silanolgruppen und möglicherweise von Kohlenstoffresten bei 425–600 °C. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Kruk et al. [69], die bei einem uncalcinierten MCM-41 bei 50–350 °C einen Massenverlust von 48 % feststellten, den sie der Templatzersetzung zuordneten und daraus auf ein Massenverhältnis von  $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$  von ca. 1 schlossen. Hitz et al. [256] nutzten den Massenverlust zwischen 120–500 °C eines uncalcinierten Materials und verglichen ihn mit dem von extrahierten Materialien.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird in der vorliegenden Arbeit ebenfalls der Temperaturbereich von 120–500 °C gewählt, um entweder den Massenanteil des Templats oder den der gebundenen organischen Gruppen zu bestimmen. Von letzterem wurde der Modifikationsgrad berechnet, indem der verlorene Massenanteil durch die Masse der hypothetischen Zersetzungsprodukte geteilt wurde. Die im Folgenden verwendeten Massen der Zersetzungsprodukte sind grobe Näherungen, da in den einzelnen Temperaturbereichen diverse Zersetzungsmechanismen stattfinden können, die zu entsprechend vielfältigen Zersetzungsprodukten führen. So kann sogar die oxidative Entfernung organischer Oberflächenspezies zur Bildung neuer Silanolgruppen führen, die den beobachteten Massenverlust verzerren [284]. Da voraussichtlich einige dieser gebildeten Silanolgruppen im selben Temperaturbereich kondensieren und so wieder zu einer Verringerung der Masse führen, ist davon auszugehen, dass unten aufgeführte vereinfachende Annahmen zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Als hypothetisches Zersetzungsprodukt der Aminopropylgruppe z. B. wurde Propylamin (59.11 g/mol) gewählt. Methylgruppen wurden zur Berechnung als  $\text{CH}_2$  behandelt und das Templat in MCM-41 als CTAOH angenommen. Die Massenverluste und die daraus berechnete Modifikationsgrade sind in Tabelle 12 dargestellt.

Der Massenverlust durch die Desorption von physisorbiertem Wasser (bis 120 °C) ist nicht quantifiziert worden. Die Wasseraufnahme kann zwar als Indiz für die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Oberfläche dienen, wozu jedoch zuvor das Sorptionsgleichgewicht bei definierten Feuchtigkeitsgehalten der Atmosphäre eingestellt werden muss.

Der Massenverlust zwischen 120 und 500 °C hingegen sollte aussagekräftig sein und der Zersetzung von Templat und von gebundenen organischen Gruppen entsprechen. Die nicht calcinierten, nicht modifizierten Proben (Codierung: P-...-...; Tabelle 2) weisen in diesem Bereich eine markante Gewichtsabnahme im zweistelligen Prozentbereich auf. Diese unterscheidet sich kaum bei den beiden CTAOH-haltigen Proben P-0-M und P-0-HM, was darauf zurückgeführt werden kann, dass erstens kaum Templat durch Waschen entfernt wurde und zweitens das Porogen der Makroporen zu einer vernachlässigbaren Gewichtsänderung in diesem Bereich führt, wie in Kapitel 4.4 diskutiert.

Der Templatanteil in P-0-S und P-0-HS unterscheidet sich hingegen stark, was darauf zurückzuführen ist, dass bereits ein Teil des Templats durch Waschen der Materialien mit Ethanol nach der Synthese entfernt wurde.

Tabelle 12 Prozentualer Massenverlust in unterschiedlichen TGA-Temperaturbereichen und daraus berechneter Modifikationsgrad

Name	bis 120 °C	120–500 °C	500–800 °C	Modifikation mmol/g
P-0-M	2.9	38.0	1.5	1.26*
X-0-M	1.5	0.5	0.8	-
C-AP-M	5.1	7.3	2.4	1.23
C-APDM-M	4.7	5.0	2.1	0.58
C-PE-M	3.4	7.6	4.3	0.71
C-AB-M	2.1	9.0	3.6	1.22
G-AP-M	6.5	5.2	2.3	0.88
G-APDM-M	2.1	6.6	2.4	0.76
G-PE-M	2.8	5.6	3.9	0.52
G-AB-M	5.5	6.9	3.6	0.94
G-DMAP-M	4.4	7.1	4.0	0.82
G-MAP-M	5.2	6.4	3.6	0.88
P-0-S	1.3	41.1	1.1	0.07*
X-0-S	2.1	1.6	0.9	-
C-AP-S	6.2	11.1	2.6	1.87
C-APDM-S	3.4	8.7	1.9	1.00
C-PE-S	4.2	7.8	4.6	0.73
C-AB-S	4.2	9.9	2.9	1.35
G-AP-S	2.2	6.3	2.3	1.00
G-APDM-S	1.6	6.9	2.2	0.79
G-PE-S	2.0	4.7	3.2	0.43
G-AB-S	2.2	6.2	2.8	0.85
G-DMAP-S	1.9	6.9	2.0	0.79
G-MAP-S	2.3	6.4	2.2	0.88
P-0-HM	3.6	38.7	3.1	1.28*
X-0-HM	0.8	0.8	0.9	-
G-AP-HM	3.6	4.7	2.3	0.80
G-APDM-HM	3.0	6.7	2.8	0.77
G-PE-HM	4.5	3.3	3.2	0.30
G-AB-HM	4.4	5.0	2.6	0.69
P-0-HS	1.8	11.2	1.5	0.02*
X-0-HS	1.1	0.9	0.4	-
G-AP-HS	2.4	4.6	1.5	0.79
G-APDM-HS	1.4	5.0	1.4	0.57
G-PE-HS	1.7	3.4	2.1	0.32
G-AB-HS	1.5	6.5	1.8	0.90

\*Gehalt an Templat (CTAOH bzw. P123), grau hinterlegte Daten beeinflusst durch überlagerte Zersetzungen

Sofern der gesamte Massenverlust der co-kondensierten Proben (Codierung: C-...-...; Tabelle 2) in der betrachteten Region (120–500 °C) der Zersetzung gebundener Gruppen zugeschrieben wird (wie in der Berechnung des Modifikationsgrads in Tabelle 12

geschehen), werden großteils unrealistisch hohe Modifikationsgrade erhalten. Die Ursache dafür ist, dass sich die Zersetzung der gebundenen Gruppen mit der vom Templat überlagert, welches aufgrund unvollständiger Extraktion in den Poren verblieben ist. Für diese Materialien ist die TGA folglich nicht zur Bestimmung des Modifikationsgrads geeignet und die entsprechenden Daten in Tabelle 12 (grau hinterlegt) folglich verfälscht.

Im Gegensatz dazu ist die Berechnung des Modifikationsgrads bei den postsynthetisch modifizierten Materialien belastbarer, und die Aussagekraft wird nur durch zwei Effekte leicht eingeschränkt. Zum einen führt die Kondensation von Silanolgruppen im selben Temperaturbereich zu einer Überbewertung des Modifikationsgrads. Eine Kondensation ist zu erwarten, da auch die calcinierten Materialien (Codierung: X-0-...; Tabelle 2) in diesem Temperaturbereich einen, wenn auch geringen, Massenverlust aufweisen. Dieser kann nicht direkt auf die modifizierten Materialien übertragen werden, da durch das Grafting einige Silanolgruppen abreagieren und andere neu gebildet werden. Als zweiter Effekt, der die Aussagekraft der Berechnungen einschränkt, ist zu erwähnen, dass die Zersetzung der organischen Gruppen bei 500 °C eventuell noch nicht abgeschlossen ist. Dies scheint bei den mit Pyridylethylgruppen (Codierung: ...-PE-...; Tabelle 2) modifizierten Proben der Fall zu sein. Bei den entsprechenden TGA-Kurven reicht die Zersetzungsstufe, die organischen Bestandteilen zugeordnet wird, bis ca. 550 °C. Dadurch erklärt sich der verhältnismäßig hohe Massenverlust zwischen 500 und 800 °C bei diesen Materialien, der folglich nicht nur durch Kondensation von Silanolgruppen, sondern auch durch Reste des Modifikators hervorgerufen wird. Eine solch verzögerte Zersetzung kann also zu einer Unterschätzung des Modifikationsgrads führen.

Die untersuchten postsynthetischen Materialien (Codierung: G-...-...; Tabelle 2) weisen weitestgehend Modifikationsgrade auf, die nahe an den Werten des eingesetzten Modifikators (0.9 mmol/g MCM-41 Materialien und 0.86 mmol/g SBA-15 Materialien) liegen. Einzelne Abweichungen zu höheren Werten treten bei G-AB-M (+0.04 mmol/g), G-AP-S (+0.14 mmol/g), G-MAP-S (+0.02 mmol/g) und G-AB-HS (+0.04 mmol/g) auf, die vermutlich auf oben erwähnte Überlagerungen mit Kondensation und die allgemeine Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen sind. Systematisch geringere Modifikationsgrade werden für mit 3-Aminopropyltrimethylethoxysilan (G-APDM-...; Tabelle 2) und mit 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan (Codierung: G-PE-...; Tabelle 2) modifizierte Proben gefunden. Dies kann sowohl eine unvollständige Zersetzung der organischen Spezies im betrachteten Temperaturbereich als auch eine unvollständige Anbindung dieser beiden Modifikatoren an die Silicaoberfläche und damit einen geringeren Modifikationsgrad als Ursache haben.

#### *Charakterisierung der porösen Materialien mittels Flüssigphasen-NMR*

Die Modifikationsgrade, Mengen der Silanolgruppen und Ethoxygruppen wurden darüber hinaus mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahren der Flüssigphasen-NMR analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet (Spektren siehe Abbildung 96-101). Beim Lösen der co-kondensierten SBA-15-Proben blieb stets ein geringer Rückstand, der auf restliches Templat P123 zurückzuführen ist, welches sich nicht

ausreichend in der basischen Lösung löst. Demzufolge wurde keine Quantifizierung des Templats P123 durchgeführt. Bei allen makro-mesoporösen Materialien blieb ebenfalls ein geringer weißer Rückstand, der sich auch nach 30 Tagen nicht löste. Diese geringe Menge an Rückstand könnte durch überwiegend anorganische Verunreinigungen erklärt werden, die durch die Hefen eingebracht wurden. Beispiele solcher vermuteten Verunreinigungen sind Magnesiumoxid und Calciumoxid, die im Kontakt zur vorliegenden basischen Lösung voraussichtlich als Hydroxide vorliegen.

Tabelle 13 Übersicht der Ergebnisse der Flüssigphasen-NMR-Messungen

Name	Beladung mmol/g			
	Modifikator	Silanol	Ethoxy	Templat
P-0-M	0	4.00	0	1.27
X-0-M	0	5.75	0	0
C-AP-M	0.70	6.06	0.03	0.01
C-APDM-M	0.02	7.00	0.07	0.06
C-PE-M	0.66	6.59	0.04	0.08
C-AB-M	0.61	3.47	1.04	0.12
G-AP-M	0.86	7.57	0.01	0
G-APDM-M	0.81	6.33	0.02	0
G-PE-M	0.57	7.47	0.01	0
G-AB-M	0.77	7.07	0.01	0
G-DMAP-M	0.91	6.43	0.00	0
G-MAP-M	0.76	5.80	0.01	0
P-0-S	0	8.67	0.09	n. q.
X-0-S	0	7.17	0	n. q.
C-AP-S	0.69	9.54	0.30	n. q.
C-APDM-S	0.10	7.24	0.27	n. q.
C-PE-S	0.60	7.02	0.16	n. q.
C-AB-S	0.74	7.84	0.22	0
G-AP-S	0.84	5.94	0.11	0
G-APDM-S	0.68	5.82	0.03	0
G-PE-S	0.37	6.25	0.02	0
G-AB-S	0.87	11.37	0.03	0
G-DMAP-S	0.78	5.91	0.09	0
G-MAP-S	0.68	5.92	0.10	0
P-0-HM	0	7.98	0	1.25
X-0-HM	0	6.62	0	0
G-AP-HM	0.91	6.57	0.26	0
G-APDM-HM	0.64	5.73	0.03	0
G-PE-HM	0.38	7.59	0.04	0
G-AB-HM	0.81	5.67	0.03	0
P-0-HS	0	12.33	0.06	n. q.
X-0-HS	0	8.34	0	0
G-AP-HS	0.92	6.31	0.02	0
G-APDM-HS	0.57	6.01	0.01	0
G-PE-HS	0.33	8.67	0.26	0
G-AB-HS	0.94	6.51	0.05	0

0: kein entsprechendes Signal, n. q.: nicht quantifizierbar

Erwartungsgemäß wiesen die NMR-Spektren der acht unmodifizierten Materialien (Codierung: P-0-... und X-0-...; Tabelle 2) keine Signale von Modifikatoren auf. Die vier calcinierten Materialien davon zeigten darüber hinaus auch keine Signale, die Templat oder Ethoxygruppen zuzuordnen wären. Bei den templathaltigen SBA-15-Materialien (P-0-S und P-0-HS) sind Signale des Templats P123 sichtbar, die jedoch aufgrund der unvollständigen Lösung nicht zur Quantifizierung genutzt wurden. Weiterhin sind Ethoxygruppen vorhanden, welche voraussichtlich von der Veresterung von Silanolgruppen mit Ethanol beim Waschen stammen. Die Signale des Templats der nicht calcinierten MCM-41-Materialien (P-0-M und P-0-HM) hingegen können zur Quantifizierung genutzt werden und liegen mit 1.27 und 1.25 mmol/g sehr nahe beieinander. Die Abwesenheit von Ethoxygruppen bei diesen beiden Proben unterstützt den S<sup>+</sup>I Bildungsmechanismus, nach dem die Templatkationen stark mit Silicatanionen wechselwirken. Diese Silicatanionen liegen anstelle von Silanolgruppen vor, sodass nicht ausreichend Silanolgruppen für eine Veresterung mit Ethanol vorliegen und das Waschen mit Ethanol entsprechend zu keiner Veresterung führt. Dies wird durch den hohen Gehalt an Templat im Komposit und die geringen Oberflächen und Porenvolumina (Tabelle 10) dieser Proben untermauert. Auch in einem entsprechenden Temperaturaufgelösten DRIFT-Spektrum (Abbildung 59) ist zu erkennen, dass vor dem Calcinieren kaum Silanolgruppen vorhanden sind. Erst mit der Zersetzung des Templats werden die Silanolgruppen im DRIFT-Spektrum deutlich sichtbar.

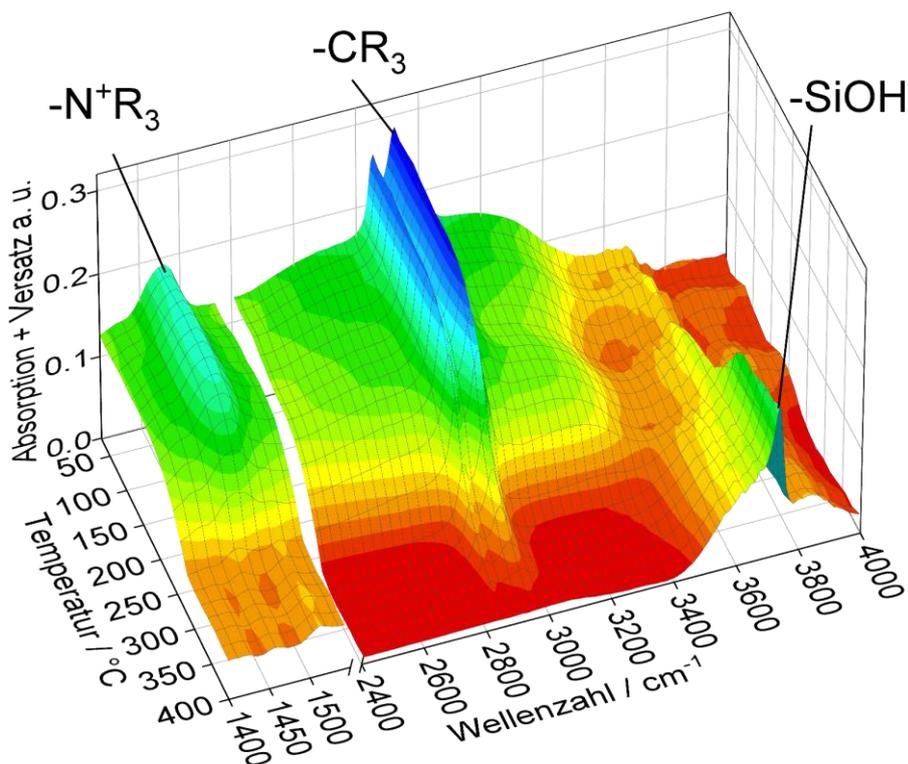


Abbildung 59 Temperaturaufgelöstes DRIFT-Spektrum von P-0-M, Probe wurde während der Messung mit Luft durchströmt; adaptiert aus [254]

Sämtliche anderen Materialien tragen merkliche Mengen an Ethoxygruppen. Die Tatsache, dass Materialien, die mit Trimethoxy-Modifikatoren (Codierung: G-DMAP-... und G-MAP-...; Tabelle 2) behandelt wurden sowohl Methoxy- als auch Ethoxygruppen tragen deutet darauf hin, dass:

- I) Alkoxygruppen des Modifikators nach dem Grafting und dem anschließenden Trocknen teilweise weiterhin gebunden bleiben
- II) Nachträglicher Kontakt mit einem Alkohol zu einer Veresterung desselben mit Silanolgruppen führt.

Die Modifikationsgrade sind stark abhängig vom verwendeten Modifikator und der Modifikationsmethode und weniger abhängig von der Struktur des Silica. Die durch co-Kondensation modifizierte Proben haben weitgehend einheitliche Beladungen von 0.60–0.74 mmol/g. Von diesen Werten weichen die der APDM-modifizierte Materialien mit 0.02 und 0.10 mmol/g deutlich ab. Dieser Modifikator trägt nur eine Abgangsgruppe und zwei Methylgruppen am Siliciumatom und weicht damit grundlegend von allen anderen Modifikatoren ab, die über jeweils drei Abgangsgruppen verfügen. Dieser Umstand führt offensichtlich dazu, dass der Modifikator schlechter angebunden wird und überwiegend ungebunden in der Syntheselösung verbleibt. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich der Modifikator aufgrund seiner höheren Hydrophobie während der Synthese in den Mizellen anreichert und so nur kaum mit dem gebildeten Silica kondensieren kann. Die grafted Substanzen unterscheiden sich stärker voneinander. Auffällig ist, dass manche Proben minimal höhere Modifikationsgrade als die theoretischen maximalen Modifikationsgrade von 0.9 mmol/g bei MCM-41 und 0.86 bei SBA-15 aufweisen. Die Ursachen dafür können entweder auf Seiten des Materials oder auf Seiten der Analytik liegen.

Der ermittelte Gehalt an Silanolgruppen liegt zwischen 4.0 und 12.3 mmol/g. Bei vollständiger Auflösung des Materials tragen alle Silanolgruppen, also auch solche, die im Ausgangsmaterial unzugänglich sind, zu diesem Wert bei. Für calcinierten MCM-41 und -48 und calcinierten FSM-16 sind Werte von 4.4–5 [285] und 6.1 mmol/g [286] respektive mittels TGA gefunden worden. Mittels Festkörper-NMR fanden Beck et al. [63] 6.3 mmol/g mit einer großen angegebenen Ungenauigkeit von  $\pm 3$  mmol/g. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Silanolgehalte sind somit mit denen der Literaturwerte vergleichbar. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass hier sowohl co-kondensierte Proben untersucht wurden, die nach der hydrothermalen Synthese keine thermische Behandlung (außer Trocknen bei 50 °C) erfahren haben als auch grafted Proben, die möglicherweise zu einer Verringerung der Silanolgruppen (Kondensation aller Abgangsgruppen des Modifikators mit Silanolgruppen) oder zu einer Erhöhung der Silanolgruppen (Kondensation einer Abgangsgruppe mit einer Silanolgruppe und Verlust weiterer zwei Abgangsgruppen). Dadurch lässt sich eine Abweichung der Menge an Silanolgruppen von den Literaturwerten, insbesondere zu höheren Werten, erklären.

Abschließend werden die Modifikationsgrade, die durch die unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, in Tabelle 14 gegenübergestellt und verglichen.

Auffällig ist, dass die XPS-Ergebnisse bei beinahe allen Substanzen stark von denen der beiden anderen Methoden und den theoretisch berechneten abweichen. Diese Methode scheint deswegen wenig geeignet zu sein, um den Modifikationsgrad der untersuchten mesoporösen Materialien zu bestimmen. Eine Erklärung dafür mag sein, dass bei der XPS nur die Oberfläche eines Partikels der Probe analysiert wird und keine quantitative Aussage über das gesamte Volumen der Probe getroffen werden kann. Die Ergebnisse der verwendeten TGA-Methode und Flüssigphasen-NMR-Methode sind weitgehend entweder miteinander oder mit den theoretischen Beladungen vergleichbar. Vorteile der Flüssigphasen-NMR-Methode sind, dass zwischen verschiedenen organischen Spezies (z. B. Modifikator, Alkoxygruppen und Templat) unterschieden werden kann, was besonders bei co-kondensierten Proben wichtig ist, und die Struktur dieser organischen Anteile aufgeklärt werden kann, wohingegen bei der TGA organische Strukturen angenommen werden müssen. Die TGA-Methode ist hingegen besser geeignet für Materialien mit schlecht in Natronlauge löslichen Bestandteilen, wie das P123, welches als Templat in den Proben P-0-S und P-0-HS vorliegt. Sinnvoll ist sicherlich eine komplementäre Betrachtung der Ergebnisse beider Methoden. Dadurch kann z. B. bestätigt werden, dass das Grafting mit PETES (Codierung: G-PE-...; Tabelle 2) in allen Fällen zu deutlich geringeren Modifikationsgraden als theoretisch möglich geführt hat. Die Werte dieser vier Substanzen liegen bei beiden Methoden im Bereich von 0.30–0.57 mmol/g.

Tabelle 14 Vergleich der Modifikationsgrade, die mit XPS, TGA und Flüssigphasen-NMR ermittelt wurden

Name	Beladung mmol/g			
	Theoretisch	XPS	TGA	Flüssig NMR
P-0-M	0.00	n. g.	1.26*	1.27*
X-0-M	0.00	0.00	-	0.00
C-AP-M	0.80–0.63	n. g.	1.23	0.70
C-APDM-M	0.79–0.62	n. g.	0.58	0.02
C-PE-M	0.77–0.61	n. g.	0.71	0.66
C-AB-M	0.79–0.62	n. g.	1.22	0.61
G-AP-M	0.90	0.50	0.88	0.86
G-APDM-M	0.90	0.24	0.76	0.81
G-PE-M	0.90	0.67	0.52	0.57
G-AB-M	0.90	0.25	0.94	0.77
G-DMAP-M	0.90	0.43	0.82	0.91
G-MAP-M	0.90	0.50	0.88	0.76
P-0-S	0.00	n. g.	0.07*	n. q.
X-0-S	0.00	0.00	-	0
C-AP-S	0.80–0.63	n. g.	1.87	0.69
C-APDM-S	0.79–0.62	n. g.	1.00	0.10
C-PE-S	0.77–0.61	n. g.	0.73	0.60
C-AB-S	0.79–0.62	n. g.	1.35	0.74
G-AP-S	0.86	0.16	1.00	0.84
G-APDM-S	0.86	0.30	0.79	0.68
G-PE-S	0.86	0.18	0.43	0.37
G-AB-S	0.86	0.32	0.85	0.87
G-DMAP-S	0.86	n. g.	0.79	0.78
G-MAP-S	0.86	n. g.	0.88	0.68
P-0-HM	0.00	n. g.	1.28*	1.25*
X-0-HM	0.00	0.00	-	0.00
G-AP-HM	0.90	0.81	0.80	0.91
G-APDM-HM	0.90	n. g.	0.77	0.64
G-PE-HM	0.90	n. g.	0.30	0.38
G-AB-HM	0.90	n. g.	0.69	0.81
P-0-HS	0.00	n. g.	0.02*	n. q.
X-0-HS	0.00	0.00	-	0.00
G-AP-HS	0.86	n. g.	0.79	0.92
G-APDM-HS	0.86	n. g.	0.57	0.57
G-PE-HS	0.86	n. g.	0.32	0.33
G-AB-HS	0.86	n. g.	0.90	0.94

n. g.: nicht gemessen, n. q.: nicht quantifizierbar, -: als null definiert, \*: Beladung des Templats anstelle der des Modifikators, farblich unterlegt: Übereinstimmung  $\pm 0.05$  mmol/g

## 4.6 Umsetzung von Butanal

Die verschiedenen Materialien wurden als Katalysator in der Aldol-Reaktion von *n*-Butanal eingesetzt, die in Kapitel 2.6.1 bereits erwähnt wurde. Fragestellungen, die untersucht werden sollten sind:

- 1) Einfluss des Porendurchmessers auf die Aldol-Reaktion
- 2) Einfluss von Makroporen auf die Aldol-Reaktion
- 3) Einfluss der funktionellen basischen Gruppe
- 4) Einfluss der Art der Modifikation
- 5) Einfluss der Kettenlänge des organischen Rests
- 6) Einfluss der Anzahl an Bindungen zwischen Silica und Modifikator

Zur Beantwortung der beiden ersten Fragestellungen wurden sowohl MCM-41 und SBA-15 als auch makro-mesoporöse Materialien eingesetzt. Zum dritten Punkt wurden primäre Amine (Aminopropyl-, Aminobutyl-), ein sekundäres Amin (Methylaminopropyl-), ein tertiäres Amin (Dimethylaminopropyl-) sowie eine N-heteroaromatische Verbindung (Pyridyethyl-) als Modifikator verwendet. Ausgewählte Modifikationen wurden sowohl durch co-Kondensation als auch durch Grafting eingeführt. Ein Einfluss der Kettenlänge wurde im Vergleich zwischen Aminopropyl- und Aminobutylgruppen abgeschätzt. Die Verwendung von Aminopropyldimethylethoxysilan als Modifikator erlaubt darüber hinaus die Untersuchung des Einflusses der Anzahl an Bindungen zwischen Modifikator und Silica. Zur Wahl der Katalysatormenge wurden unterschiedliche Massen an G-AP-M als Katalysator für die Aldol-Reaktion eingewogen und die Ausbeute des Aldol-Kondensats beobachtet (Abbildung 60). Um die Reproduzierbarkeit einschätzen zu können, wurde der Versuch mit 200 mg Katalysator wiederholt durchgeführt.

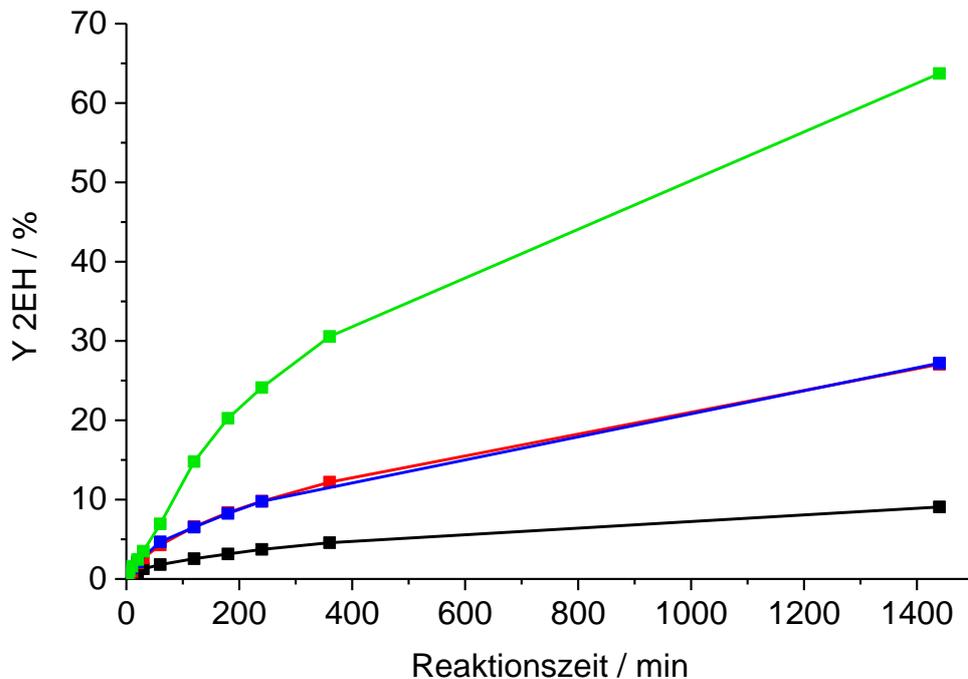


Abbildung 60 Ausbeute an 2-Ethylhexenal (2EH) mit G-AP-M als Katalysator, Katalysatormenge: 100 mg (schwarz), 200 mg (rot), 200 mg (blau), 400 mg (grün), 2.1 mL Butanal ( $C_0 = 3.7$  mol/L), 4.2 mL THF,  $T = 60$  °C

Zum Vergleich aller Katalysatoren wurden jeweils 200 mg Katalysator gewählt, da so zum einen bei gegebener Aktivität ein gut detektierbarer Umsatz und zum anderen kein zu hoher Verbrauch an Katalysator und kein zu hoher Feststoffanteil in der Suspension erreicht wurde. Aufgrund der kleinen Mengen an Reaktionsmedium, Katalysator und den dazu verhältnismäßig großen Probenmengen, die nach gewissen Zeiträumen genommen wurden, kann die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen beschränkt sein. Dies wird dadurch verstärkt, dass beim Ziehen der Proben unter Umständen bei manchen Proben mehr Katalysator aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird als bei anderen. Da es sich bei den Messungen um sogenannte *Screening*-Experimente handelt, sind solche Streuungen tolerierbar. Dementsprechend sind die erhaltenen Werte lediglich als grober Trend zu werten und sollten, sofern präzise reproduzierbare Werte gewünscht werden, in größeren Ansätzen durchgeführt werden, in denen die entfernte Menge des Reaktionsmediums beim Probeziehen einen möglichst kleinen Einfluss auf die Reaktion hat. Solche Messungen sind auch dann notwendig, wenn die Regenerierbarkeit des Katalysators untersucht werden soll.

Da bei allen Messungen die Konzentration  $C$  in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet wurde, ist es denkbar, kinetische Daten, wie die Reaktionsordnung  $n$  oder die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , zu ermitteln. Da sich die Reaktionsordnung bei heterogenkatalysierten Prozessen üblicherweise als  $1-\theta_A$  ( $\theta_A$  – Bedeckungsgrad der Komponente A) beschreiben lässt [287] und die Aldol-Reaktion, in Abhängigkeit von der Konzentration, zwischen Reaktionsordnungen von 0–2 schwankt [288], ist eine Bestimmung der Reaktionsordnung erschwert. Hinzu kommen mögliche Diffusionslimitierungen in den verwendeten porösen Systemen, Veränderungen in der Katalysatorkonzentration durch Austrag aus dem System (durch Probeziehen) und möglicherweise durch Desaktivierung funktioneller Gruppen.

Exemplarisch wird versucht,  $n$  und  $k$  für die Aldol-Reaktion mit 200 mg APTES grafted SBA-15 (G-AP-S) zu bestimmen. Entsprechend der differentiellen Methode kann  $\ln(-dc/dt)$ , der Logarithmus der Stoffänderung über die Zeit, gegen  $\ln(C)$  aufgetragen werden und aus der Steigung die Reaktionsordnung  $n$  und aus dem Y-Achsenabschnitt  $\ln(k)$  abgelesen werden. Eine entsprechende Auftragung mit Linearisierung führt zu einem Y-Achsenabschnitt von -17.6, welcher einem  $k$  von  $2.3 \cdot 10^{-8}$  entsprechen würde, was ein plausibler Wert ist. Die Steigung von 9.3 hingegen, die der Reaktionsordnung entsprechen sollte, belegt, dass eine Bestimmung der kinetischen Daten in diesem Fall nicht möglich ist. Eine Auftragung nach der integralen Methode sollte eine Gerade mit der Steigung  $k$  ergeben. Das Einsetzen von Reaktionsordnungen zwischen 0 und 3 führt jedoch zu keiner Geraden, sondern zu einer Funktionenschar, deren Krümmung mit steigendem  $n$  wächst. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird von einer Berechnung von  $k$  und  $n$  abgesehen, die zudem nicht Fokus dieser Arbeit sind.

In Tabelle 15 werden Umsatz, Ausbeuten und TOF repräsentativer Messungen nach 24 h Reaktionszeit dargestellt. TOF ist dabei der Mittelwert über den gesamten betrachteten Zeitraum. Zur Berechnung der TOF wurde die mittels Flüssigphasen-NMR bestimmte Beladung an funktionellen Gruppen (Tabelle 13) verwendet.

Tabelle 15 Ergebnisse der Aldol-Reaktion von *n*-Butanal, je 200 mg Katalysator, 2.1 mL Butanal ( $C_0 = 3.7 \text{ mol/L}$ ), 4.2 mL THF,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$

Katalysator	X / %	Y / %			TOF / $\text{n}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		2EH	2E3HH	Sonstige	
ohne	1.7	1.5	0.1	0.0	n. q.
P-0-M	6.7	3.8	2.9	0.0	n. q.
X-0-M	1.3	0.0	1.3	0.0	n. q.
C-AP-M	56.5	57.0	-1.4	1.0	$10.9 \cdot 10^{-4}$
C-APDM-M	2.2	0.8	1.0	0.2	$13.7 \cdot 10^{-4}$
C-PE-M	1.6	1.1	0.3	0.2	$0.3 \cdot 10^{-4}$
C-AB-M	37.7	28.9	7.5	1.3	$8.3 \cdot 10^{-4}$
G-AP-M	35.2	27.1	7.1	1.0	$5.5 \cdot 10^{-4}$
G-APDM-M	44.3	28.2	16.1	0.0	$7.4 \cdot 10^{-4}$
G-PE-M	1.5	0.3	1.2	0.0	$0.4 \cdot 10^{-4}$
G-AB-M	44.9	28.6	16.3	0.0	$7.9 \cdot 10^{-4}$
G-DMAP-M	0.8	0.4	0.4	0.0	$0.1 \cdot 10^{-4}$
G-MAP-M	65.0	38.3	26.4	0.3	$11.5 \cdot 10^{-4}$
C-AP-S	5.7	3.6	1.1	1.0	$1.1 \cdot 10^{-4}$
C-APDM-S	4.2	1.8	2.0	0.5	$5.6 \cdot 10^{-4}$
C-PE-S	1.8	1.0	0.2	0.7	$0.4 \cdot 10^{-4}$
C-AB-S	6.7	4.7	0.5	1.5	$1.2 \cdot 10^{-4}$
G-AP-S	27.3	12.9	14.3	0.0	$4.4 \cdot 10^{-4}$
G-APDM-S	20.1	7.1	13.1	0.0	$4.0 \cdot 10^{-4}$
G-PE-S	1.4	0.3	1.1	0.0	$0.5 \cdot 10^{-4}$
G-AB-S	32.4	14.9	17.5	0.0	$5.0 \cdot 10^{-4}$
G-DMAP-S	5.2	1.3	3.9	0.0	$0.9 \cdot 10^{-4}$
G-MAP-S	73.6	59.0	13.8	0.8	$14.6 \cdot 10^{-4}$
G-AP-HM	32.6	20.3	12.3	0.0	$4.8 \cdot 10^{-4}$
G-APDM-HM	37.8	19.3	18.5	0.0	$8.0 \cdot 10^{-4}$
G-PE-HM	1.6	0.3	1.3	0.0	$0.3 \cdot 10^{-4}$
G-AB-HM	47.2	29.2	18.0	0.0	$7.8 \cdot 10^{-4}$
G-AP-HS	35.6	15.1	20.1	0.0	$5.2 \cdot 10^{-4}$
G-APDM-HS	25.6	9.9	15.7	0.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$
G-PE-HS	0.9	0.0	0.9	0.0	$0.4 \cdot 10^{-4}$
G-AB-HS	23.0	8.2	14.8	0.0	$3.3 \cdot 10^{-4}$

n.q.: nicht quantifizierbar

Das verwendete *n*-Butanal enthielt geringe Mengen der Aldol-Produkte 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal (2E3HH) und 2-Ethylhex-2-enal (2EH), deren Anteile bei jeder Messung von den Ergebnissen abgezogen werden mussten. Dadurch sind auch negative Werte bei

der Berechnung der Ausbeute in Tabelle 15 möglich. Neben diesen beiden Produkten, die hauptsächlich entstanden, konnten Buttersäure, 1-Butanol, Butylbutyrat sowie weitere nicht identifizierte Nebenprodukte detektiert werden. Die Nebenprodukte werden zur Übersichtlichkeit zusammengefasst in „Sonstige“.

Nicht modifiziertes Silica (X-0-M) führt ähnlich wie die Abwesenheit eines Katalysators zu vernachlässigbarem Umsatz. Das bedeutet, dass der beobachtete Umsatz der anderen Experimente nicht auf das reine Silica, sondern auf die Aktivität der funktionellen organischen Gruppen zurückzuführen ist. Die Aktivität des P-0-M hingegen rührt vom Vorhandensein von CTA<sup>+</sup>-koordinierten Silicat-Spezies her, die einen basischen Charakter haben [201–203]. Alle Proben, welche Pyridylethylgruppen (Codierung: ...-PE-...; Tabelle 2) tragen, weisen einheitlich niedrige Umsätze auf, die denen der Blindprobe. Beim Vergleich der co-kondensierten Materialien sind eindeutige Unterschiede zwischen den SBA-15 und den MCM-41 zu erkennen. Die Hälfte der co-kondensierten MCM-41 erzielt einen Umsatz von deutlich über 30 %. Der niedrige Umsatz der beiden anderen co-kondensierten MCM-41 hat zweierlei Ursachen. C-PE-M verfügt nur über eine bereits erwähnte inaktive funktionelle Gruppe. C-APDM-G hingegen weist 3-Aminopropylgruppen auf, die in dieser Reaktion aktive katalytische Zentren darstellen (vgl. C-AP-M). Aufgrund des niedrigen Modifikationsgrads dieses Materials von lediglich 0.02 mmol/g (s. Tabelle 13) wird nur der geringe Umsatz beobachtet. Die TOF, die die Zahl der funktionellen Gruppen berücksichtigt, ist im Vergleich zum C-AP-M hoch und bestätigt, dass die vorliegenden organischen Gruppen katalytisch aktiv sind. Alle co-kondensierten SBA-15 (Codierung: C-...-S; Tabelle 2) weisen hingegen niedrige Umsätze von unter 7 % auf. Da sowohl dieselben Modifikatoren wie bei den MCM-41 eingesetzt und vergleichbare Beladungen erzielt wurden, müssen materialbedingte Ursachen für diese niedrige Aktivität verantwortlich sein. Diese Ursachen sind vermutlich zum einen eine Blockierung der funktionellen Gruppen durch unvollständig extrahiertes Templat, welches als makromolekulare Verbindung Porenabschnitte für das Edukt oder für die Produkte unpassierbar machen könnte. Zum anderen könnte ein großer Anteil der organischen Gruppen im Inneren der Porenwand vorliegen, die deutlich dicker als bei MCM-41 ist (ca. 4 nm im Vergleich zu ca. 1 nm, Tabelle 10). Dadurch sind diese Gruppen nicht für das Edukt zugänglich und führend deshalb nicht zu dessen Reaktion.

Die Unterschiede im Umsatz bei Verwendung der grafted Substanzen sind überwiegend abhängig vom verwendeten Modifikator und weniger abhängig von der Struktur des Silicagerüsts. Weder der Porendurchmesser der Mesoporen noch die Gegenwart von Makroporen haben innerhalb der untersuchten Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion. Die verwendeten Katalysatoren mit primären Aminen (Codierung: G-AP-..., G-APDM-... und G-AB-...; Tabelle 2) führen zu verhältnismäßig hohen Umsätzen von 20–45 %. Auch die TOF zwischen  $3.3 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $8.0 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  zeugen von der hohen und miteinander vergleichbaren Aktivität dieser funktionellen Gruppen. Der Umsatz mit den sekundären Aminen G-MAP-M und G-MAP-S ist mit 65 und 74 % noch höher als unter Verwendung der oben diskutierten primären Amine, bei ebenfalls höheren TOF. Die Verwendung von tertiären Aminen

stattdessen (G-DMAP-M und G-DMAP-S) führt zu sehr geringen Umsätzen im einstelligen Bereich. Diese Aktivitätsreihenfolge von sekundär>primär>>tertiär legt nahe, dass das Vorhandensein von mindestens einem N-gebundenen Wasserstoffatom förderlich für die Aldol-Reaktion von *n*-Butanal ist.

Um die Umsätze und insbesondere die Ausbeuten der verschiedenen modifizierten Katalysatoren besser einordnen zu können, werden die möglichen Reaktionsmechanismen betrachtet. Im allgemein anerkannten Mechanismus für die basenkatalysierte Aldol-Reaktion (Abbildung 61) abstrahiert die Base im ersten Schritt ein Proton der aciden  $\beta$ -Position des Aldehyds. Das gebildete Enolat greift das Carbonyl-Kohlenstoffatom eines weiteren Moleküls des Aldehyds an, wodurch eine C–C-Bindung geknüpft wird und ein Alkoholat vorliegt. Durch Protonierung des Alkoholats bildet sich der Basenkatalysator zurück, und es entsteht das Aldol-Addukt 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal [288]. Dieses kann in einem weiteren basenkatalysierten Schritt dehydratisiert werden, wodurch 2-Ethylhex-2-enal entsteht (Abbildung 62).

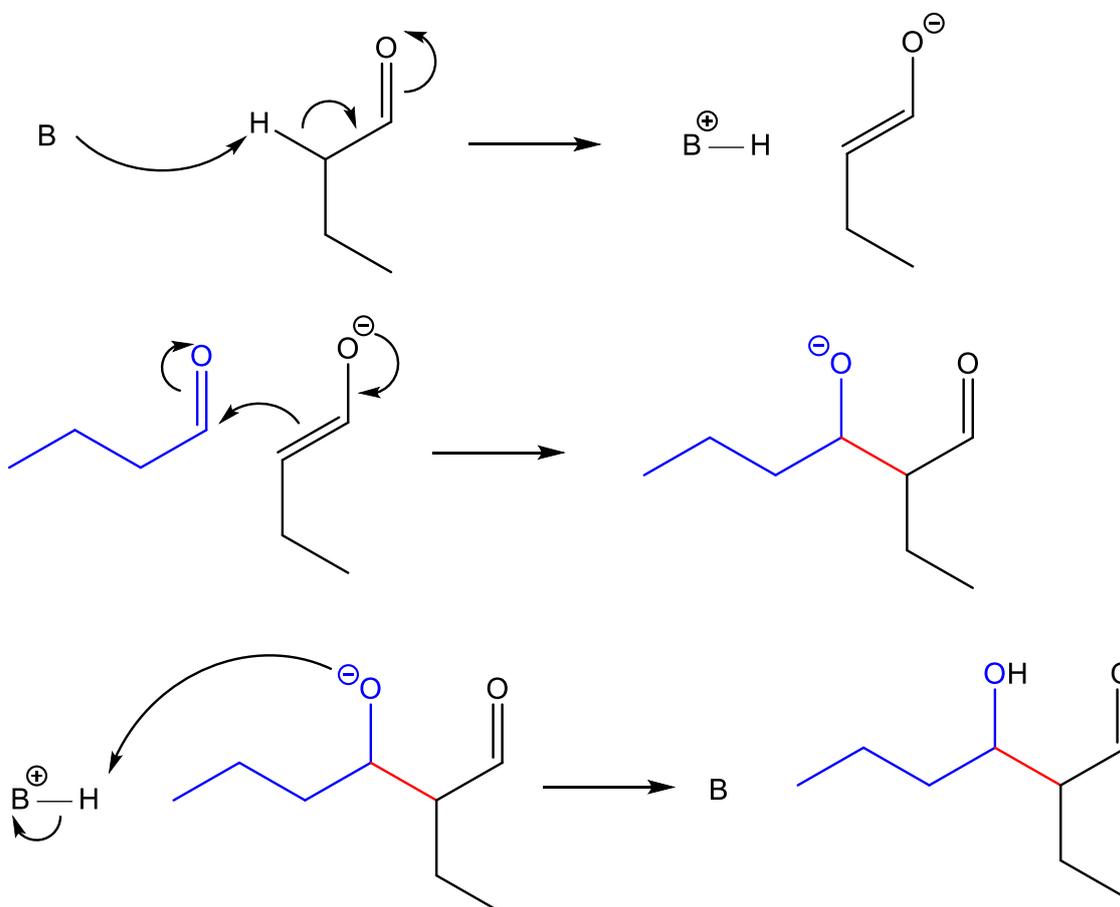


Abbildung 61 Enolat-Mechanismus der Aldol-Addition von *n*-Butanal

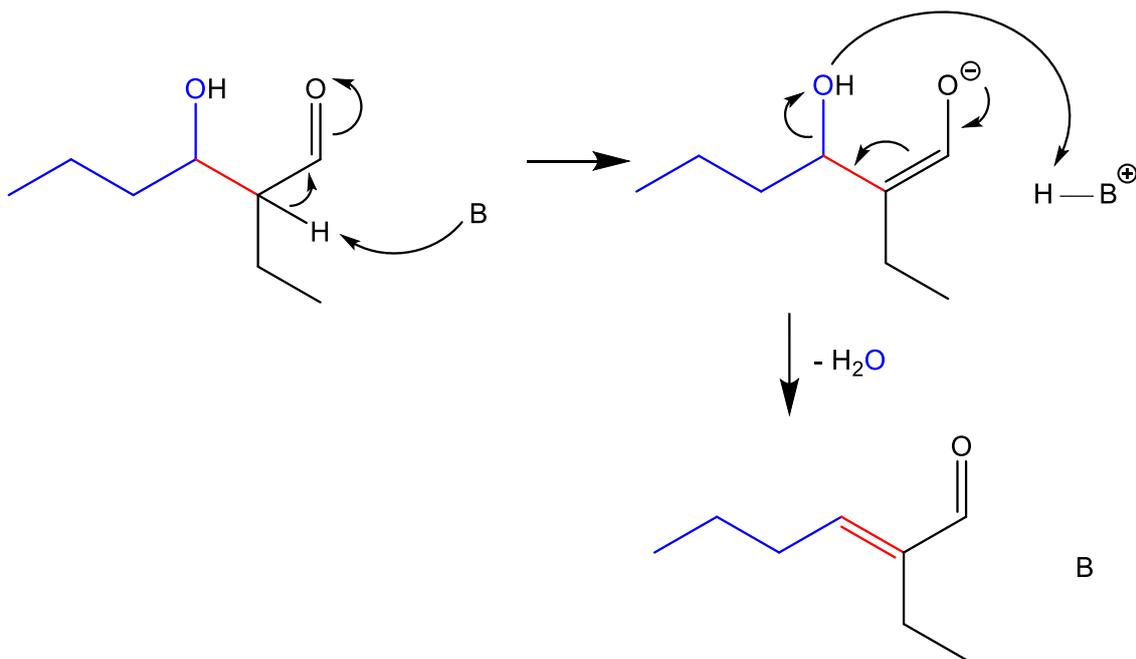


Abbildung 62 Basenkatalysierte Dehydratisierung von 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal zu 2-Ethylhex-2-enal

Die Deprotonierung des *n*-Butanals verläuft relativ langsam und erfordert eine entsprechend starke Base [288]. Deswegen wird üblicherweise Natronlauge eingesetzt, die sowohl die Aldol-Addition als auch die anschließende Kondensation katalysiert. Bei der Katalyse mit Aminen spielt dieser Enolat-Mechanismus eine weitaus geringere Rolle, aufgrund der geringeren Basizität (Tabelle 16).

Tabelle 16  $pK_a$ -Werte eines repräsentativen Aldehyds (Acetaldehyd) und je eines primären, sekundären und tertiärenamins sowie von Pyridin.

Substanz	$pK_a$ bei 25 °C [289]
Acetaldehyd	13.57
Aminopropan	10.54 (konjugierte Säure)
Dimethylamin	10.73 (konjugierte Säure)
Trimethylamin	9.80 (konjugierte Säure)
Pyridin	5.23 (konjugierte Säure)

In der Literatur beschrieben ist ein Enamin-Mechanismus, nach dem zur Reaktion üblicherweise ein sekundäres Amin als Katalysator vorhanden sein muss [288]. Mit diesem bildet der Aldehyd über ein Aminol, auch Halbaminol genannt, nach Dehydratisierung ein Enamin (Abbildung 63).

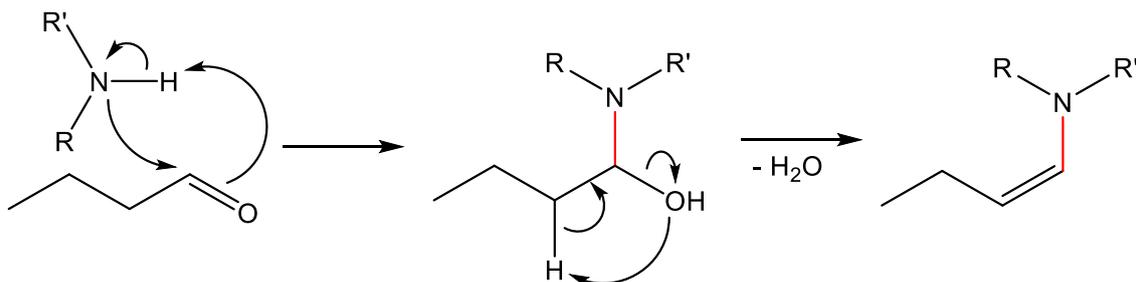


Abbildung 63 Reaktion von einem Amin mit *n*-Butanal zu einem Halbaminol und weiter zu einem Enamin

Das Enamin kann ein weiteres Molekül Aldehyd nukleophil am Carbonyl-C angreifen und ein Iminium-Ion bilden. Dieses kann nach Nielsen et al. [288 und Zitate darin] nur durch Protonierung und Hydrolyse bzw. Dehydratisierung und anschließende Hydrolyse zum Aldol-Addukt oder -Kondensat reagieren (Abbildung 64). Dadurch, dass die Gegenwart einer Säure erforderlich ist, ist entweder ein Katalysator mit Säure- und Basenfunktion erforderlich, oder die Zugabe der Säure führt zu einer stöchiometrischen Salzbildung mit dem Amin.

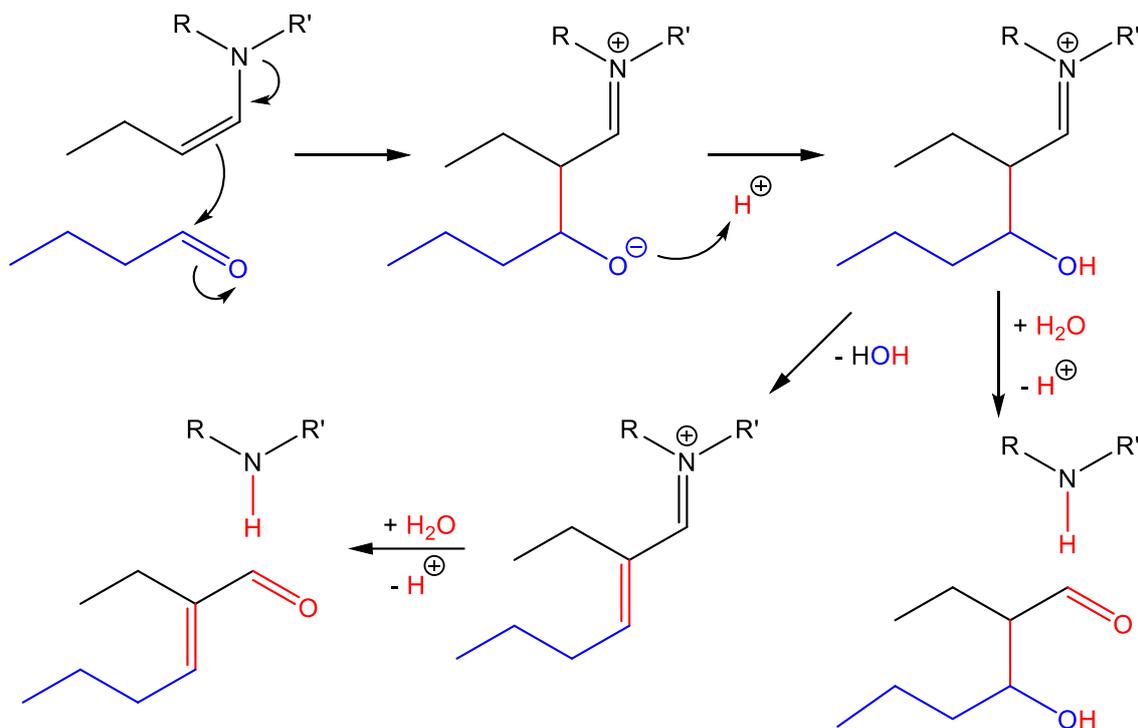


Abbildung 64 Reaktion eines Enamins mit *n*-Butanal zu einem Iminiumion, das nach Protonierung und Hydrolyse entweder 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal oder 2-Ethylhex-2-enal bildet

Denkbar wäre, dass das Halbaminale (Abbildung 63) in einem einzigen Schritt mit einem weiteren Molekül *n*-Butanal, unter Rückbildung desamins, direkt zum Aldol-Addukt reagiert (Abbildung 65). Obwohl nicht experimentell nachgewiesen, würde dieser Mechanismus die Entstehung von 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal aus *n*-Butanal in Gegenwart eines sekundärenamins und ohne Zugabe einer Säure erklären.

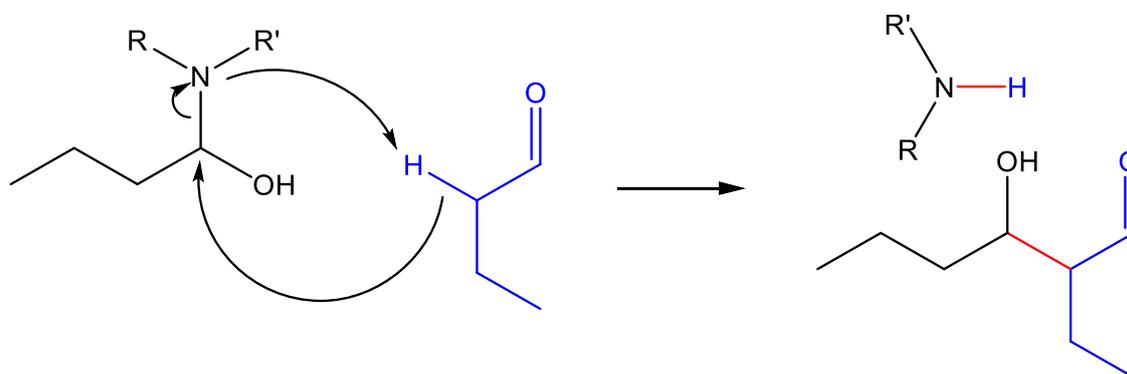


Abbildung 65 Reaktion eines Halbaminals mit *n*-Butanal zu 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal

Primäre Amine reagieren mit Aldehyden zu Iminen. Ähnlich einem postulierten Mechanismus zur Knövenagel-Reaktion [194] können diese Imine ein C-Atom mit hoher Elektronendichte elektrophil angreifen. Dies ist in Abbildung 66 für Butanal in Aldehyd- und in Enolform dargestellt. Da nach diesem Mechanismus die Dehydratisierung bereits bei der Bildung des Imins stattfindet, wird lediglich das Aldol-Kondensat und kein Aldol-Addukt als Produkt erhalten.

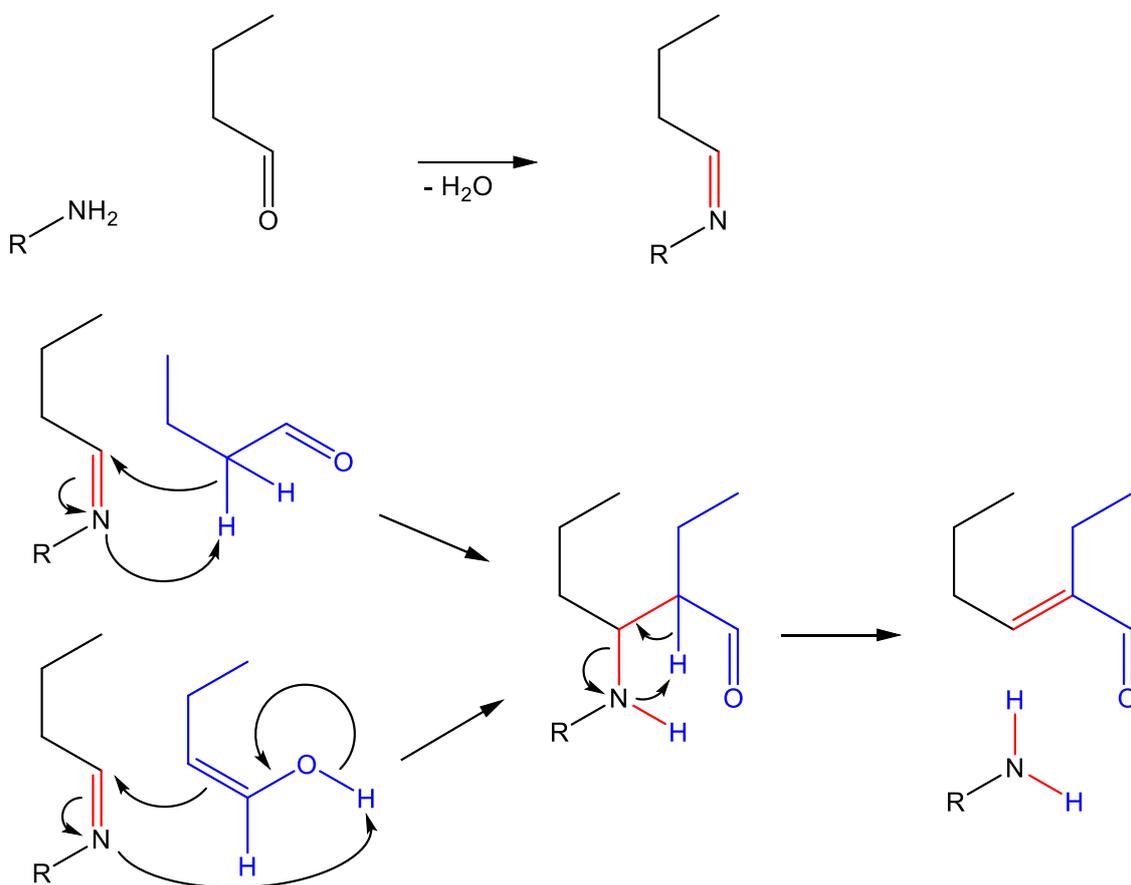


Abbildung 66 Reaktion eines primären Amins mit Butanal zu einem Imin und folgende Reaktion des Imins mit weiterem Butanal in Aldehyd- oder Enolform zu 2-Ethyl-hex-2-enal

Die untersuchten Katalysatoren mit Pyridyl- und mit tertiären Amingruppen haben keine N-gebundenen Wasserstoffatome, sodass an ihnen die Reaktion nur über den in Abbildung 61 dargestellten Enolat-Mechanismus ablaufen könnte. Da die Basizität dieser funktionellen Gruppen für den ersten Schritt dieses Mechanismus' (Deprotonierung des Butanals) nicht ausreicht, findet folglich keine weitere Reaktion statt. Dies wird durch einen Vergleich der  $pK_a$ -Werte der konjugierten Säuren von Pyridin ( $pK_a = 5.23$ ) und eines tertiären Amins (Trimethylamin,  $pK_a = 9.80$ ) mit dem eines vergleichbaren Aldehyds (Acetaldehyd,  $pK_a = 13.57$ ) verdeutlicht (Tabelle 16) [289].

Auch die Basizität der betrachteten primären und sekundären Gruppen ist zu niedrig, um *n*-Butanal zu deprotonieren, weswegen auch dort ein Ablaufen des Enolat-Mechanismus sehr unwahrscheinlich ist. An den sekundären Aminen (G-MAP-M und G-MAP-S) ist sowohl das Ablaufen des Enamin- (Abbildung 63 und Abbildung 64) als auch des postulierten Halbiminalmechanismus' (Abbildung 65) möglich.

Bei dem Enaminmechanismus ist eine Brønsted-Säure erforderlich, deren Rolle bei den verwendeten Katalysatoren durch Silanolgruppen eingenommen werden könnte. Beide Mechanismen führen zu einer Bildung des Aldol-Addukts 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal, welches in großen Mengen detektiert wurde (Abbildung 67). Der Verlauf der zeitlichen Änderung dieser Ausbeute entspricht dem eines Zwischenproduktes, dessen Bildung deutlich schneller, als dessen Abreaktion ist, weswegen die Kurve zu Beginn der Reaktion stark ansteigt und nach dem Durchlaufen eines Maximums langsam abfällt.

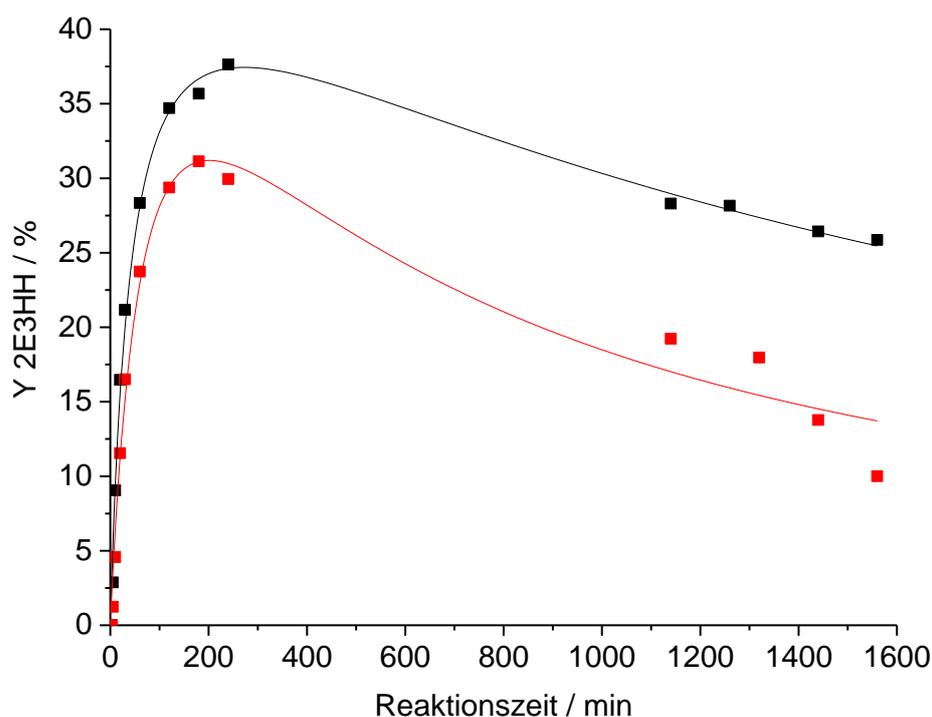


Abbildung 67 Ausbeute an 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal (2E3HH) an den Katalysatoren G-MAP-M (schwarz) und G-MAP-S (rot), je 200 mg Katalysator, 2.1 mL Butanal ( $C_0 = 3.7 \text{ mol/L}$ ), 4.2 mL THF,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Die primären Amine zeigen eine deutlich geringe Entstehung des Aldol-Addukts 2E3HH. Dies wird durch den Iminmechanismus (Abbildung 66) erklärt, in dem bereits die Bildung der aktiven Vorstufe, des Imins, mit einer Dehydratisierung verbunden ist und folglich nur das Aldol-Kondensat entsteht. Die Menge an gebildetem Aldol-Addukt kann durch eine Reaktion entsprechend eines Halbaminmechanismus<sup>4</sup>, ähnlich dem in Abbildung 65, entstehen.

Zum Vergleich mit anderen basischen Festkörpern wurden ein K-LSX (5 h bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet) und ein Hydrotalcit unter identischen Bedingungen als Katalysatoren eingesetzt. Der K-LSX zeigte keine Aktivität unter den Versuchsbedingungen. Der Hydrotalcit führte nach 24 Stunden zu 6.3 % Ausbeute an 2EH und 1.4 % 2E3HH. Verglichen mit den hier untersuchten Materialien sind dies vernachlässigbar niedrige Aktivitäten.

Die Ausbeuten des Zielprodukts 2-Ethylhex-2-enal, die mit den untersuchten modifizierten OMS erzielt wurden (Tabelle 15) liegen deutlich unter den im industriellen Verfahren erreichten von über 98 %. Zusätzlich ist die Reaktionszeit von 24 Stunden in dieser Arbeit bedeutend länger als die wenigen Minuten, die für eine Reaktion mit Natronlauge üblich sind. Zu beachten sind jedoch, dass 1) nur geringe Mengen an Katalysator verwendet wurden, 2) ein Lösemittel (THF) verwendet wurde und 3) ohne erhöhten Druck und lediglich bei 60 °C gearbeitet wurde. Es ist naheliegend, dass durch eine höhere Katalysatorbeladung, den Einsatz von größeren Katalysatormengen und beim Arbeiten ohne Lösemittel, bei höherer Temperatur und unter Druck ebenfalls hohe Ausbeuten an Zielprodukt in kürzerer Zeit erreicht werden können.

## 5 Zusammenfassung

Entsprechend der Zielsetzung der Arbeit wurden diverse geordnete mesoporöse Silicamaterialien (OMS) hergestellt, die grundsätzlich auf einer hexagonalen Porenstruktur basieren. Es wurden MCM-41 und SBA-15 ausgewählt, die über grundlegend verschiedene Synthesen zugänglich sind und sich im Poren- und Wanddurchmesser unterscheiden. Unterschiedliche Synthesebedingungen wurden verglichen, um Materialien mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche, großem Porenvolumen und einer guten Ordnung der hexagonalen Mesoporen zu erhalten.

Mittels co-Kondensation und Grafting wurden organische Gruppen in diese Silica eingeführt, um basische funktionelle Gruppen zu erhalten. Die organischen Gruppen wurden so gewählt, dass primäre, sekundäre und tertiäre Amine und ein N-heterocyclischer Aromat miteinander verglichen werden konnten. Zusätzlich wurde bei den primären Aminen die Länge der Kohlenstoffkette variiert. Bei den Abgangsgruppen der Organosilica-Modifikatoren wurden sowohl Methoxy- als auch Ethoxygruppen verwendet und Modifikatoren mit drei bzw. einer Abgangsgruppe gegenübergestellt. Zur Entfernung des Templats aus den Mesoporen wurde entweder calciniert oder extrahiert. Die Extraktion war bei den co-kondensierten Proben notwendig, um die organischen Gruppen zu erhalten. Für MCM-41 und SBA-15 wurden unterschiedliche Extraktionen untersucht, um die modifizierten Proben zu extrahieren.

Zur Charakterisierung von Silicamaterialien, insbesondere von jenen, welche organische Bestandteile aufweisen, wurde ein neues Verfahren eingeführt. Dazu wird eine kleine Menge der Substanz in deuterierter Natronlauge gelöst und eine definierte Menge eines inerten Standards zugefügt. Die erhaltene Lösung kann mit allen beliebigen Flüssigphasen-NMR-Experimenten untersucht werden. Vorteil dieser Methode sind die Signalschärfe und Sensitivität bei zugleich kurzen Messzeiten, die allgemein bei der flüssig-NMR üblich sind. Dadurch können auch komplexe organische Gruppen oder Moleküle, die im Silicamaterial vorliegen, identifiziert werden. Der interne Standard ermöglicht überdies eine Quantifizierung der einzelnen Substanzen. Sofern die Probe vor dem Lösungsvorgang von adsorbiertem Wasser befreit wurde, lässt sich außerdem vom Integralzuwachs der Protonen im deuterierten Lösemittel auf die Anzahl der Silanolgruppen in der Ausgangssubstanz schließen.

Außerdem wurde ein Verfahren entwickelt, nach dem geordnete mesoporösen Materialien, die über einheitliche Makroporen verfügen, hergestellt werden können. Dazu werden in eine Syntheselösung von OMS biologische Zellen gegeben und die Synthese ansonsten unverändert fortgeführt. Die Zellen wirken als Biotemplat für Makroporen, deren Durchmesser dem der verwendeten Zellen entspricht. Diese Methode ist mit unterschiedlichen Synthesestrategien für Mesoporen kombinierbar und eröffnet damit ein weites Feld an makro-mesoporösen Materialien. Die Makroporen können als Transportporen fungieren und so möglicherweise eine Diffusion zu den Mesoporen und aus diesen heraus erleichtern. Bei einem dieser neuen Materialien konnte bereits eine schnellere und vollständigere Adsorption von Methylenblau aus wässriger Lösung nachgewiesen werden als bei einem vergleichbaren, herkömmlichen mesoporösen

Material. Diese makro-mesoporösen Materialien stellen eine Ergänzung zu bereits existierenden mikro-makroporösen und mikro-mesoporösen Systemen dar, die bereits Literaturbekannt sind.

Die in der Dissertation behandelten Substanzen wurden mittels Stickstoffsorptionsmessungen, Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie, thermogravimetrischer Analyse, der eingeführten flüssig-NMR-Methode und teilweise mittels Quecksilberporosimetrie, Festkörper-NMR und Röntgenelektronenspektroskopie charakterisiert. Dadurch konnte bei allen Materialien eine geordnete hexagonale Struktur der Mesoporen sowie einheitliche Makroporen nachgewiesen werden. Zudem wurden die Modifikationsgrade mit organischen Gruppen ausführlich untersucht und verglichen. Dadurch konnten Einflüsse der organischen Gruppe und der Anzahl an Abgangsgruppen des Modifikators auf die resultierende Beladung festgestellt werden.

Die basischen Substanzen wurden als Katalysatoren für die Aldol-Reaktion von n-Butanal eingesetzt. Der Porendurchmesser hatte bei den untersuchten Proben nur einen marginalen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Bei co-kondensierten Proben, in denen trotz Extraktion noch restliches Templat in den Poren vorlag, wurde eine starke hemmende Wirkung des SBA-15-Templats festgestellt. In Bezug auf die basische Funktionalität konnte gezeigt werden, dass die Basizität untersuchter aromatischer und tertiärer Amine nicht ausreicht, um Butanal zu deprotonieren, und entsprechend keine Reaktion abläuft. Sekundäre und primäre Amine hingegen vermögen jedoch über drei unterschiedliche Mechanismen die Bildung von Aldol-Produkten zu katalysieren. Bei diesen Mechanismen reagiert das Amin mit n-Butanal zum Imin, Enamin oder Halbaminal. Diese aktivierten Verbindungen bilden daraufhin mit weiterem Aldehyd die beobachteten Aldol-Produkte. Entsprechend könnten an Silica gebundene primäre und sekundäre Amine als heterogene Katalysatoren in der Aldol-Reaktion von n-Butanal eingesetzt werden und eine Alternative zum derzeitig praktizierten Verfahren, in dem ein Überschuss an Natronlauge verwendet wird, darstellen.

## 6 Conclusion

In accordance with the target of this work various ordered mesoporous silica (OMS) were synthesized that are characterized by a hexagonal pore structure. To obtain mentioned hexagonal structure MCM-41 and SBA-15 were chosen, that are available *via* substantially different synthesis routes and differ in pore and wall diameter. The main criterion for the choice was the high amount of publications concerning MCM-41 and SBA-15 and thus permitting comparability. Diverse synthesis conditions were compared to obtain materials with high specific surface area, pore volume and well-ordered hexagonal mesopores.

By co-condensation as well as by grafting, organic groups were introduced to obtain basic functionalities. The organic groups were chosen in a manner that primary, secondary and tertiary amines as well as a N-heterocyclic aromatic could be compared. Additionally, the length of the carbon chain of the primary amine was varied. As leaving groups of the organo-silica modifier both methoxy and ethoxy groups were applied as modifiers bearing one or three leaving groups were tested. Removal of template from the pores was either done by calcination or extraction. The latter was necessary for the co-condensed samples to preserve the organic groups. Different extraction protocols were compared for MCM-41 and SBA-15.

For characterization of silica, especially of those containing organic compounds, a new technique was introduced. According to this method a small amount of the sample is dissolved in deuterated sodium hydroxide solution and a defined amount of an inert standard is added. The thus obtained solution is suitable for analysis by liquid phase NMR experiments. Benefit of this methods are the high accuracy and sensitivity at short measuring times, that are known for liquid phase NMR. This allows identification of complex organic groups and molecules present in the silica material. The internal standard makes quantification of the individual components feasible. If adsorbed water is removed from the analyzed sample prior to dissolution, it is possible to assess the amount of silanol groups from the increase of the proton signal of the solvent.

Furthermore, a method for the synthesis of ordered mesoporous materials that contain uniform macropores was developed. For that purpose, biological cells are added into the synthesis mixture of OMS and the synthesis is continued without further changes. The cells act as a bio-template for macropores with a diameter of the used cells. This approach can be combined with various synthesis strategies for mesopores and thus opens a vast field of macro-mesoporous materials. The macropores may serve as transport pores and thus facilitate a diffusion into and out of the mesopores. A faster and more complete adsorption of methylene blue from aqueous solution was demonstrated for such a macro-mesoporous material compared to a conventional mesoporous one. These macro-mesoporous are an addition to the already reported micro-macroporous and micro-mesoporous systems

All materials were examined by nitrogen sorption, X-ray diffraction, electron microscopy, thermogravimetric analysis, the introduced liquid phase NMR technique and selected samples were further analyzed by mercury porosimetry, solid state NMR and

X-ray photoelectron spectroscopy. With these methods the hexagonal pore structure of all samples was confirmed as well as uniform macropores in the corresponding materials. The degree of modification by organic groups was furthermore studied in detail. This allowed the detailed investigation of the influence

All materials with basic properties were used as catalysts in the aldol-reaction of *n*-butanal. The pore diameter was only of negligible importance for the catalytic activity. However, for co-condensed samples that contained remaining template after extraction a strong impeding effect of the SBA-15 template was found. Comparing the basic functionalities, it was demonstrated, that no reaction occurs with the investigated aromatic and tertiary amines due to their basicity, that does not suffice for the deprotonation of butanal. In contrast, secondary and primary amines are able to catalyze the aldol-reaction *via* three different mechanisms. In these mechanisms the amine reacts with *n*-butanal forming an imine, enamine or hemiaminal. These activated compounds successively form with further aldehyde the observed aldol products. Thus, primary and secondary amines, covalently bond to silica, may be applied as heterogeneous catalysts in the aldol-reaction of *n*-butanal and pose a possible alternative to the practiced process, that uses an excess of sodium hydroxide solution.

## 7 Literaturverzeichnis

- 1 J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure & Applied Chemistry*, **1994**, 66(8), 1739–1758.
- 2 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57(4), 603–619.
- 3 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, 87(9–10), 1051–1069.
- 4 L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts, *Pure Applied Chemistry*, **2001**, 73(2), 381–394.
- 5 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature*, **1992**, 359, 710–712.
- 6 S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate, *Chemical Communications*, **1993**, 680–682.
- 7 T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1990**, 63(4), 988–992.
- 8 T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Trimethylsilyl Derivatives of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Microporous SiO<sub>2</sub> Materials, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1990**, 63(5), 1535–1537.
- 9 P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, Titanium-Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds, *Nature*, **1994**, 368, 321–323.
- 10 S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants, *Science*, **1995**, 269, 1242–1244.
- 11 R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 17718–17721.
- 12 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **1998**, 279, 548–552.

- 13 Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials, *Nature*, **1994**, 368, 317–321.
- 14 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, Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays, *Chemistry of Materials*, **1994**, 5(8), 1176–1191.
- 15 Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array, *Science*, **1995**, 268(5215), 1324–1327.
- 16 R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, *The Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103(37), 7743–7746.
- 17 A. Sayari, Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 1840–1852.
- 18 N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 1682–1701.
- 19 J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Catalysis of Liquid Phase Organic Reactions Using Chemically Modified Mesoporous Inorganic Solids, *Chemical Communications*, **1998**, 8, 853–860.
- 20 D. T. On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Perspectives in Catalytic Applications of Mesoporous Materials, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 222, 299–257.
- 21 P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2001**, 40, 3237–3261.
- 22 G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures, *Chemical Reviews*, **2002**, 102, 4093–4138.
- 23 F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 3216–3251.
- 24 Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao, Designed Synthesis of Mesoporous Solids via Nonionic-Surfactant-Templating Approach, *Chemical Communications*, **2007**, 897–926.
- 25 P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, F. Verpoort, Ordered Mesoporous Materials at the Beginning of the Third Millennium: New Strategies to Create Hybrid and Non-Siliceous Variants, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, 10, 347–360.
- 26 I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, C.-W. Wu, V. S.-Y. Lin, Mesoporous Silica Nanoparticles as Controlled Release Drug Delivery and Gene Transfection Carriers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2008**, 60, 1278–1288.
- 27 V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Verified Syntheses of Mesoporous Materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 125, 170–223.

- 28 L. T. Gibson, Mesosilica Materials and Organic Pollutant Adsorption: Part A Removal from Air, *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*, 5163–5172.
- 29 C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein, Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery, *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 435–451.
- 30 A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, **1997**, *97*, 2373–2419.
- 31 S. Inagaki, A. Kaiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Syntheses of Highly Ordered Mesoporous Materials, FSM-16, Derived from Kanemite, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1996**, *69*, 1449–1457.
- 32 C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, Studies on Mesoporous Materials I. Synthesis and Characterization of MCM-41, *Microporous Materials*, **1993**, *2*, 17–26.
- 33 C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, Studies on Mesoporous Materials II. Synthesis Mechanism of MCM-41, *Microporous Materials*, **1993**, *2*, 27–34.
- 34 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science*, **1993**, *261*(5126), 1299–1303.
- 35 G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, Molecular and Atomic Arrays in Nano- and Mesoporous Materials Synthesis, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1994**, *240*(1), 187–200.
- 36 A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies, *Science*, **1995**, *267*(5201), 1138–1143.
- 37 A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, Alkaline Lyotropic Silicate - Surfactant Liquid Crystals, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 3596–3610.
- 38 L. M. Bull, D. Kumar, S. P. Millar, T. Besier, M. Janicke, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, An In-situ X-ray and NMR Study of the Formation of Layered Mesophase Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *84*, 429–434.
- 39 G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa, Über die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1971**, *28*, 293–300.
- 40 R. K. Harris, R. H. Newman,  $^{29}\text{Si}$  N.M.R. Studies of Aqueous Silicate Solutions, *Faraday Transactions 2*, **1977**, *73*, 1204–1215.
- 41 R. K. Harris, C. T. G. Knight, Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions, *Journal of Molecular Structure*, **1982**, *78*, 272–278.
- 42 R. K. Harris, C. T. G. Knight, Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Aqueous Silicate Solutions, *Faraday Transactions 2*, **1983**, *79*, 1525–1538.

- 43 R. K. Harris, M. J. O'Connor, E. H. Curzon, O. W. Howarth, Two-Dimensional Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions, *Journal of Magnetic Resonance*, **1984**, 57, 115–122.
- 44 S. D. Kinrade, T. W. Swaddle, Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions. 1. Chemical Shifts and Equilibria, *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, 4253–4259.
- 45 S. D. Kinrade, T. W. Swaddle, Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions. 2. Transverse <sup>29</sup>Si Relaxation and the Kinetics and Mechanism of Silicate Polymerization, *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, 4259–4264.
- 46 M. Wiebcke, M. Grube, H. Koller, G. Engelhardt, J. Felsche, Structural Links Between Zeolite-Type and Clathrate Hydrate-Type Materials: Redetermination of the Crystal Structure of [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>8</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>]·65H<sub>2</sub>O by Single-Crystal X-ray Diffraction and Variable-Temperature MAS NMR Spectroscopy, *Microporous Materials*, **1993**, 2, 55–63.
- 47 A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke, Quantitative Determination of Siliceous Species in Sodium Silicate Solutions by <sup>29</sup>Si N.M.R. Spectroscopy, *Zeolites*, **1987**, 7(3), 183–190.
- 48 H. Cho, A. R. Felmy, R. Craciun, J. P. Keenum, N. Shah, D. A. Dixon, Solution State Structure Determination of Silicate Oligomers by <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy and Molecular Modeling, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 2324–2335.
- 49 S. Prabakar, R. A. Assink, N. K. Raman, S. A. Myers, C. J. Brinker, Identification of Self- and Cross-Condensation Products in Organically Modified Silica Sols by <sup>29</sup>Si and <sup>17</sup>O NMR Spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 202, 53–60.
- 50 S. Prabakar, R. A. Assink, Hydrolysis and Condensation Kinetics of Two Component Organically Modified Silica Sols, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1997**, 211, 39–48.
- 51 J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, **2011**, 3. Auflage, Academic Press, San Diego.
- 52 G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4145–4159.
- 53 P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2414–2425.
- 54 P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, Differential Scanning Calorimetry Investigation of the Effect of Salts on Aqueous Solution Properties of an Amphiphilic Block Copolymer (Ploxamer), *Langmuir*, **1997**, 13, 6074–6082.
- 55 P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves, *Science*, **1995**, 267(5199), 865–867.

- 56 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 6024–6036.
- 57 S. A. Bagshaw, T. Kemmitt, N. B. Milestone, Mesoporous [M]-MSU-*x* Metallo-Silicate Catalysts by Non-Ionic Polyethylene Oxide Surfactant Templating Acid  $[N^0(N^+)X^+I^-]$  and Base  $(N^0M^+I^-)$  Catalysed Pathways, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, *22*, 419–433.
- 58 D. M. Antonelli, J. Y. Ying, Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus, *Angewandte Chemie*, **1996**, *108*(4), 461–464.
- 59 R. Voss, A. Thomas, M. Antonietti, G. A. Ozin, Synthesis and Characterization of Highly Amine Functionalized Mesoporous Organosilicas by an “All-in-One” Approach, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, *15*, 4010–4014.
- 60 J. Jin, L. Cao, G. Su, C. Xu, Z. Zhang, X. Gao, H. Liu, H. T. Liu, A Facile Strategy to Recycle Template P123 from Mesoporous Aluminosilicates by Ultrasonic Extraction, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2014**, *21*(5), 1688–1695.
- 61 S. Kawi, M. W. Lai, Supercritical Fluid Extraction of Surfactant Template from MCM-41, *Chemical Communications*, **1998**, *0*, 1407–1408.
- 62 M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. H. Ko, Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 292–301.
- 63 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, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, 10834–10843.
- 64 C. M. Brambrough, R. C. T. Slade, R. T. Williams, Synthesis of a Large Pore Phenyl-Modified Mesoporous Silica and its Characterization by Nitrogen and Benzene Sorption, *Journal of Materials Chemistry*, **1998**, *8*(3), 569–571.
- 65 N. Ulagappan, C. N. R. Rao, Evidence for Supramolecular Organization of Alkane and Surfactant Molecules in the Process of Forming Mesoporous Silica, *Chemical Communications*, **1996**, *0*, 2759–2760.
- 66 M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chemistry of Materials*, **2000**, *12*, 1961–1968.
- 67 Y. Bennadja, P. Beaunier, D. Margolese, A. Davidson, Fine Tuning of the Interactions Between Pluronic Surfactants and Silica Walls in SBA-15 Nanostructured Materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *44–45*, 147–152.
- 68 Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials, *Chemistry of Materials*, **1996**, *8*, 1147–1160.

- 69 M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, New Insights into Pore-Size Expansion of Mesoporous Silicates Using Long-Chain Amines, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 35–36, 545–553.
- 70 M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 898–911.
- 71 M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Yang, A. Sayari, Determination of the Lamellar Phase Content in MCM-41 Using X-ray Diffraction, Nitrogen Adsorption, and Thermogravimetry, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104, 1581–1589.
- 72 X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millnar, H. Y. Zhu, Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 6525–6531.
- 73 A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, **2007**, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, S. 959–974.
- 74 K. C. Vrancken, P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E. F. Vasant, Influence of Water in the Reaction of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane with Silica Gel, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **1992**, 88(21), 3197–3200.
- 75 H. Salmio, D. Brühwiler, Distribution of Amino Groups on a Mesoporous Silica Surface after Submonolayer Deposition of Aminopropylsilanes from an Anhydrous Liquid Phase, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111, 923–929.
- 76 S. Angloher, T. Bein, Metalorganic Modification of Periodic Mesoporous Silica: Aromatic Nitrogen Functionalities, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, 3629–3634.
- 77 S. Angloher, J. Kecht, T. Bein, Optimization of Reaction Conditions for the Metalorganic Modification of MCM-41, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 3568–3574.
- 78 S. Angloher, J. Kecht, T. Bein, Metal-Organic Modification of Periodic Mesoporous Silica: Multiply Bonded Systems, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 5797–5802.
- 79 S. Angloher, J. Kecht, T. Bein, Mesoporous Ordered Silica Structures Modified by Metal Organic Reagents and Their Application in Catalytic Michael Additions, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 115, 629–633.
- 80 K. K. Sharma, A. Anan, R. P. Buckley, W. Ouellette, T. Asefa, Toward Efficient Nanoporous Catalysts: Controlling Site-Isolation and Concentration of Grafted Catalytic Sites on Nanoporous Materials with Solvents and Colorimetric Elucidation of Their Site-Isolation, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 218–228.
- 81 K. K. Sharma, R. P. Buckley, T. Asefa, Optimizing Acid-Base Bifunctional Mesoporous Catalysts for the Henry Reaction: Effects of the Surface Density and Site Isolation of Functional Groups, *Langmuir*, **2008**, 24, 14306–14320.
- 82 K. Miyata, Esterification of Silica Fine Powder by Ethanol, *Nippon Kagaku Zasshi*, **1966**, 87(2), 114–116. [Originalsprache: Japanisch]
- 83 K. Miyata, Adsorption of Water Vapor on Estrified Silica Fine Powder, *Nippon Kagaku Zasshi*, **1966**, 87(2), 116–118. [Originalsprache: Japanisch]

- 84 H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa, Mechanism of Esterification of Alcohols with Surface Silanol and Hydrolysis of Surface Esters on Silica Gels, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1975**, 50(1), 154–161.
- 85 H. Utsugi, T. Matsuzawa, A. Akoshima, The Catalytic Actions of Lewis Base on the Esterification of Surface Silanols and on the Hydrolysis of the Esterified Silica Gels, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **1975**, 48(6), 372–377. [Originalsprache: Japanisch]
- 86 D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, MCM-41 Type Silicas as Supports for Immobilized Catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, 97, 173–180.
- 87 P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J. B. Nagy, <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C MAS-NMR Characterization of Surface Modification of Micelle-Templated Silicas During the Grafting of Organic Moieties and End-Capping, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 158, 21–27.
- 88 G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, G. E. Maciel, Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance, *Analytical Chemistry*, **1988**, 60, 1776–1786.
- 89 E. Borodina, S. I. Karpov, V. F. Selemenev, W. Schwieger, S. Maracke, M. Fröba, F. Roessner, Surface and Texture Properties of Mesoporous Silica Materials Modified by Silicon-Organic Compounds Containing Quaternary Amino Groups for Their Application in Base-Catalyzed Reactions, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 203, 224–231.
- 90 J. P. Blitz, R. S. S. Murthy, D. E. Leyden, Ammonia-Catalyzed Silylation Reactions of Cab-o-Sil with Methoxymethylsilanes, *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, 109, 7141–7145.
- 91 H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, A Comparative Study of the Functionalization of Mesoporous Silica MCM-41 by Deposition of 3-Aminopropyltrimethoxysilane from Toluene and from the Vapor Phase, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 121, 79–83.
- 92 K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, Effect of Surface Water and Base Catalysis on the Silanization of Silica by (Aminopropyl) alkoxy silanes Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and <sup>13</sup>C Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, *Langmuir*, **1994**, 10, 492–499.
- 93 H. Ritter, B. Brühwiler, Accessibility of Amino Groups in Postsynthetically Modified Mesoporous Silica, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 10667–10674.
- 94 N. Gartmann, C. Schütte, H. Ritter, D. Brühwiler, The Effect of Water on the Functionalization of Mesoporous Silica with 3-Aminopropyltriethoxysilane, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, 1, 379–382.
- 95 K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vasant, Surface Modification of Silica Gels with Aminoorganosilanes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 98, 235–241.

- 96 S. P. Boudreau, W. T. Cooper, Analysis of Thermally and Chemically Modified Silica Gels by Heterogeneous Gas-Solid Chromatography and Infrared Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, **1989**, *61*, 41–47.
- 97 D. J. Kelly, D. E. Leyden, Thermodynamic and Kinetic Investigation of the Protonation of Silica-Immobilized 3-Aminopropylsilane, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1991**, *147*(1), 213–224.
- 98 J. H. Moon, J. W. Shin, A. Y. Kim, J. W. Park, Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers: An Imine Formation to Measure Relative Surface Density of the Amine Group, *Langmuir*, **1996**, *12*, 4621–4624.
- 99 O. D. Shapilov, V. G. Kayumov, A. I. Krashenyuk, Spectrophotometric Determination of Amino Groups in Porous Silicate Sorbents by Means of Ninhydrin, *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, **1983**, *38*, 436–438.
- 100 S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, Synthesis of Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silica by co-Condensation of Siloxane and Organosiloxane Precursors, *Chemical Communications*, **1996**, *0*, 1367–1368.
- 101 A. S. M. Chong, X. S. Zhao, Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 12650–12657.
- 102 D. J. Macquarrie, Direct Preparation of Organically Modified MCM-Type Materials. Preparation and Characterisation of Aminopropyl–MCM and 2-Cyanoethyl–MCM, *Chemical Communications*, **1996**, *0*, 1961–1962.
- 103 D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, Aminopropylated MCMs as Base Catalysts: a Comparison with Aminopropylated Silica, *Chemical Communications*, **1997**, *0*, 1781–1782.
- 104 S. Haukka, A. Root, The Reaction of Hexamethyldisilazane and Subsequent Oxidation of Trimethylsilyl Groups on Silica Studied by Solid-state NMR and FTIR, *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 1695–1703.
- 105 S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinistö, T. T. Pakkanen, A. Root, New Bonding Modes of Gas-Phase Deposited  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane on Silica Studied by  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, *Chemical Communications*, **2003**, 2032–2033.
- 106 S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, Novel Mesoporous Materials with Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in their Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 9611–9614.
- 107 S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, Novel Ordered Mesoporous Materials with Hybrid Organic-Inorganic Network in the Frameworks, *Studies in surface Science and Catalysis*, **2000**, *129*, 155–162.
- 108 O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, Triblock Copolymer Assisted Synthesis of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) with Large Pores, *Chemical Communications*, **2001**, 2032–2033.
- 109 A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, New Insights into the Synthesis, Morphology, and Growth of Periodic Mesoporous Organosilicas, *Chemistry of Materials*, **2000**, *12*, 3857–3863.
- 110 Y. Hu, K. Qian, P. Yuan, Y. Wang, C. Yu, Synthesis of Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilica, *Materials Letters*, **2011**, *65*, 21–23.

- 111 R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. W. C. Man, New Mixed Organic-Inorganic Polymers: Hydrolysis and Polycondensation of Bis(trimethoxysilyl)organometallic Precursors, *Chemistry of Materials*, **1992**, *4*, 1217–1224.
- 112 C. Yoshina-Ishii, T. Asef, N. Combs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, Periodic Mesoporous Organosilicas, PMOs: Fusion of Organic and Inorganic Chemistry ‘inside’ the Channel Walls of Hexagonal Mesoporous Silica, *Chemical Communications*, **1999**, 2539–2540.
- 113 M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, Direct Synthesis of Periodic Mesoporous Organosilicas: Functional Incorporation by Co-condensation with Organosilicas, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*, 9935–9942.
- 114 C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, Periodic Mesoporous Organosilica Incorporating a Catalytically Active Vanadyl Schiff Base Complex in the Framework, *Journal of Catalysis*, **2004**, *223*, 106–113.
- 115 M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, Amine-Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas, *Chemistry of Materials*, **2001**, *13*, 4760–4766.
- 116 D. Jiang, Q. Yang, H. Wang, G. Zhu, J. Yang, C. Li, Periodic Mesoporous Organosilicas with *trans*-(1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexane in the Framework: A Potential Catalytic Material for Asymmetric Reactions, *Journal of Catalysis*, **2006**, *239*, 65–73.
- 117 K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, Periodic Mesoporous Organosilicas Containing Interconnected [Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] Rings, *Science*, **2003**, *302*, 266–269.
- 118 M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, Crystal-Like Periodic Mesoporous Organosilica Bearing Pyridine Unit within the Framework, *Chemical Communications*, **2010**, *46*, 8163–8165.
- 119 B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, Past, Present, and Future of Periodic Mesoporous Organosilicas-The PMOs, *Accounts of Chemical Research*, **2005**, *38*, 305–312.
- 120 W. J. Hunks, G. A. Ozin, Challenges and Advances in the Chemistry of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs), *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, *15*, 3716–3724.
- 121 N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, Syntheses, Properties and Applications of Periodic Mesoporous Organosilicas Prepared from Bridged Organosilane Precursors, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, 789–800.
- 122 Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas for Catalysis, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 1945–1955.
- 123 S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, An Ordered Mesoporous Organosilica Hybrid Material with a Crystal-Like Wall Structure, *Nature*, **2002**, *416*, 304–307.

- 124 T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, Periodic Mesoporous Organosilicas with Organic Groups inside the Channel Walls, *Nature*, **1999**, *402*, 867–871.
- 125 T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondy, M. Jaroniec, G. A. Ozin, Novel Bifunctional Periodic Mesoporous Organosilicas, BPMOs: Synthesis, Characterization, Properties and in-Situ Selective Hydroboration-Alcoholysis Reactions of Functional Groups, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 8520–8530.
- 126 T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, Metamorphic Channels in Periodic Mesoporous Methylenesilica, *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, *39*(10), 1808–1811.
- 127 C. Vercaemst, M. Die, B. Allaert, N. Ledoux, F. Verpoort, P Van Der Voort, Ultra-Fast Hydrothermal Synthesis of Diastereoselective Pure Ethenylene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicas, *Chemical Communications*, **2007**, 2261–2263.
- 128 A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups, *Journal of Organic Chemistry*, **1997**, *62*, 749–751.
- 129 D. Brunel, Functionalized Micelle-Templated Silicas (MTS) and Their Use as Catalysts for Fine Chemicals, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *27*, 329–344.
- 130 A. Derrien, G. Renard, D. Brunel, Guanidine Linked to Micelle-Templated Mesoporous Silicates as Base Catalysts for Transesterification, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1998**, *117*, 445–452.
- 131 M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 4090–4091.
- 132 M. H. Lim, A. Stein, Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials, *Chemistry of Materials*, **1999**, *11*, 3285–3295.
- 133 M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, Synthesis of Ordered Microporous Silicates with Organosulfur Surface Groups and Their Applications as Solid Acid Catalysts, *Chemistry of Materials*, **1998**, *10*, 467–470.
- 134 W. M. Van Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, P. A. Jacobs, Sulfonic Acid Functionalised Ordered Mesoporous Materials as Catalysts for Condensation and Esterification Reactions, *Chemical Communications*, **1998**, *0*, 317–318.
- 135 M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeune, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 Mesoporous Zeolite Catalysts, *Catalysis Today*, **1998**, *44*, 327–332.
- 136 A. Hagen, K. Schueler, F. Roessner, The Performance of Ti-MCM-41 in Aqueous Media and After Mechanical Treatment Studied by in situ XANES, UV/Vis and Test Reactions, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2002**, *51*, 23–33.

- 137 Q. Yuan, A. Hagen, F. Roessner, An Investigation into the Ti-Grafting Structure on MCM-41 and Epoxidation Catalysis, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *303*, 81–87.
- 138 K. Moller, T. Bein, Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts, *Chemistry of Materials*, **1998**, *10*, 2950–2963.
- 139 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, **1999**, Academic Press, San Diego.
- 140 P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, **1997**, S. 78ff.
- 141 M. Kruk, M. Jaroniec, Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials, *Chemistry of Materials*, **2001**, *13*, 3169–3183.
- 142 L. H. Cohan, Sorption Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *60*(2), 433–435.
- 143 P. C. Ball, R. Evans, Temperature Dependence of Gas Adsorption on a Mesoporous Solid: Capillary Criticality and Hysteresis, *Langmuir*, **1989**, *5*, 714–723.
- 144 B. Coasne, A. Grosmann, C. Ortega, M. Simon, Adsorption in Noninterconnected Pores Open at One or at Both Ends: A Reconsideration of the Origin of the Hysteresis Phenomenon, *Physical Review Letters*, **2002**, *88*(25), 256102.
- 145 P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K. K. Unger, Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent, *Faraday Transactions*, **1994**, *90*(19), 2965–2967.
- 146 P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, Physisorption of Alcohols and Water Vapour by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent, *Adsorption*, **1995**, *1*, 77–82.
- 147 M. Jaroniec, M. Kruk, H. J. Shin, R. Ryoo, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *48*, 127–134.
- 148 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *60*, 309–319.
- 149 M. Kruk, M. Jaroniec, Characterization of Modified Mesoporous Silicas Using Argon and Nitrogen Adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *44–45*, 725–732.
- 150 M. Kruk, M. Jaroniec, S. Guan, S. Inagaki, Adsorption and Thermogravimetric Characterization of Mesoporous Materials with Uniform Organic-Inorganic Frameworks, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*, 681–689.
- 151 W. Thomson, On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid, *Philosophical Magazine Series 4*, **1871**, *42*(282), 448–452.
- 152 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, *73*, 373–380.

- 153 D. Dollimore, G. R. Heal, An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data, *Journal of Applied Chemistry*, **1964**, *14*(3), 109–114.
- 154 G. Horvath, K. Kawazoe, Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1983**, *16*(6), 470–475.
- 155 W. D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, *Journal of the American Chemical Society*, **1944**, *66*, 1366–1373.
- 156 G. Halsey, Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, **1948**, *16*(10), 931–937.
- 157 J. C. P. Broekhoff, J. H. de Boer, Studies on Pore Systems in Catalysts X. Calculations of Pore Distributions from the Adsorption Branch of Nitrogen Sorption Isotherms in the Case of Open Cylindrical Pores, *Journal of Catalysis*, **1967**, *9*, 15–27.
- 158 M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6267–6273.
- 159 H. Liu, L. Zhang, N. A. Seaton, Analysis of Sorption Hysteresis in Mesoporous Solids Using a Pore Network Model, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1993**, *156*, 285–293.
- 160 P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41, *Langmuir*, **1995**, *11*, 4765–4772.
- 161 H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, Methylbutynol: A New and Simple Diagnostic Tool for Acidic and Basic Sites of Solids, *Applied Catalysis*, **1991**, *78*, 213–225.
- 162 H. Hattori, Heterogeneous Basic Catalysts, *Chemical Reviews*, **1995**, *95*, 537–558.
- 163 H. Hattori, Solid Base Catalysts: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *222*, 247–259.
- 164 H. Hattori, Solid Base Catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2004**, *47*(2), 67–81.
- 165 H. Hattori, Solid Base Catalysts: Fundamentals and Their Applications in Organic Reactions, *Applied Catalysis A: General*, **2015**, *504*, 103–109.
- 166 Y. Ono, T. Baba, Selective Reactions over Solid Base Catalysts, *Catalysis Today*, **1997**, *38*, 321–337.
- 167 Y. Ono, Solid Base Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals, *Journal of Catalysis*, **2003**, *216*, 406–415.
- 168 Y. Ono, H. Hattori, Solid Base Catalysis, **2011**, Springer, Berlin, Heidelberg.
- 169 H. J. Nienburg, F. Nicolai, W. Hagen, Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -isopropylacrolein, DE927626B, *DPMA*, **1955**.

- 170 Les Usines de Melle, Process for Producing Condensation Products from Saturated Carbonyl-compounds, GB761203A, *POL*, **1956**.
- 171 P. J. Berkeley Jr., L. V. Robbins Jr., R. N. Watts, Conversion of Aldox Aldehydes to Alcohols, US3127451, *USPO*, **1960**.
- 172 H. A. Lemke, R. Duval, Verfahren zur Herstellung von Butanalen durch Oxosynthese und deren Verwendung für die Herstellung von Äthylhexanol, DE1906850A, *DPMA*, **1969**.
- 173 G. Kessen, J. Meis, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 2-Äthylhexanol, DE2437957, *DPMA*, **1976**.
- 174 H. Tummes, H. Noeske, B. Cornelis, W. Kascha, Verfahren zur verbesserten Herstellung von 2-Äthylhexanol, DE2713434A1, *DPMA*, **1978**.
- 175 O. Hertel, G. Boettger, W. Koernig, H. Wache, R. Achanz, W. Reiss, Verfahren zur Verbesserung der 2-Ethylhexenal-Qualität, DE3221794A1, *DPMA*, **1982**.
- 176 G. Kessen, B. Cornils, W. Gick, E. Wiebus, J. Hibbel, H. Bach, W. Zgorzelski, Verfahren zur Herstellung von 2-Ethylhexanol, DE3530839, *DPMA*, **1985**.
- 177 G. Kessen, B. Cornils, W. Gick, E. Wiebus, J. Hibbel, H. Bach, W. Zgorzelski, Process for the Production of 2-Ethyl-Hexanol, US4684750, *USPO*, **1987**.
- 178 L. R. Thurman, J. B. Harris, Process for the Production of 2-Ethylhexanol, US5227544, *USPO*, **1992**.
- 179 K.-D. Wiese, G. Protzmann, J. Koch, W. Büschken, Verfahren zur katalytischen Durchführung von Aldolkondensationen mittels Mehrphasenreaktion, DE19957522, *DPMA*, **1999**.
- 180 S. A. Stevenson, W. Liang, Integrated plant for producing 2-ethyl-hexanol and methacrylic acid and a method based thereon, 7649112, *USPO*, **2010**.
- 181 G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, Aldol Addition of Butyraldehyde over Solid Base Catalysts, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1989**, 62, 2070–2072.
- 182 H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, Self-Condensation of *n*-Butyraldehyde over Solid Base Catalysts, *Journal of Catalysis*, **1994**, 148, 759–770.
- 183 A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, The Aldol Condensation, *Organic reactions*, **1968**, 16, 1-438.
- 184 A. B. de Haan, H. Bosch, Industrial Separation Processes, **2013**, De Gruyter, Berlin/Boston.
- 185 W. Schwieger, A. G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, A. Inayat, Hierarchy Concepts: Classification and Preparation Strategies for Zeolite Containing Materials with Hierarchical Porosity, *Chemical Society Reviews*, **2016**, 45, 3353–3376.
- 186 W. Schwieger, M. Klumpp, S. A. Al-Thabaiti, M. Hartmann, Präparationsprinzipien mikroporöser Materialien: Vom *building block* zum hierarchisch aufgebauten porösen System, *Chemie Ingenieur Technik*, **2016**, 88(3), 237–257.
- 187 S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schawab, T. Selvam, W. Schwieger, Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 2602–2615.

- 188 M. Hartmann, A. G. Machoke, W. Schwieger, Catalytic Test Reactions for the Evaluation of Hierarchical Zeolites, *Chemical Society Reviews*, **2016**, *45*, 3313–3330.
- 189 K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking, *ChemCatChem*, **2014**, *6*(1), 46–66.
- 190 C. Danumah, S. Vaudreuil, L. Bonneviot, M. Bousmina, S. Giasson, S. Kaliaguine, Synthesis of Macrostructured MCM-48 Molecular Sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *44–45*, 241–247.
- 191 C.-G. Oh, Y. Baek, S.-K. Ihm, Synthesis of Skeletal-Structured Biporous Silicate Powders through Microcolloidal Crystal Templating, *Advanced Materials*, **2005**, *17*(3), 270–273.
- 192 S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, Bacterial Templating of Ordered Macrostructures in Silica and Silica-Surfactant Mesophases, *Nature*, **1997**, *385*, 420–423.
- 193 Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, Insights into Hierarchically Meso-Macroporous Structured Materials, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 663–677.
- 194 M. Lasperas, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel, Amine Functions Linked to MCM-41-Type Silicas as a New Class of Solid Base Catalysts for Condensation Reactions, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**, *108*, 75–82.
- 195 I. Rodriguez, G. Sastre, A. Corma, S. Iborra, Catalytic Activity of Proton Sponge: Application to Knoevenagel Condensation Reactions, *Journal of Catalysis*, **1999**, *183*, 14–23.
- 196 M. Choudary, M. L. Kantam, P. Srekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, Knoevenagel and Aldol Condensations Catalyzed by a New Diamino-Functionalised Mesoporous Material, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, *142*, 361–365.
- 197 A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, F. Sanchez, Immobilized Proton Sponge on Inorganic Carriers, *Journal of Catalysis*, **2002**, *211*, 208–215.
- 198 M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Designing the Adequate Base Solid Catalyst with Lewis or Bronsted Basic Sites or with Acid-Base Pairs, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, *182–183*, 327–342.
- 199 Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, Organic–Silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for Knoevenagel Condensation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, *70*, 135–149.
- 200 J. D. Bass, A. Solovyov, A. J. Pascall, A. Katz, Acid-Base Bifunctional and Dielectric Outer-Sphere Effects in Heterogeneous Catalysis: A Comparative Investigation of Model Primary Amine Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 3737–3747.
- 201 L. Martins, T. J. Bonagamba, E. R. de Azevedo, P. Bargiela, D. Cardoso, Surfactant Containing Si-MCM-41: An Efficient Basic Catalyst for the Knoevenagel Condensation, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *312*, 77–85.

- 202 L. Martins, D. Cardoso, Influence of Surfactant Chain Length on Basic Catalytic Properties of Si-MCM-41, *Microporous and Macroporous Materials*, **2007**, *106*, 8–16.
- 203 L. Martins, W. Hölderich, P. Hammer, D. Cardoso, Preparation of Different Basic Si-MCM-41 Catalysts and Application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt Condensation Reactions, *Journal of Catalysis*, **2010**, *271*, 220–227.
- 204 J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Michael Additions Catalysed by N,N-dimethyl-3-aminopropyl - Derivatised Amorphous Silica and Hexagonal Mesoporous Silica (HMS), *Synlett*, **1998**, *6*, 625–627.
- 205 F. Bigi, S. Carloni, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, Nitroaldol Condensation Promoted by Organic Bases Tethered to Amorphous Silica and MCM-41-Type Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2000**, *130*, 3501–3506.
- 206 D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, Understanding the Influence of the Immobilization Procedure on the Catalytic Activity of Aminopropylsilicas in C-C Forming Reactions, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, *246*, 183–188.
- 207 T. Shishido, T. Kawaguchi, T. Iwashige, K. Teramura, Y. Hitomi, T. Tanaka, Synthesis and Catalytic Performance of Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Material Having Basic Nanospace, *Catalysis Letters*, **2010**, *140*, 121–126.
- 208 X. Wang, Y.-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, Catalytic Applications of Aminopropylated Mesoporous Silica Prepared by a Template-Free Route in Favonones Synthesis, *Journal of Catalysis*, **2005**, *233*, 266–275.
- 209 H.-T. Chen, S. Huh, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, Dialkylaminopyridine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere as an Efficient and Highly Stable Heterogeneous Nucleophilic Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 13305–13311.
- 210 M. Duke, D. Zhao, R. Semiat, Functional Nanostructured Materials and Membranes for Water Treatment, *2013*, Wiley VHC, Weinheim, S. 67–83.
- 211 J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, Selective Adsorption of Hg<sup>2+</sup> by Thiols-Functionalized Nanoporous Silica, *Chemical Communications*, **1999**, 69–70.
- 212 L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, *221*, 221–230.
- 213 J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascon, Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *163*, 213–221.
- 214 O. Sadeghi, N. Tavassoli, M. M. Amini, H. Ebrahimzadeh, N. Daei, Pyridine-Functionalized Mesoporous Silica as an Adsorbent Material for the Determination of Nickel and Lead in Vegetables Grown in Close Proximity by Electrothermal Atomic Adsorption Spectroscopy, *Food Chemistry*, **2011**, *127*, 364–368.
- 215 H. K. Ho, G. McKay, K. L. Yeung, Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica, *Langmuir*, **2003**, *19*, 3019–3024.
- 216 S. Wang, H. Li, Structure Directed Reversible Adsorption of Organic Dye on Mesoporous Silica in Aqueous Solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, *97*, 21–26.

- 217 Z. Yan, G. Li, L. Mu, S. Tao, Pyridine-Functionalized Mesoporous Silica as an Efficient Adsorbent for the Removal of Acid Dyestuffs, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 1717–1725.
- 218 P. Sharma, R. Kaur, C. Baskar, W.-J. Chung, Removal of Methylene Blue from Aqueous Waste Using Rice Husk and Rice Husk Ash, *Desalination*, **2010**, *259*, 249–257.
- 219 M. Anbia, S. A. Hariri, S. N. Ashrafizadeh, Adsorptive Removal of Anionic Dyes by Modified Nanoporous Silica SBA-3, *Applied Surface Science*, **2010**, *256*, 3228–3233.
- 220 M. Anbia, S. A. Hariri, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Nanoporous SBA-3, *Desalination*, **2010**, *261*, 61–66.
- 221 J. Liu, S. B. Hartono, Y. G. Jin, Z. Li, G. Q. Lu, S. Z. Qiao, A Facile Vesicle Template Route to Multi-Shelled Mesoporous Silica Hollow Nanospheres, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, *20*, 4595–4601.
- 222 A. Vinu, K. Z. Hossain, G. S. Kumar, V. Sivamurugan, K. Ariga, Adsorption of Amino Acid on Mesoporous Molecular Sieves, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, *156*, 631–636.
- 223 A. J. O'Connor, A. Hokura, J. M. Kisler, S. Shimazu, G. W. Stevens, Y. Komatsu, Amino Acid Adsorption onto Mesoporous Silica Molecular Sieves, *Separation and Purification Technology*, **2006**, *48*, 197–201.
- 224 Q. Gao, W. Xu, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, F. Deng, W. Shen, Amino Acid Adsorption on Mesoporous Materials: Influence of Types of Amino Acids, Modification of Mesoporous Materials, and Solution Conditions, *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, *112*, 2261–2267.
- 225 C. Casado, J. Castan, I. Gracia, M. Yus, A. Mayoral, V. Sebastian, P. Lopez-Ramde-Viu, S. Uriel, J. Coronas, L- and D-Proline Adsorption by Chiral Ordered Mesoporous Silica, *Langmuir*, **2012**, *28*, 6638–6644.
- 226 J. H. Shin, S. S. Park, M. Selvaraj, C.-S. Ha, Adsorption of Amino Acids on Periodic Mesoporous Organosilicas, *Journal of Porous Materials*, **2012**, *19*, 29–35.
- 227 J. Goscianska, A. Olejnik, R. Pietrzak, Comparison of Ordered Mesoporous Materials Sorption Properties towards Amino Acids, *Adsorption*, **2013**, *19*, 581–588.
- 228 D. P. Serrano, G. Calleja, J. A. Botas, F. J. Gutierrez, Adsorption and Hydrophobic Properties of Mesostructured MCM-41 and SBA-15 Materials for Volatile Organic Compound Removal, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2004**, *43*, 7010–7018.
- 229 I. Batonneau-Gener, A. Yonli, A. Trouve, S. Mignard, M. Guidotti, M. Sgobba, Tailoring the Hydrophobic Character of Mesoporous Silica by Silylation for VOC Removal, *Separation Science and Technology*, **2010**, *45*, 768–775.
- 230 D. I. Kim, J. H. Park, S. D. Kim, J.-Y. Lee, J.-H. Yim, J.-K. Jeon, S. H. Park, Y.-K. Park, Comparison of Removal Ability of Indoor Formaldehyde over Different Materials Functionalized with Various Amine Groups, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2011**, *17*, 1–5.

- 231 A. Ewlad-Ahmed, M. A. Morris, S. V. Patwardhan, L. T. Gibson, Removal of Formaldehyde from Air Using Functionalized Silica Supports, *Environmental Science and Technology*, **2012**, *46*, 13354–13360.
- 232 H. Zhao, J. Hu, J. Wang, L. Zhou, H. Liu, CO<sub>2</sub> Capture by the Amine-Modified Mesoporous Materials, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2007**, *23*(6), 801–806.
- 233 V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, P. Llewellyn, Amine-Modified SBA-12 Mesoporous Silica for Carbon Dioxide Capture: Effect of Amine Basicity on Sorption Properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *116*, 358–364.
- 234 V. Zelenak, M. Badanicova, D. Halamova, J. Cejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, Amine-Modified Ordered Mesoporous Silica: Effect of Pore Size on Carbon Dioxide Capture, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, *144*, 336–342.
- 235 M. B. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, Z. J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J. H. Zhu, Promoting the CO<sub>2</sub> Adsorption in the Amine-Containing SBA-15 by Hydroxyl Group, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *114*, 74–81.
- 236 A. Danon, P. C. Stair, E. Weitz, FTIR Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 11540–11549.
- 237 K. Tsuru, C. Ohtsuki, A. Osaka, T. Iwamoto, J. D. Mackenzie, Bioactivity of Sol-Gel Derived Organically Modified Silicates, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **1997**, *8*, 157–161.
- 238 S. I. Anderson, S. Downes, C. C. Perry, A. M. Caballero, Evaluation of the Osteoblast Response to a Silica Gel in Vitro, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **1998**, *9*, 731–735.
- 239 Y.-F. Zhu, J.-L. Shi, Y.-S. Li, H.-R. Chen, W.-H. Shen, X.-P. Dong, Storage and Release of Ibuprofen Drug Molecules in Hollow Mesoporous Silica Spheres with Modified Pore Surface, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, *85*, 75–81.
- 240 S.-W. Song, K. Hidajat, S. Kawi, Functionalized SBA-15 Materials as Carriers for Controlled Drug Delivery: Influence of Surface Properties on Matrix-Drug Interactions, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9568–9575.
- 241 Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, pH-Responsive Carrier System Based on Carboxylic Acid Modified Mesoporous Silica and Polyelectrolyte for Drug Delivery, *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*, 5999–6003.
- 242 T. X. Bui, H. Coi, Adsorptive Removal of Selected Pharmaceuticals by Mesoporous Silica SBA-15, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *168*, 602–608.
- 243 I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, V. S.-Y. Lin, Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications, *Advanced Functional Materials*, **2007**, *17*, 1225–1236.
- 244 M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, Mesoporous Materials for Drug Delivery, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 7548–7558.

- 245 I. I. Slowing, B. G. Trewyn, V. S.-Y. Lin, Effect of Surface Functionalization of MCM-41-Type Mesoporous Silica Nanoparticles on the Endocytosis by Human Cancer Cells, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 14792–14793.
- 246 H.-Y. Chiu, W. Deng, H. Engelke, J. Helma, H. Leonhardt, T. Bein, Intracellular Chromobody Delivery by Mesoporous Silica Nanoparticles for Antigen Targeting and Visualization in Real Time, *Scientific Reports*, **2016**, 6, 25019.
- 247 Y. Zhang, Q. Yue, Y. Jiang, W. Luo, A. A. Elzatahry, A. Alghamdi, Y. Deng, D. Zhao, A Facile Biliquid-Interface co-Assembly Synthesis of Mesoporous Vesicles with Large Pore Sizes, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 4343–4348.
- 248 A. Corma, M. Moliner, M. J. Diaz-Gabanas, P. Serna, B. Femenia, J. Primo, H. Garcia, Biomimetic Synthesis of Microporous and Mesoporous Materials at Room Temperature and Neutral pH, with Application in Electronics, Controlled Release of Chemicals, and Catalysis, *New Journal of Chemistry*, **2008**, 32, 1338–1345.
- 249 F. Babonneau, L. Leite, S. Fontlupt, Structural Characterization of Organically-Modified Porous Silicates Synthesized Using CTA<sup>+</sup> Surfactant and Acidic Conditions, *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, 9, 175–178.
- 250 A. G. Thomé, F. Roessner, Synthese von makro-mesoporösen Gerüststrukturen, *DPMA* (eingereicht 13.04.2017).
- 251 A. G. Thomé, C. Harms, F. Roessner, Synthesis of Macro-Mesoporous MCM-41 and Its Use in Methylene Blue Adsorption, *Chemie Ingenieur Technik*, **2017**, 89(7), 944–948.
- 252 H. Schnablegger, Y. Singh, The SAXS Guide, **2013**, Anton Paar, Graz, S. 23.
- 253 A. G. Thomé, F. Roessner, Methode zur Charakterisierung von Silicamaterialien und Organo-Silicakompositmaterialien, DE102017010575, *DPMA*, (eingereicht 15.11.2017).
- 254 A. G. Thomé, F. Schroeter, P. Bottke, J. Wittayakun, F. Roessner, Facile Determination of the Degree of Modification of Ordered Mesoporous Silica by Liquid State NMR, (eingereicht 20.04.2018).
- 255 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62(21), 7512–7515.
- 256 S. Hitz, R. Prins, Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts, *Journal of Catalysis*, **1997**, 168, 194–206.
- 257 P. E. McGovern, J. Zhang, J. Tang, Z. Zhang, G. R. Hall, R. A. Moreau, A. Nunez, E. D. Butrym, M. P. Richards, A.-S. Wang, G. Chen, Z. Zhao, C. Wang, Fermented Beverages of Pre- and Proto-Historic China, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2004**, 101(51), 17593–17598.
- 258 E. J. A. Pope, Gel Encapsulated Microorganisms: *Saccharomyces Cerevisiae*-Silica Gel Biocomposites, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1995**, 4, 225–229.
- 259 E. J. A. Pope, Encapsulation of Living Tissue Cells in an Organosilicon, US5693513, *USPO*, **1997**.

- 260 E. J. A. Pope, Encapsulation of Animal and Microbial Cells in an Inorganic Gel Prepared from an Organosilicon, US5739020, *USPO*, **1998**.
- 261 E. J. A. Pope, K. Braun, C. M. Peterson, Bioartificial Organs I: Silica Gel Encapsulated Pancreatic Islets for the Treatment of Diabetes Mellitus, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1997**, 8, 635–639.
- 262 T. Hino, H. Yamada, S. Okamura, Immobilization of Microorganisms in a Hydrophilic Complex Gel, US4148689, *USPO*, **1979**.
- 263 M. Uo, K. Yamashita, M. Suzuki, E. Tamiya, I. Karube, A. Makishima, Immobilization of Yeast Cells in Porous Silica Carrier with Sol-Gel Process, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **1992**, 4, 426–429.
- 264 J. F. T. Conroy, M. E. Power, J. Martin, B. Earp, B. Hosticka, C. E. Daitch, P. M. Norris, Cells in Sol-Gels I: A Cytocompatible Route for the Production of Macroporous Silica Gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2000**, 18, 269–283.
- 265 J. F. T. Conroy, P. M. Norris, M. E. Power, Sol-Gel Biomaterial Immobilization, US20010055797, *USPO*, **2001**.
- 266 G. Carturan, R. Campostrini, S. Dire, V. Scardi, E. De Alteriis, Inorganic Gels for Immobilization of Biocatalysts: Inclusion of Inverse-active Whole Cells of Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) into Thin Layers of SiO<sub>2</sub> Gel Deposited on Glass Sheets, *Journal of Molecular Catalysis*, **1989**, 57, L13–L16.
- 267 H. K. Baca, C. Ashley, E. Carnes, D. Lopez, J. Flemming, D. Dunphy, S. Singh, Z. Chen, N. Liu, H. Fan, G. P. Lopez, S. M. Brozik, M. Werner-Washburne, C. J. Brinker, Cell-Directed Assembly of Lipid-Silica Nanostructures Providing Extended Cell Viability, *Science*, **2006**, 313(5785), 337–341.
- 268 H. K. Baca, E. Carnes, S. Singh, C. Ashley, D. Lopez, C. J. Brinker, Cell-Directed Assembly of Bio/Nano Interfaces-A New Scheme for Cell Immobilization, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40(9), 836–845.
- 269 N. Nassif, O. Bouvet, M.-N. Rager, C. Roux, T. Coradin, J. Livage, Living Bacteria in Silica Gels, *Nature Materials*, **2002**, 1, 42–44.
- 270 N. Nassif, C. Roux, T. Coradin, M.-N. Rager, O. M. M. Bouvet, J. Livage, A Sol-Gel Matrix to Preserve the Viability of Encapsulated bBacteria, *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13, 203–208.
- 271 A. Coiffier, T. Coradin, C. Roux, O. M. M. Bouvet, J. Livage, Sol-Gel-Encapsulation of Bacteria: A Comparison Between Alkoxide and Aqueous Routes, *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 2039–2044.
- 272 Y. Shin, L.-Q. Wang, J. H. Chang, W. D. Samuels, G. J. Exarhos, Morphology Control of Hierarchically Ordered Ceramic Materials Prepared by Surfactant-Directed Sol-Gel Mineralization of Wood Cellular Structures, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2003**, 146, 447–451.
- 273 L.-Q. Wang, Y. Shin, W. D. Samuels, G. J. Exarhos, I. L. Moudrakovski, V. V. Terskikh, J. A. Ripmeester, Magnetic Resonance Studies of Hierarchically Ordered Replicas of Wood Cellular Structures Prepared by Surfactant-Mediated Mineralization, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 13893–13802.
- 274 S. R. Hall, H. Bolger, S. Mann, Morphosynthesis of Complex Inorganic Forms Using Pollen Grain Templates, *Chemical Communications*, **2003**, 2784–2785.

- 275 G. Cook, P. L. Timmus, C. Göltner-Spickermann, Exact Replication of Biological Structures by Chemical Vapor Deposition of Silica, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, 42(5), 557–559.
- 276 V. Valtchev, M. Smahi, A.-C. Faust, L. Vidal, Biomineral-Silica-Induced Zeolithization of *Equisetum Arvense*, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, 42, 2782–2785.
- 277 V. P. Valtchev, M. Smahi, A.-C. Faust, L. Vidal, *Equisetum arvense* Templating of Zeolite Beta Macrostructures with Hierarchical Porosity, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 1350–1355.
- 278 B. Zhang, S. A. Davis, N. H. Mendelson, S. Mann, Bacterial templating of zeolite fibres with hierarchical structure, *Chemical Communications*, **2000**, 781–782.
- 279 A. Groboillot, D. K. Bradi, D. Poncelet, R. J. Neufeld, Immobilization of Cells for Application in the Food Industry, *Critical Reviews in Biotechnology*, **1994**, 14(2), 75–107.
- 280 I. Gill, A. Ballesteros, Bioencapsulation Within Synthetic Polymers (Part 1): Sol–Gel Encapsulated Biologicals, *Trends in Biotechnology*, **2000**, 18, 7, 282–296.
- 281 S. V. Patwardhan, Biomimetic and Bioinspired Silica: Recent Developments and Applications, *Chemical Communications*, **2011**, 47, 7567–7582.
- 282 M. Hayashibe, N. Sando, N. Abe, Increase in Cell Size as a Measure of Growth of *Saccharomyces Cerevisiae*, *Journal of General and Applied Microbiology*, **1973**, 19, 287–303.
- 283 M. Delfino, S. Salimian, D. Hodul, A. Ellingboe, W. Tsai, Plasma Cleaned Si Analyzed in situ by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, and Actinometry, *Journal of Applied Physics*, **1992**, 71(2), 1001–1009.
- 284 J. W. Severin, H. Van Der Wel, I. G. J. Camps, J. M. E. Baken, J. M. J. Vankan, Thermal Stability and Degradation Mechanisms of Trialkylsilyl Surface Modifications on Silica Powder, *Surface and Interface Analysis*, **1992**, 19, 133–138.
- 285 H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, Interior Surface Hydroxyl Groups in Ordered Mesoporous Silicates, *Solid State Ionics*, **1997**, 101–103, 271–277.
- 286 T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, Surface Silanol Groups of Mesoporous Silica FSM-16, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1996**, 92, 1985–1989.
- 287 I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, **2003**, Wiley-VHC, Weinheim, S. 48–51.
- 288 A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, The Aldol Condensation, *Organic reactions*, **1968**, 16, 5–9.
- 289 D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, **2006**, Taylor and Francis, Boca Raton, Tabelle 8 42–44.

## 8 Anhang

### Identifikation der detektierten Substanzen der Aldol-Reaktion

In Tabelle 17 sind die Retentionszeiten von beobachteten Substanzen bei der Aldol-Reaktion von *n*-Butanal aufgelistet. Die Zuordnung erfolgte entweder durch Injektion von Reinsubstanzen oder durch komparative Analytik mittels GC-MS (Abbildung 68–Abbildung 71).

Tabelle 17 Zuordnung der Retentionszeiten des Messprogramms (GC-FID) zu den einzelnen Substanzen

Retentionszeit	Substanz	Nachweis durch
3.70	THF	Referenzsubstanz
3.81	<i>n</i> -Butanal	Referenzsubstanz
4.77	Unbekannt	-
5.34	Dibutylether	Referenzsubstanz
6.86	Unbekannt	-
9.84	Unbekannt	-
10.65	1-Butanol	Referenzsubstanz
11.71	2-Ethylhexanal	Referenzsubstanz
12.33	Buttersäure	GC-MS
15.27	2-Ethylhex-2-enal	Referenzsubstanz, GC-MS
15.50	2-Ethylhex-2-enal	Referenzsubstanz, GC-MS
27.01	Verunreinigung Butanal	-
29.25	Verunreinigung Butanal	-
32.08	2,6-di- <i>tert</i> -Butyl- <i>p</i> -kresol Stabilisator THF & <i>n</i> -Butanal	GC-MS
36.51	2-Ethyl-3-hydroxyhexanal	GC-MS
36.93	2-Ethyl-3-hydroxyhexanal	GC-MS
46.32	Höheres Kondensationsprodukt	-

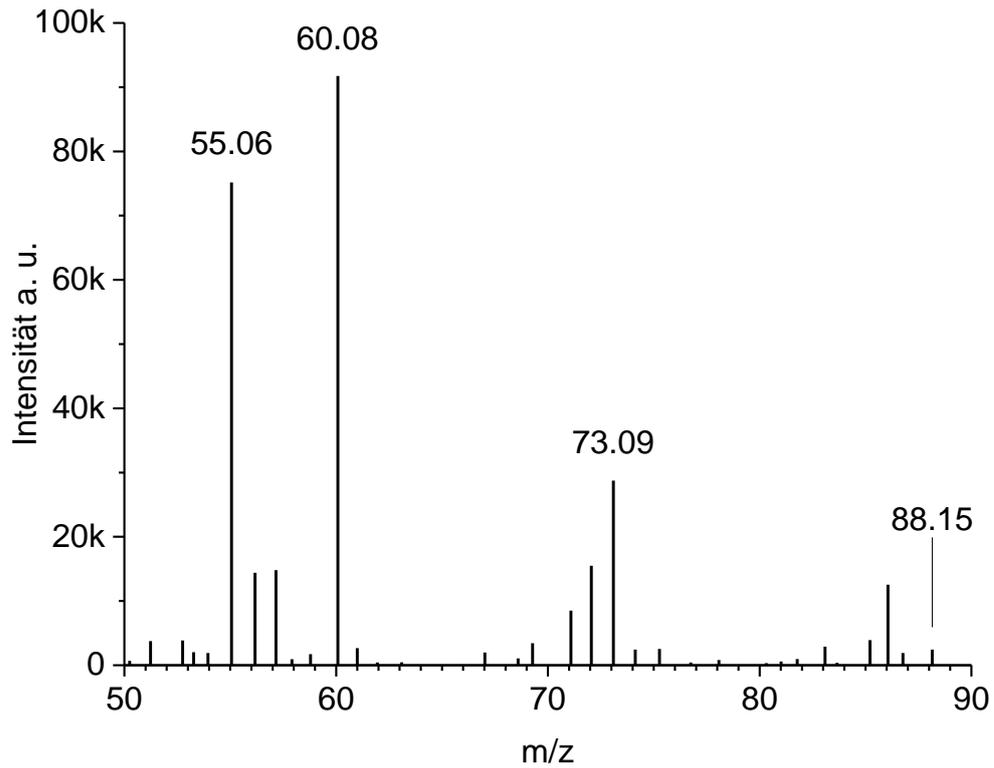


Abbildung 68 Massenspektrum des GC-Peaks, der als Buttersäure identifiziert wurde

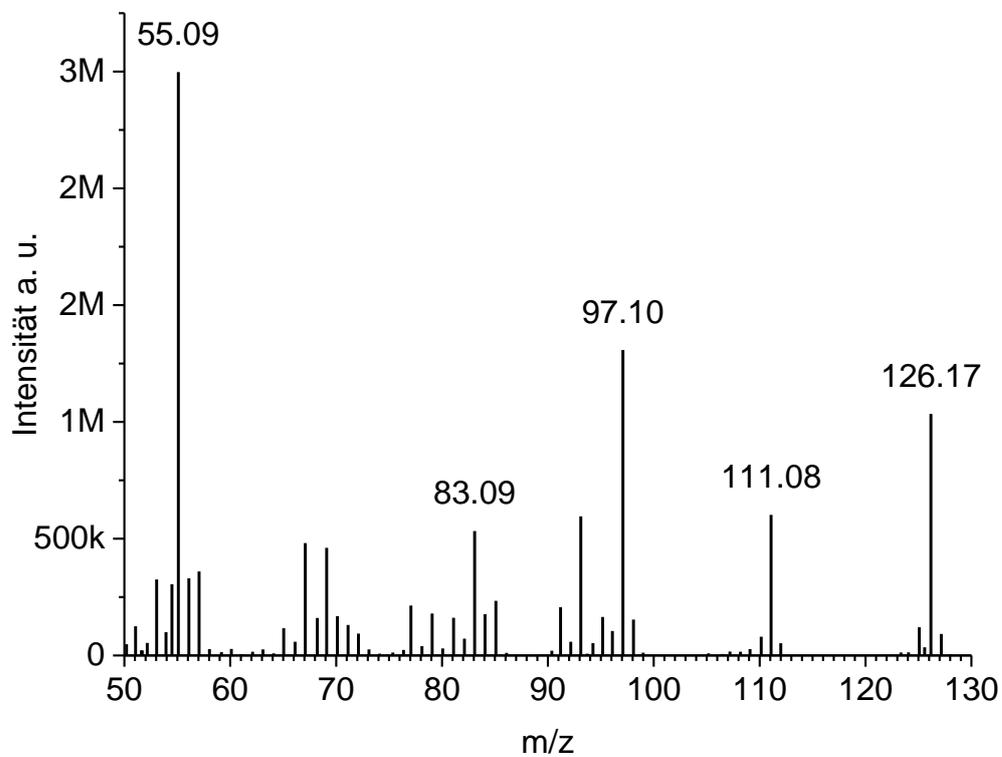


Abbildung 69 Massenspektrum eines GC-Peaks, der als 2-Ethylhex-2-enal identifiziert wurde, Verteilung des Stereoisomers ist vergleichbar

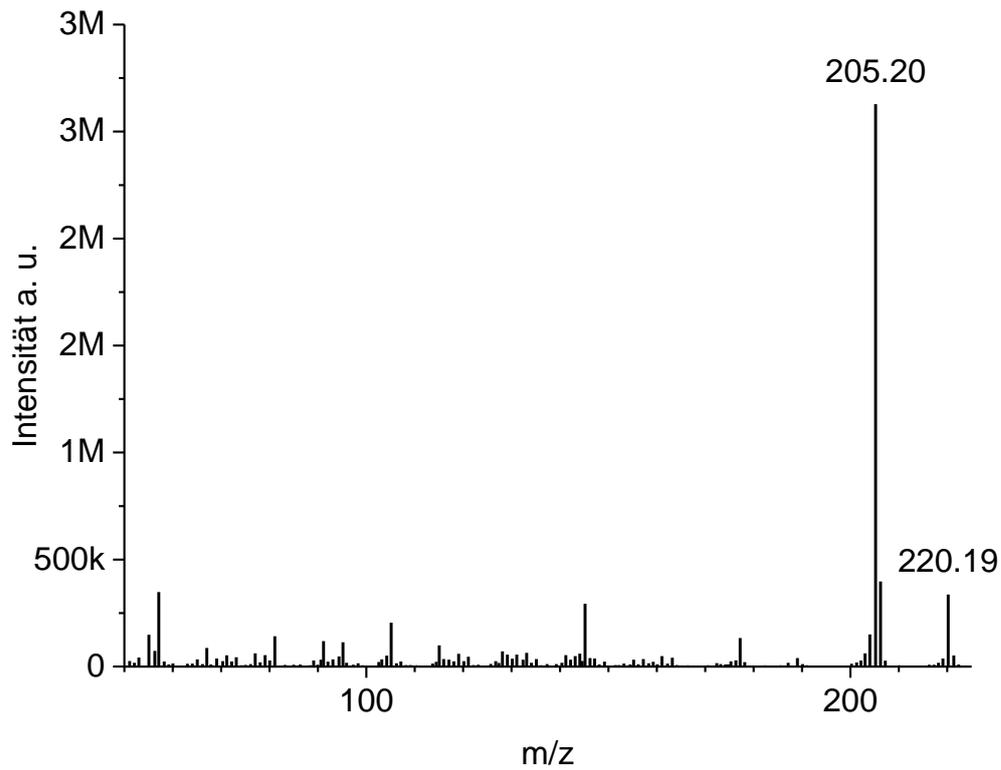


Abbildung 70 Massenspektrum des GC-Peaks, der als 2,6-di-*tert*-Butyl-p-kresol identifiziert wurde

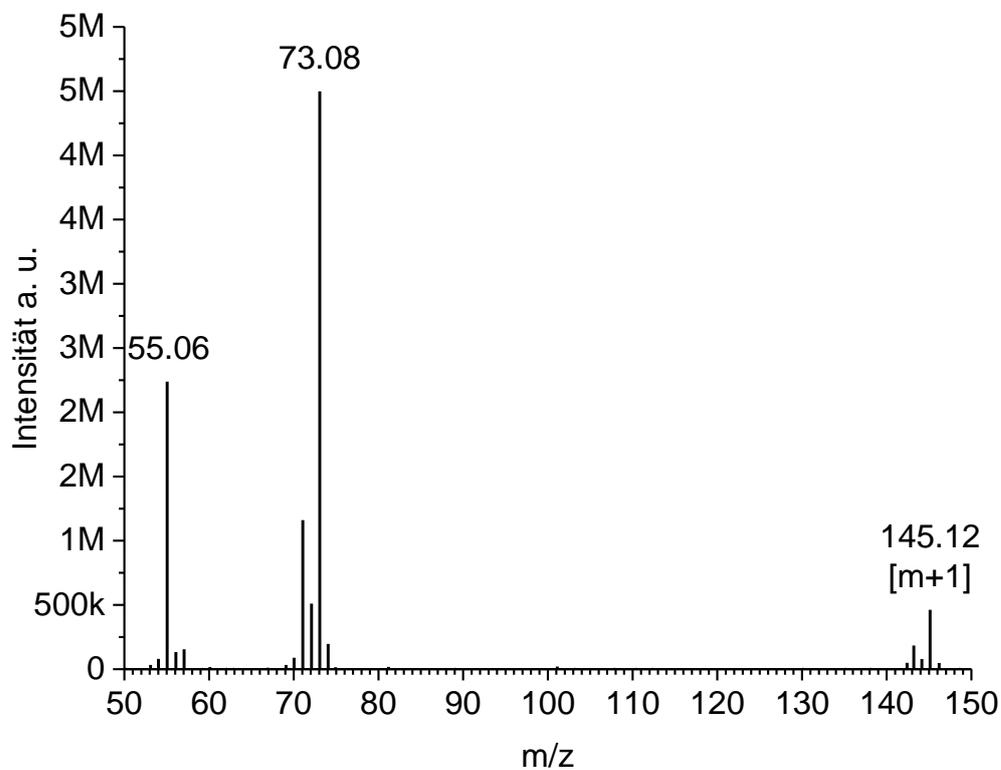


Abbildung 71 Massenspektrum eines GC-Peaks, der als 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal identifiziert wurde; Verteilung des Stereoisomers ist vergleichbar

## Liste verwendeter Chemikalien

Wasser (zweifach deionisiert)	Im Haus hergestellt
Ethanol (99 % vergällt mit Toluol)	Laborbedarfslager
Toluol (99.5 %)	VWR Chemicals
Hexan (95 %)	Fisher Chemical
Aceton (Rein)	Laborbedarfslager
Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB (96 %)	Fluka
Tetraethoxyorthosilicat, TEOS (99 %)	Wacker
Ethylamin (70 % in Wasser)	Merck
Natronlauge, NaOH (32 % in Wasser, reinst)	Roth
Ethanolamin (98 %)	Fluka
Salzsäure, HCl (37 % in Wasser)	Laborbedarfslager
Schwefelsäure, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96–98 %)	Laborbedarfslager
Essigsäure, AcOH (90 %)	Laborbedarfslager
Essigsäureanhydrid, AcOAc	Laborbedarfslager
Deuteriumoxid, D <sub>2</sub> O (99.9 %)	deutero
Deuterierte Natronlauge, NaOD/D <sub>2</sub> O (30 wt% in D <sub>2</sub> O)	Sigma Aldrich
PEG <sub>20</sub> -PPG <sub>70</sub> -PEG <sub>20</sub> , P123 (durchschnittliche M ~ 5800 g/mol)	Aldrich
Methylenblau, MB	Laborbestände
<i>n</i> -Butanal (99 %, stabilisiert mit 1 % H <sub>2</sub> O und 0.1 % BHT)	Fluka
Tetrahydrofuran, THF (99.99 %, stabilisiert mit 0.025 % BHT)	Fisher Chemical
Ammoniumnitrat, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (98 %)	Riedel-de Haen
3-Aminopropyltriethoxysilan, APTES (98 %)	Fluka
3-Aminopropyldimethylethoxysilan, APDMES (97 %)	abcr
2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan, PETES (95 %)	abcr
4-Aminobutyltriethoxysilan, ABTES (95 %)	abcr
<i>N,N</i> -Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, DMAPTMS (97 %)	abcr
<i>N</i> -Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, MAPTMS (97 %)	abcr
K-LSX (Code: TKP-14.019 ZB140017/4)	Clariant
Hydrotalcit, Puralox MG70 HT (3 h calciniert 550 °C)	Sasol

## Elektronenmikroskopische Aufnahmen makro-mesoporöser Materialien

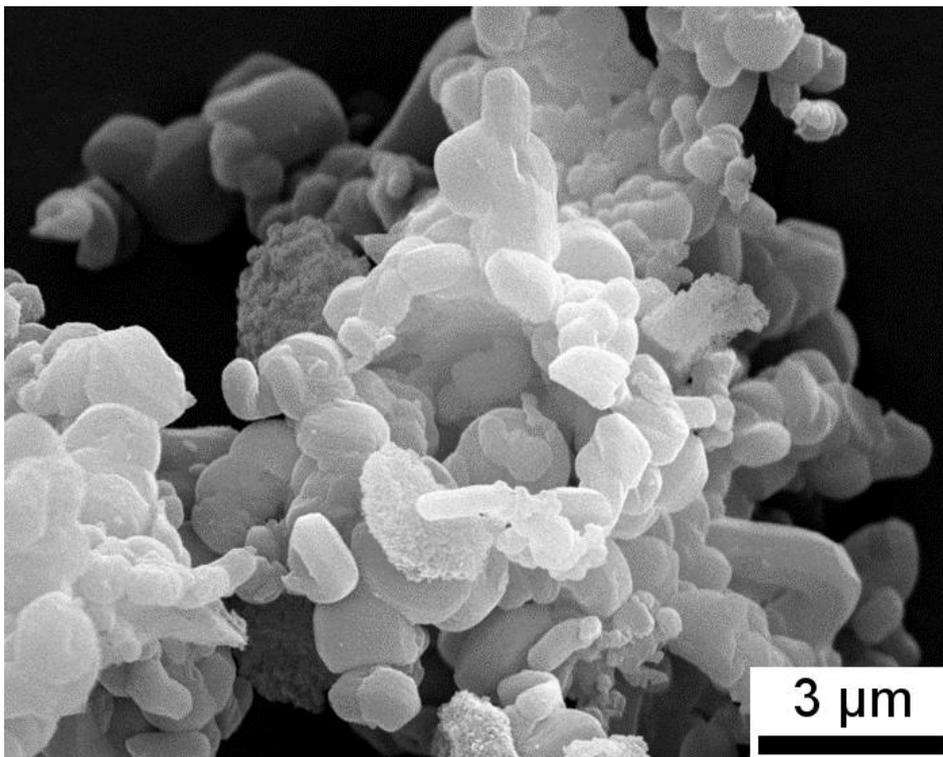


Abbildung 72 Zweite SEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten MCM-41

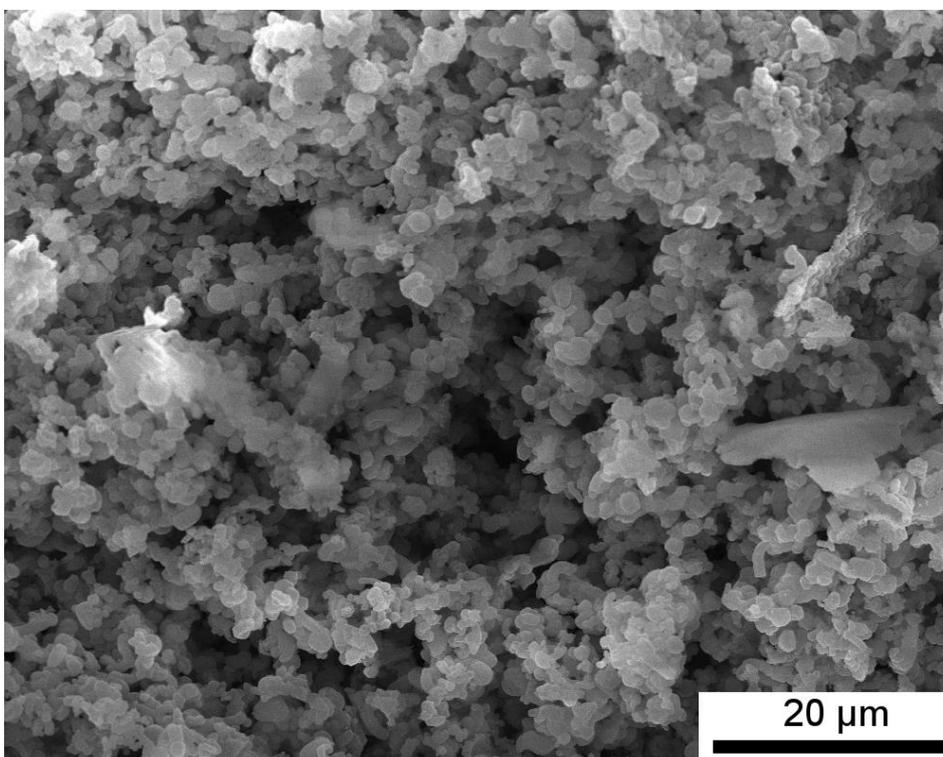


Abbildung 73 Dritte SEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten MCM-41

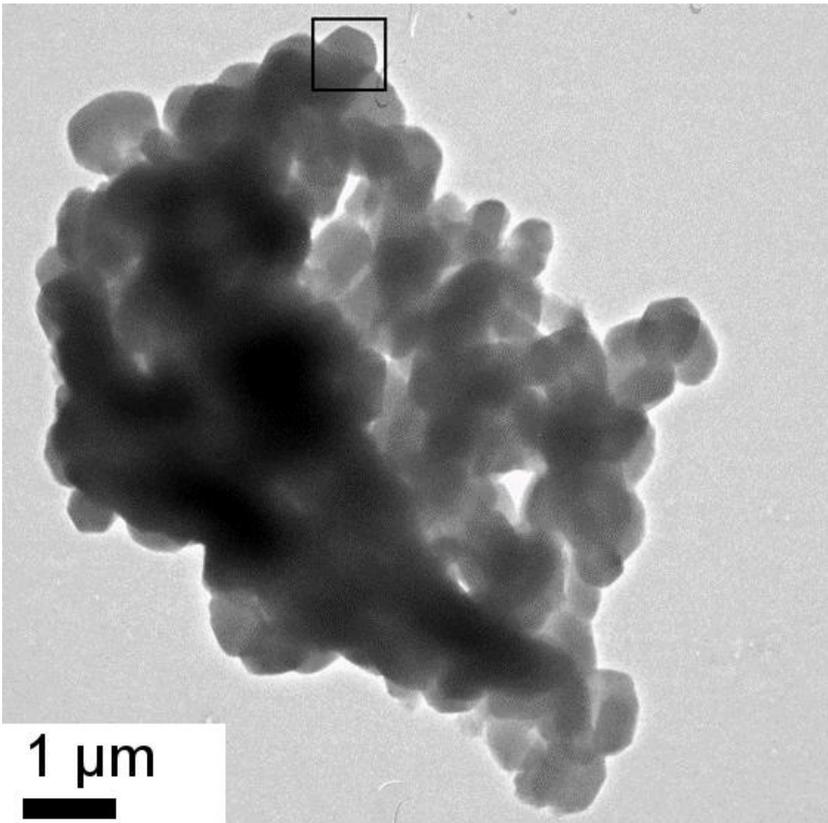


Abbildung 74 Zweite TEM eines unter Zugabe von Hefe hergestellten calcinierten SBA-15, schwarzer Kasten eingefügt

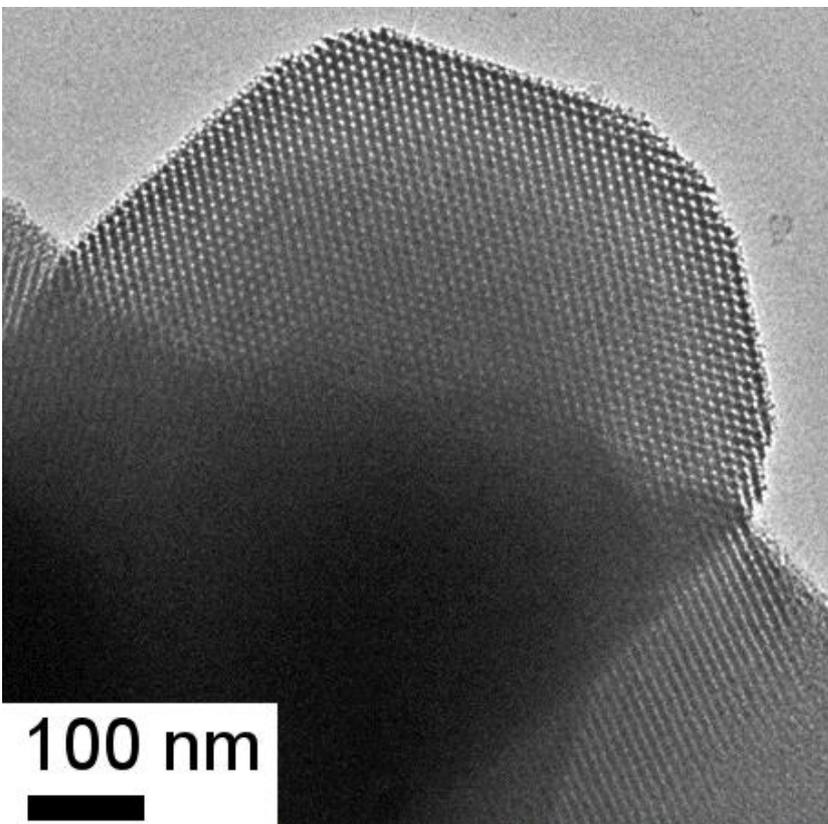


Abbildung 75 Vergrößerung des Bereichs im schwarzen Kasten aus der vorangegangenen Abbildung

## XRD der untersuchten Materialien

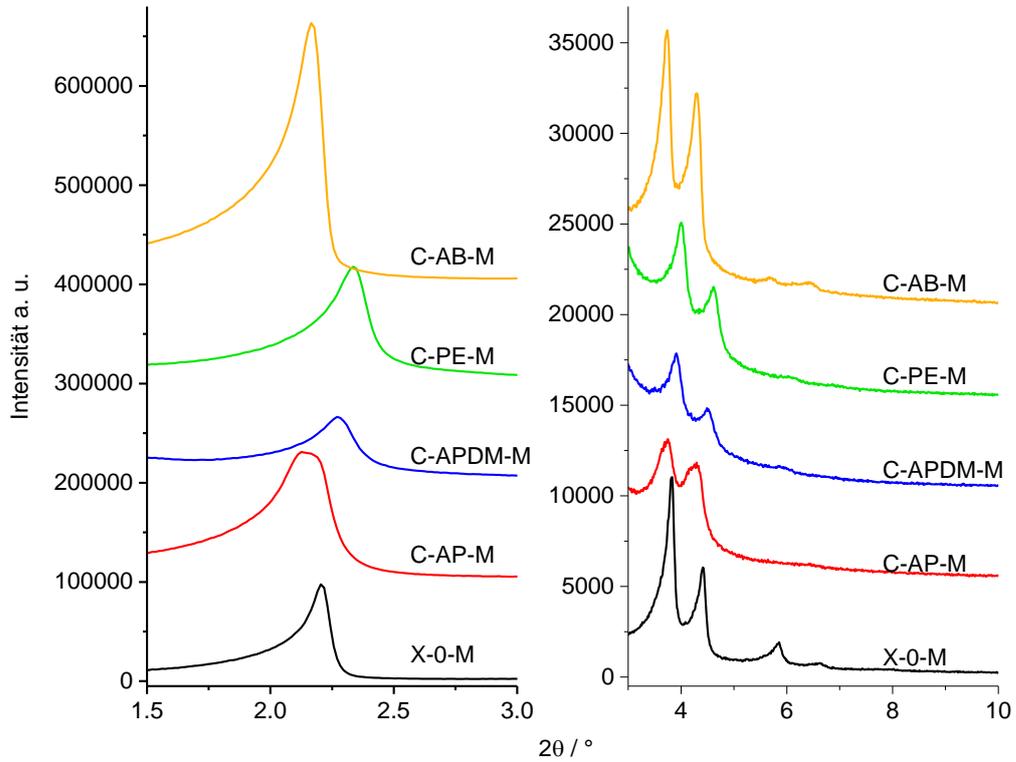


Abbildung 76 XRD von calciniertem und co-kondensierten MCM-41, Diffraktogramme vertikal versetzt

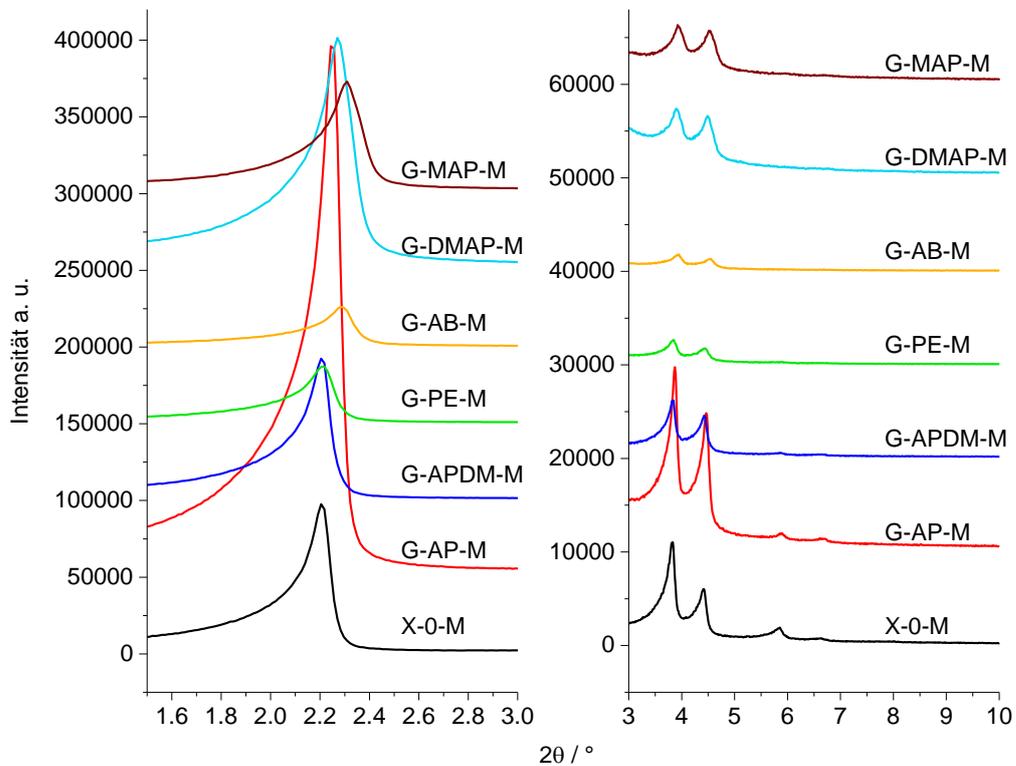


Abbildung 77 XRD von calciniertem und graftedem MCM-41, Diffraktogramme vertikal versetzt

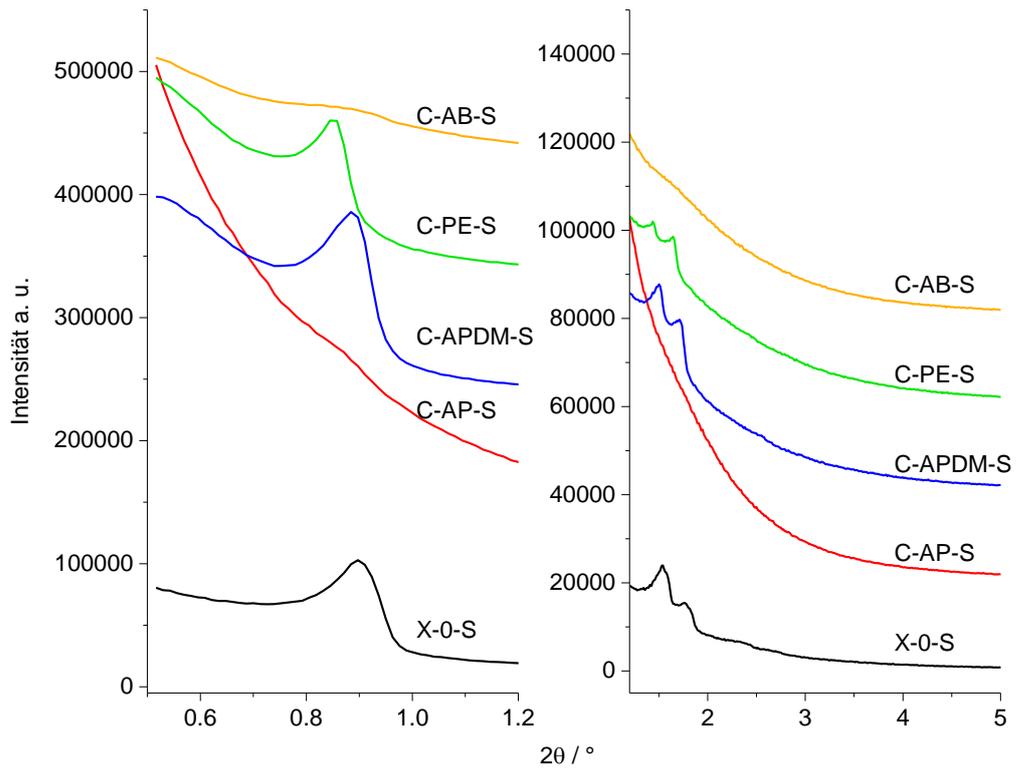


Abbildung 78 XRD von calciniertem und co-kondensierten SBA-15, Diffraktogramme vertikal versetzt

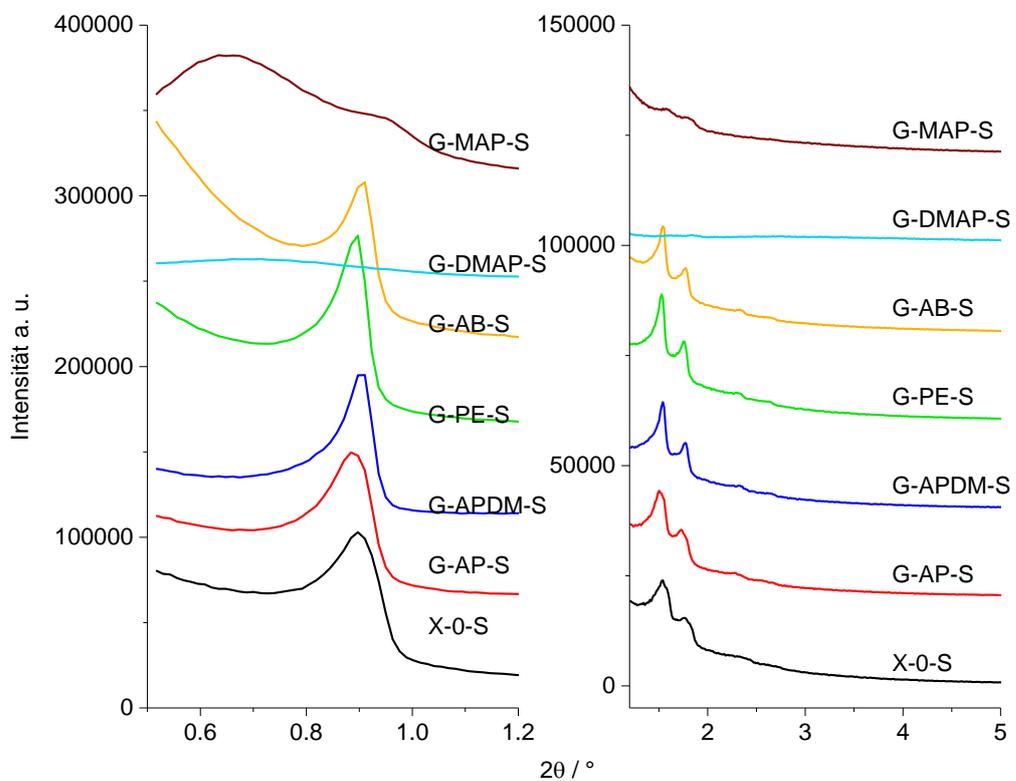


Abbildung 79 XRD von calciniertem und ge-grafteten SBA-15, Diffraktogramme vertikal versetzt

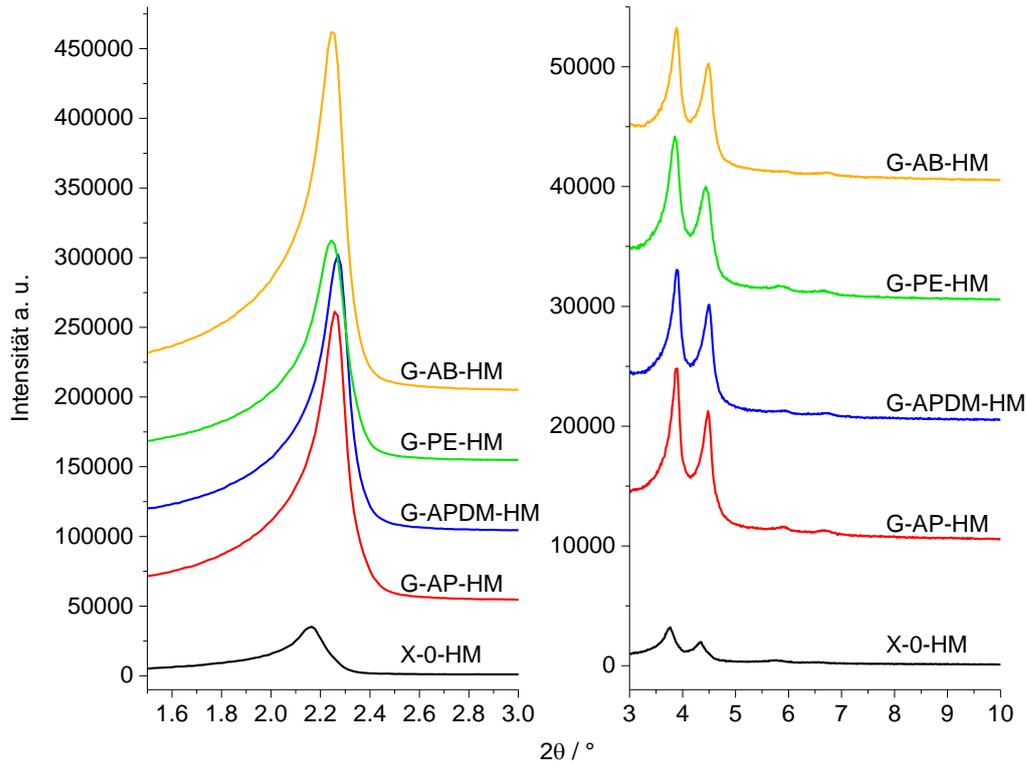


Abbildung 80 XRD von calciniertem und geграфteten makro-mesoporösen MCM-41, Diffraktogramme vertikal versetzt

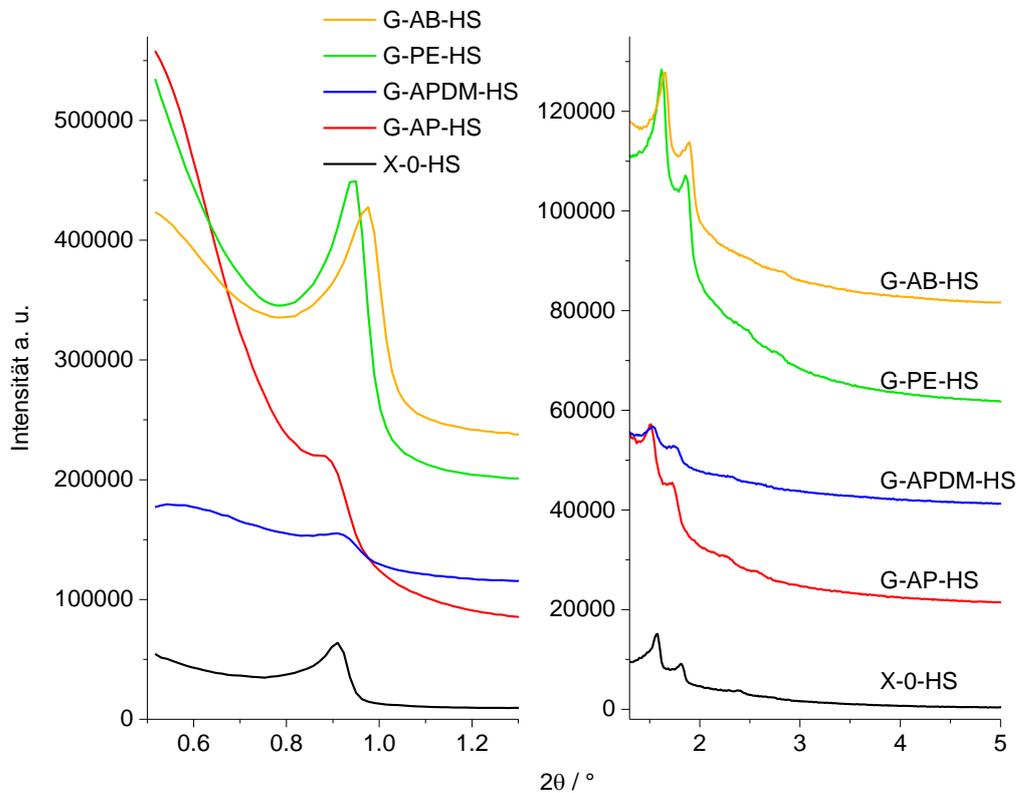


Abbildung 81 XRD von calciniertem und geграфteten makro-mesoporösen SBA-15, Diffraktogramme vertikal versetzt

### Stickstoffadsorptionsisothermen der untersuchten Materialien

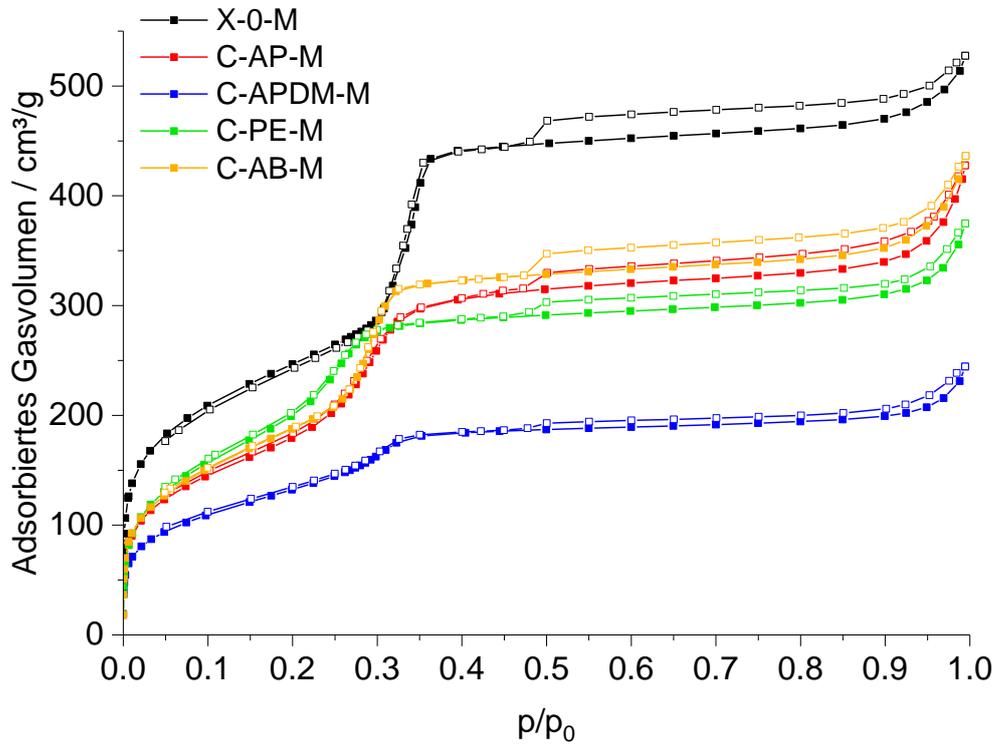


Abbildung 82  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von calciniertem und co-kondensierten MCM-41

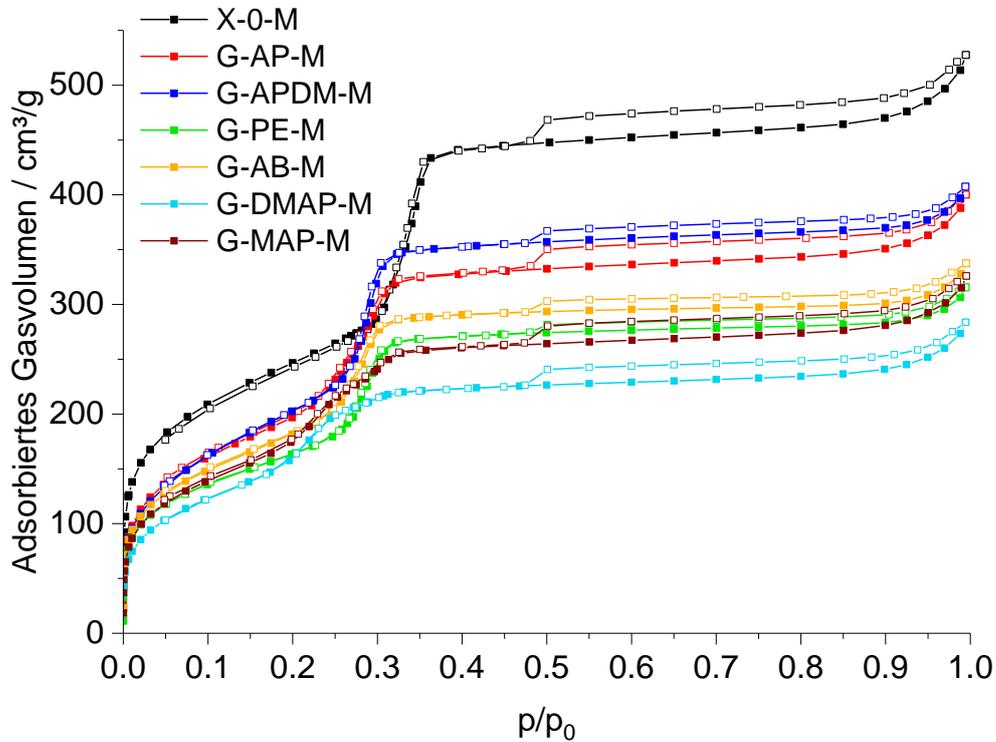


Abbildung 83  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von calciniertem und ge-grafteten MCM-41

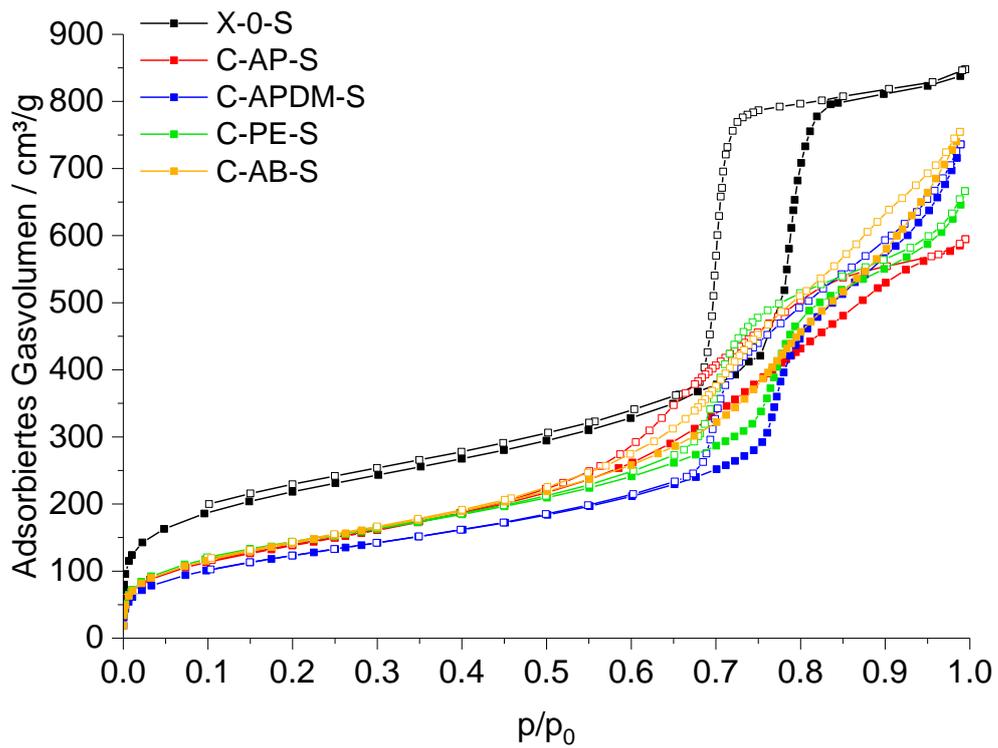


Abbildung 84 N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von calciniertem und co-kondensierten SBA-15

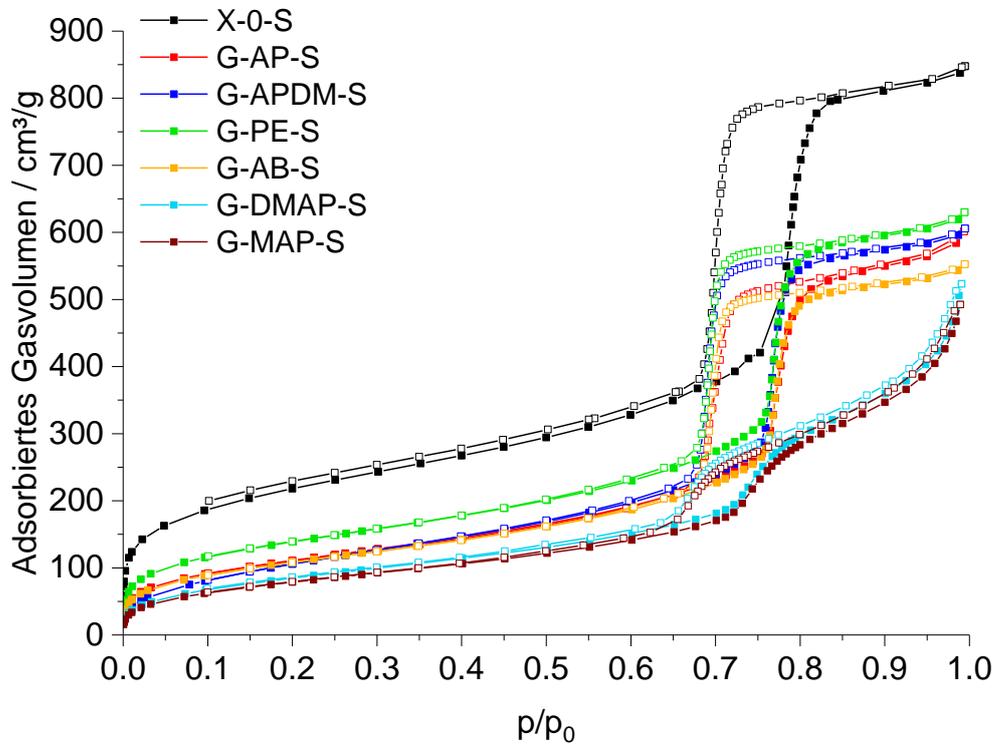


Abbildung 85 N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von calciniertem und graftedem SBA-15

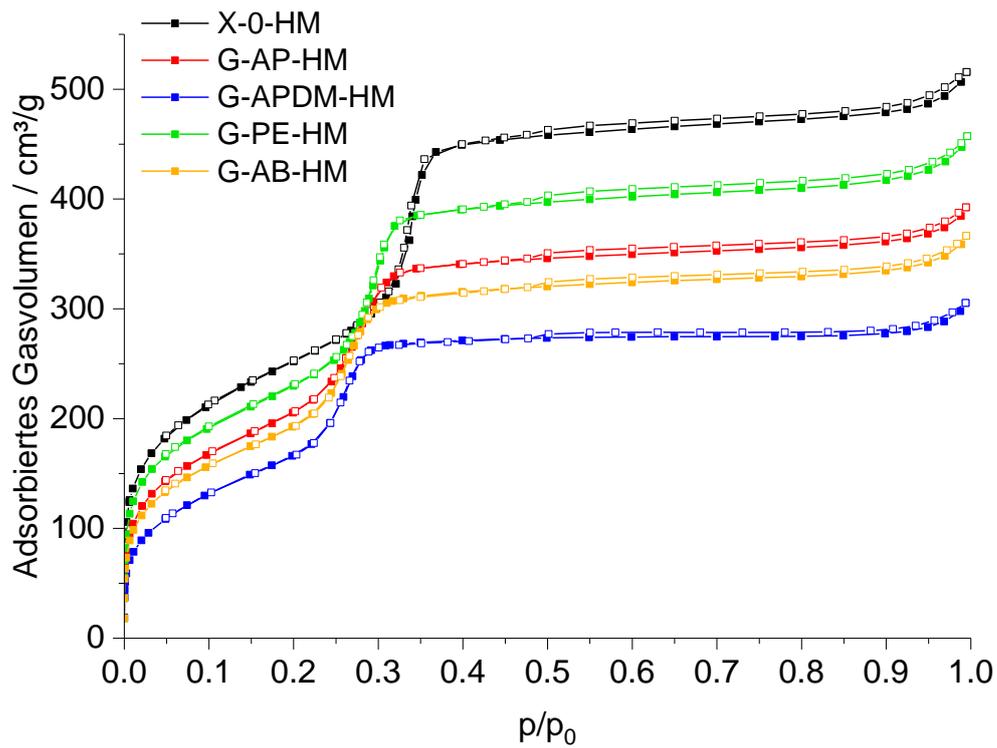


Abbildung 86 N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von calciniertem und grafted makroporösen MCM-41

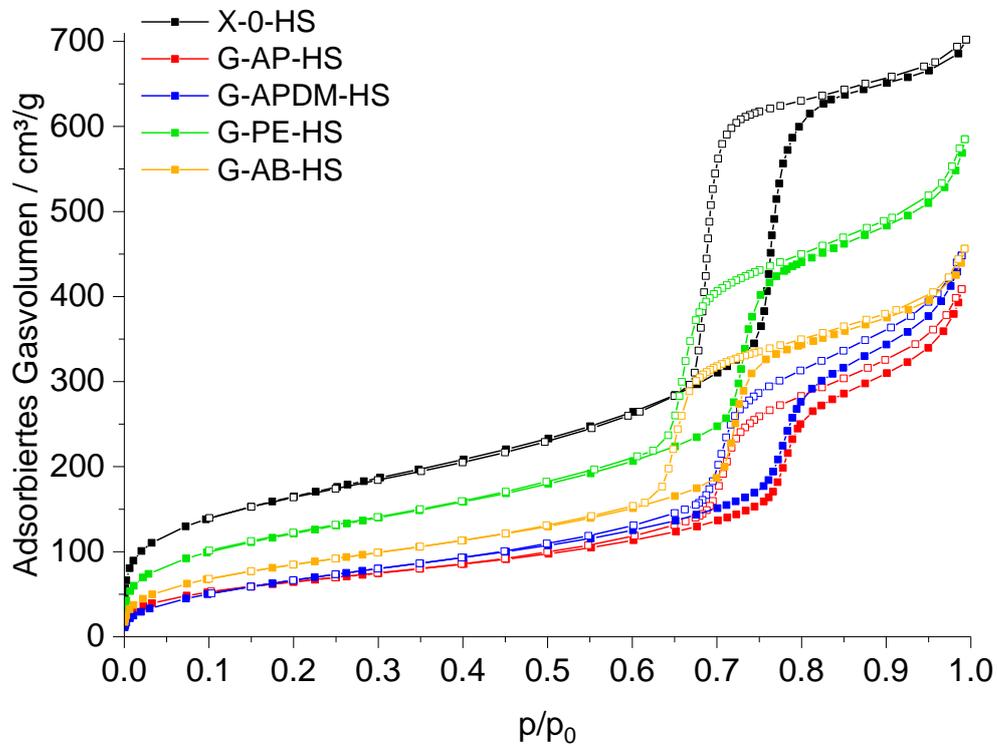


Abbildung 87 N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von calciniertem und grafted makroporösen SBA-15

## XPS der untersuchten Materialien

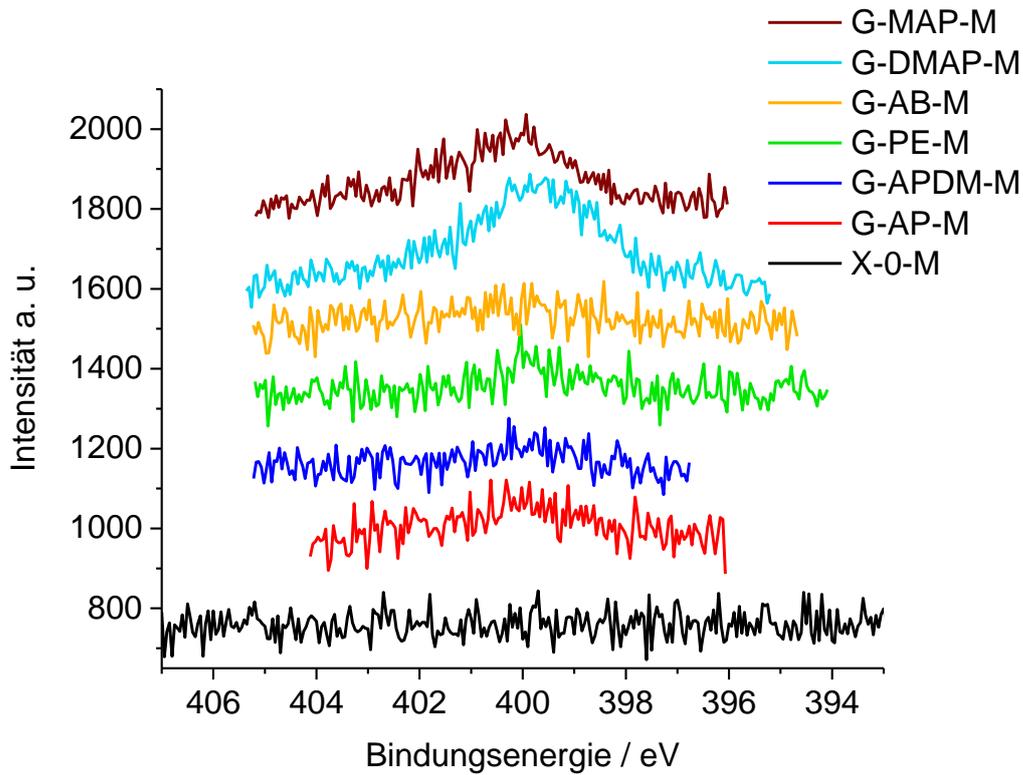


Abbildung 88 N 1s Bereich der XPS ausgewählter Proben mit MCM-41-Struktur

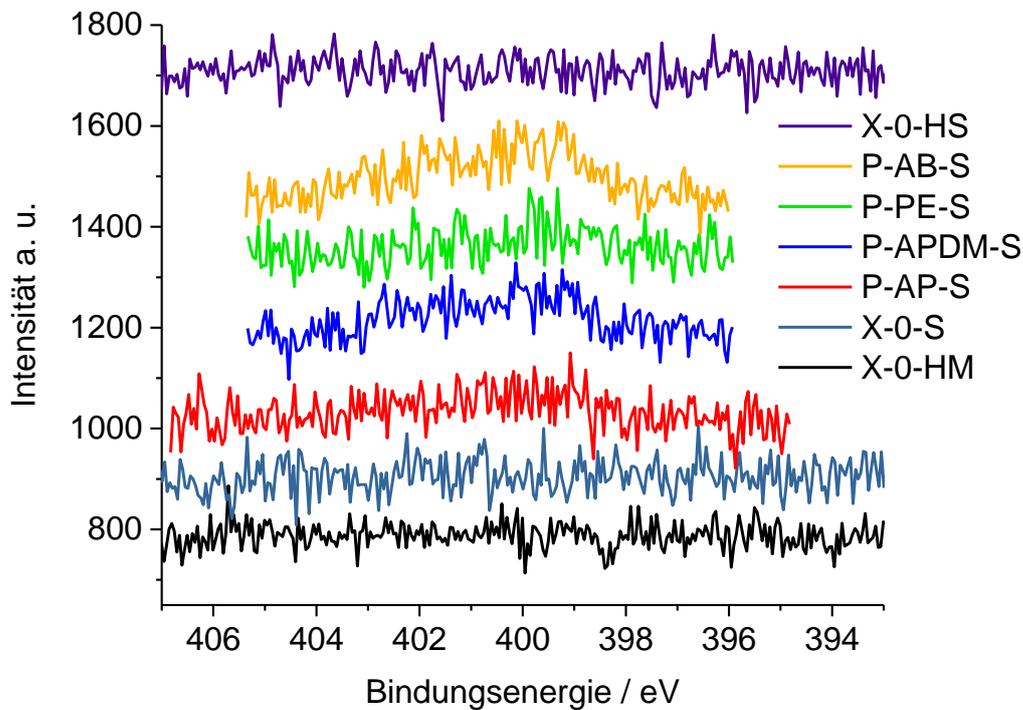


Abbildung 89 N 1s Bereich der XPS ausgewählter Proben mit SBA-15-Struktur

Tabelle 18 Anteilige Silicaspezies, die aus der Dekonvolution des Si 2p Bereichs im XPS gewonnen wurden

Name	% SiO <sub>2</sub>	%Si-C	%SiOH
X-0-M	77.09	-	22.9
G-AP-M	60.84	3.23	35.9
G-APDM-M	83.85	1.52	14.6
G-PE-M	57.79	4.55	37.7
G-AB-M	54.82	1.63	43.6
G-DMAP-M	58.67	2.79	38.5
G-MAP-M	77.34	3.22	19.4
X-0-S	66.17	-	33.8
G-AP-S	55.75	1.06	43.2
G-APDM-S	62.58	1.93	35.5
G-PE-S	59.66	1.17	39.2
G-AB-S	72.78	2.01	25.2
X-0-HM	74.41	-	25.6
G-AP-HM	60.19	5.34	34.5
X-0-HS	67.91	-	32.1

### TGA der untersuchten Materialien

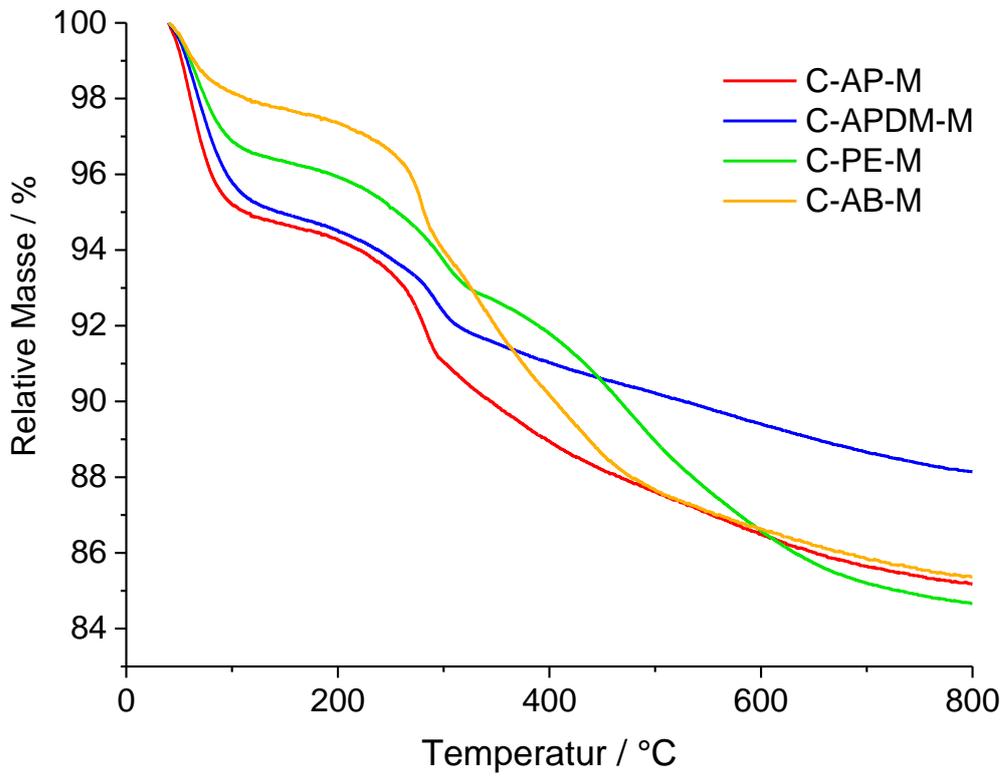


Abbildung 90 TGA co-kondensierter MCM-41

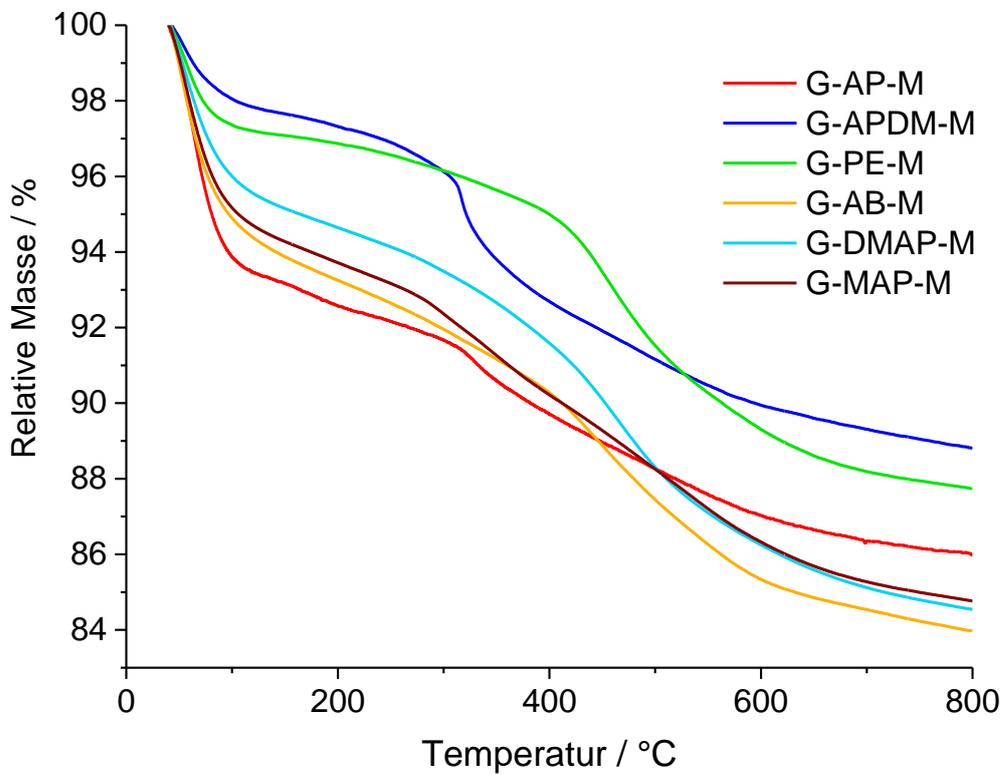


Abbildung 91 TGA ge-grafteter MCM-41

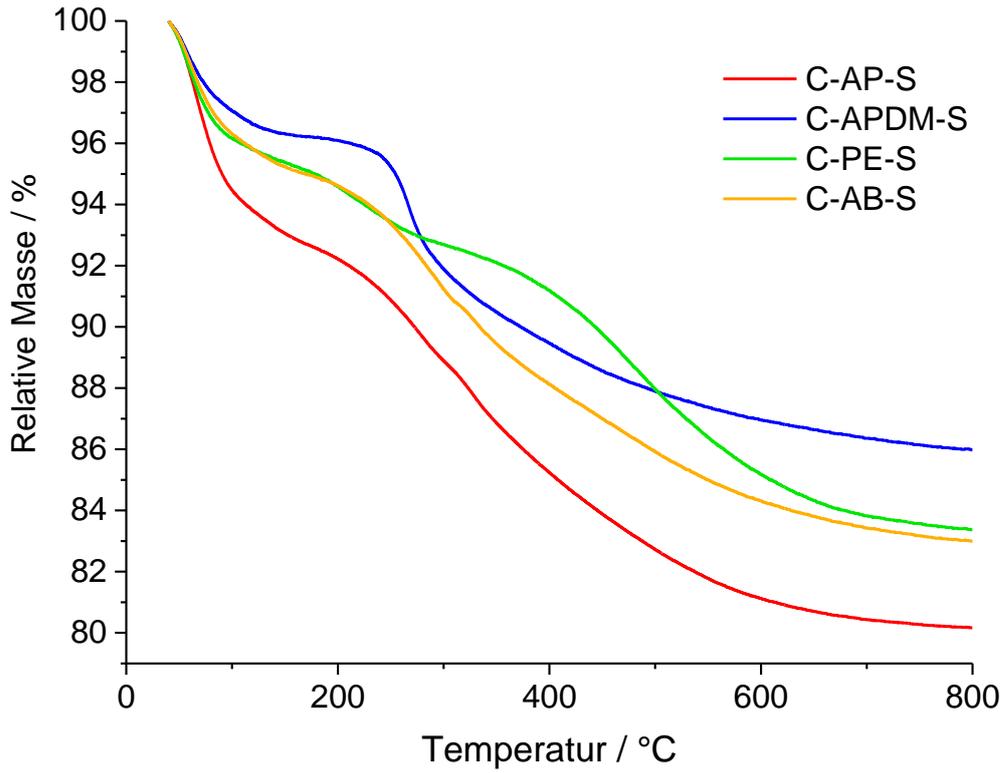


Abbildung 92 TGA co-kondensierter SBA-15

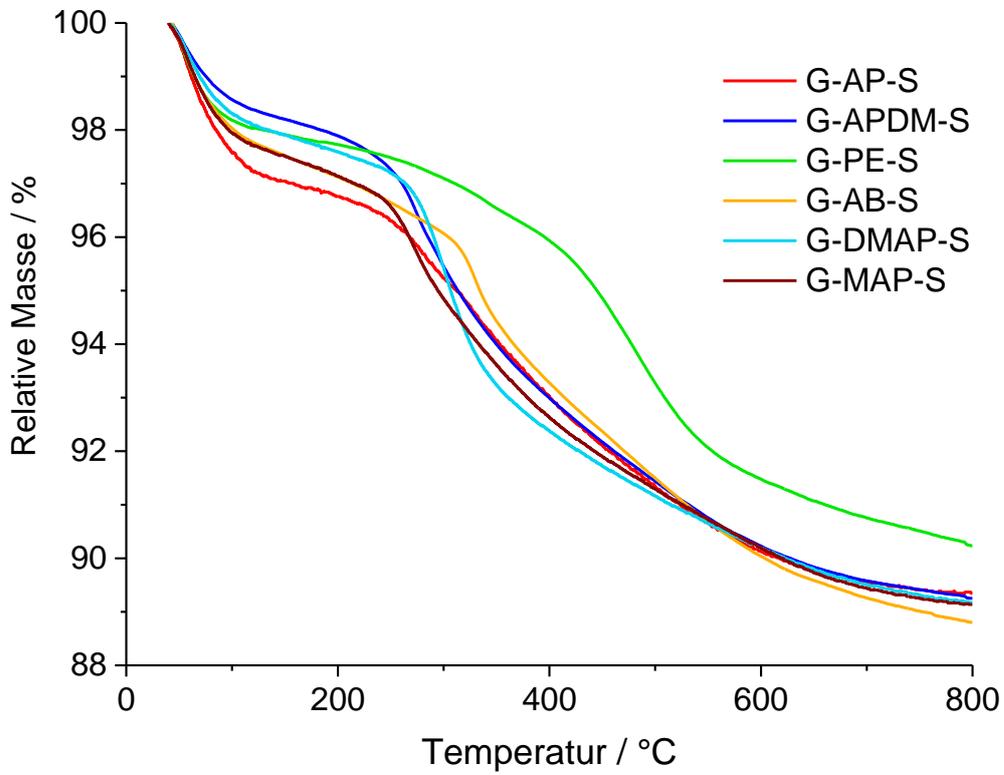


Abbildung 93 TGA ge-grafteter SBA-15

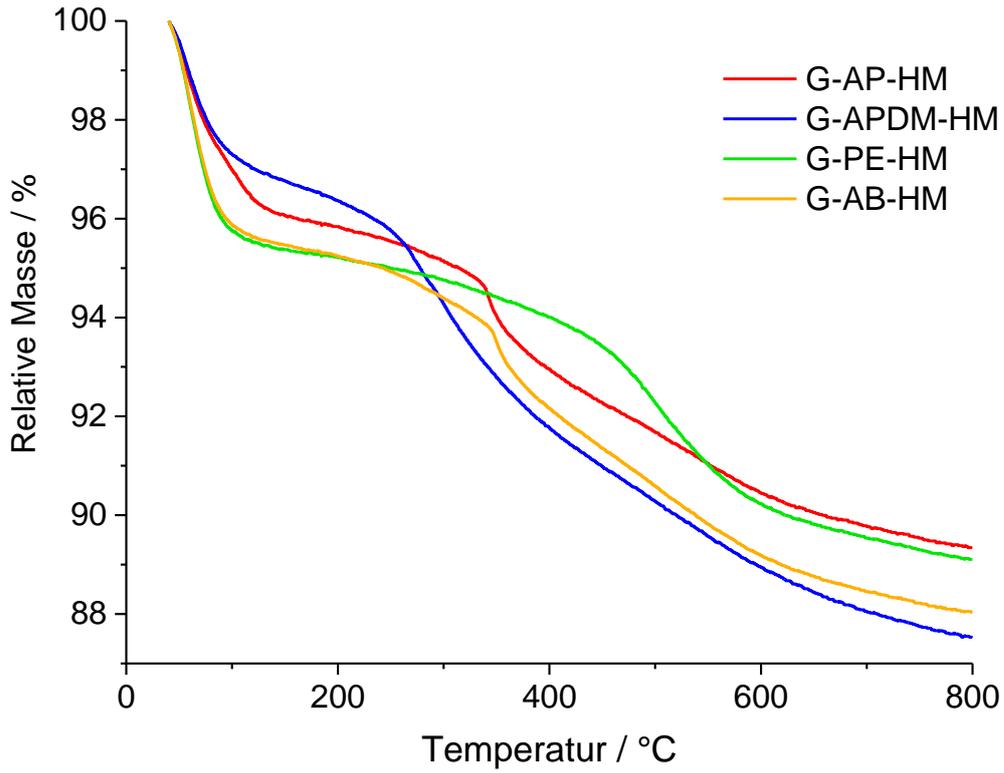


Abbildung 94 TGA gegrifteter makro-mesoporöser MCM-41

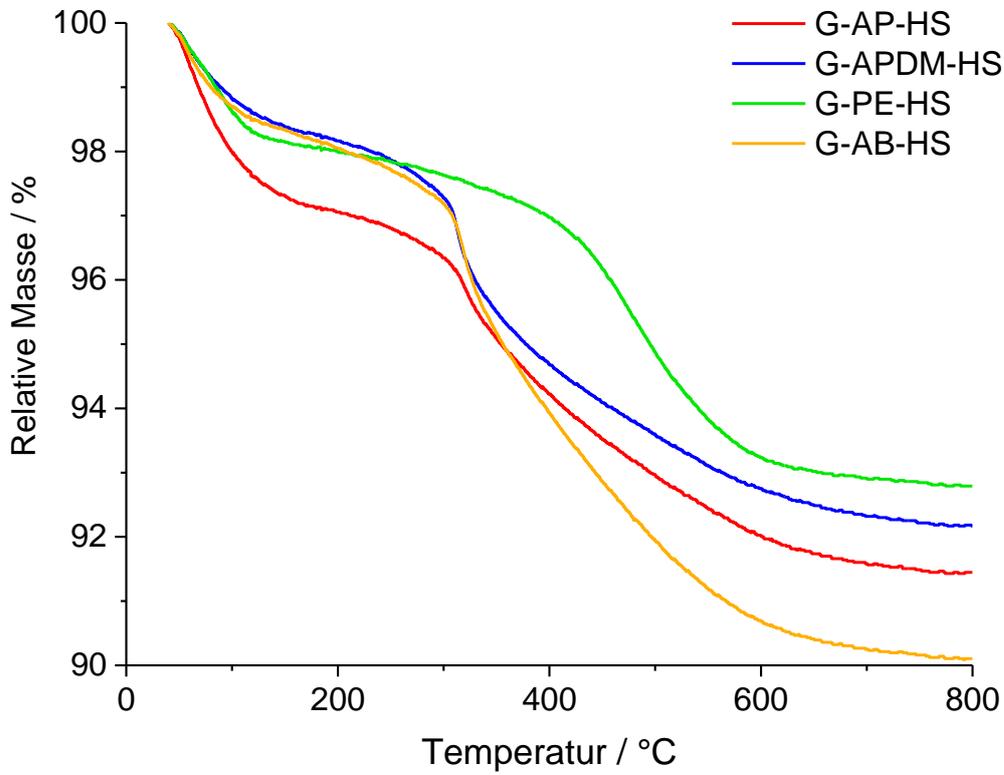


Abbildung 95 TGA gegrifteter makro-mesoporöser SBA-15

## NMR-Spektren der untersuchten Materialien

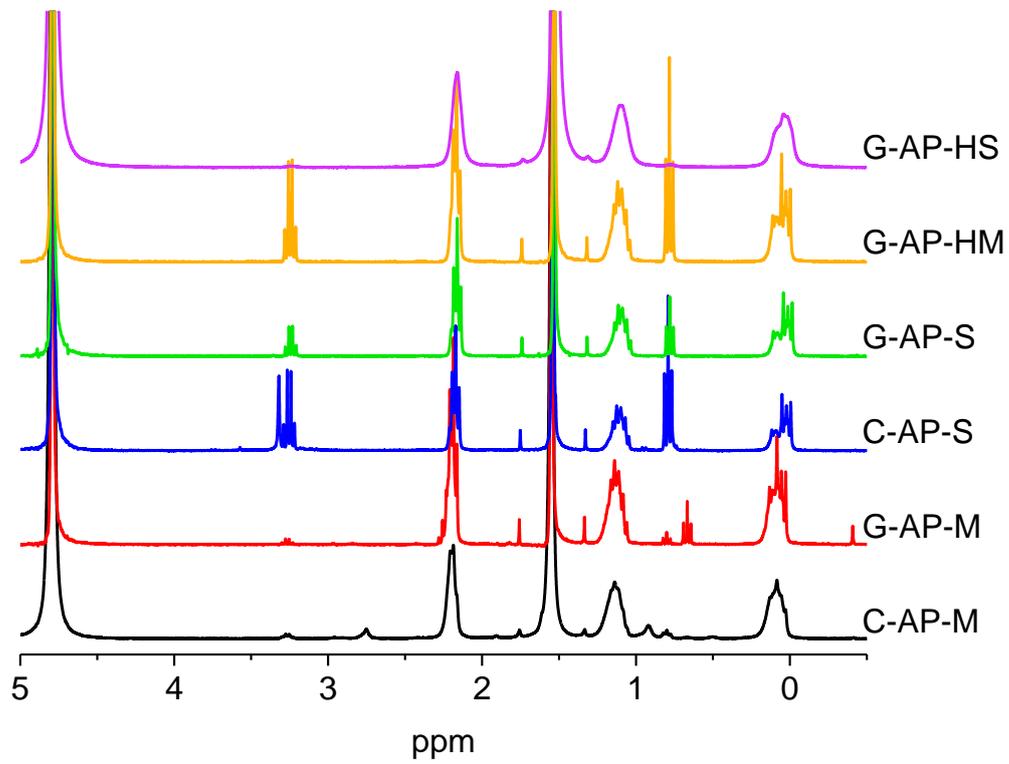


Abbildung 96 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektren der AP-modifizierten Proben, je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O

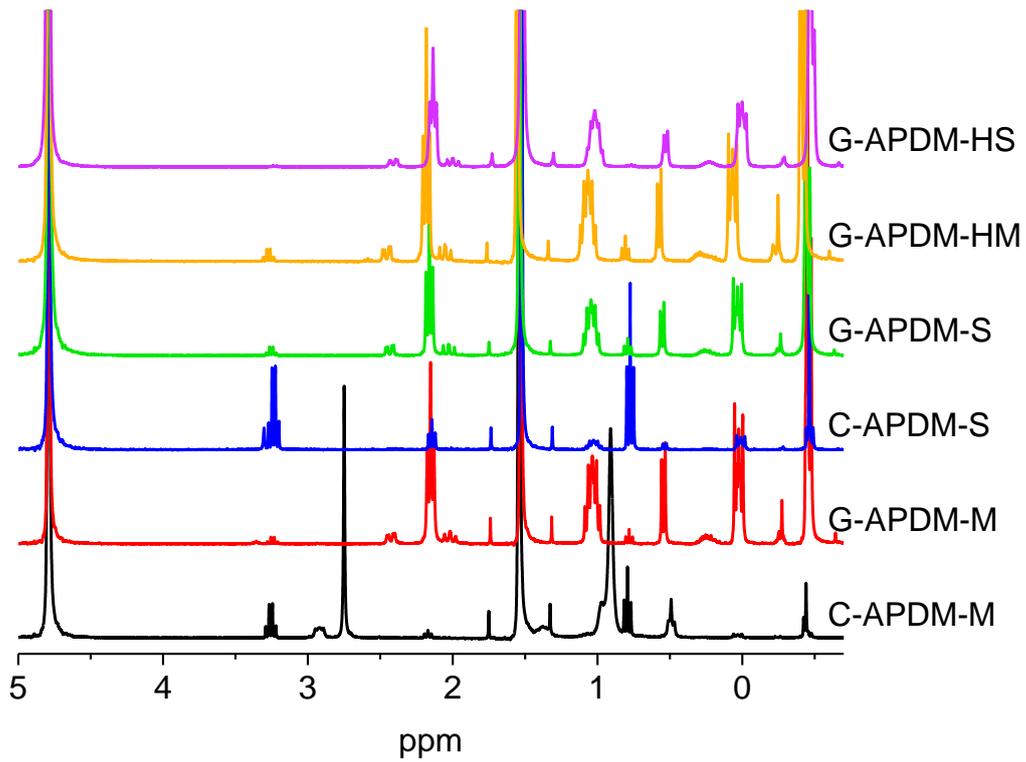


Abbildung 97  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektren der APDM-modifizierten Proben, je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$

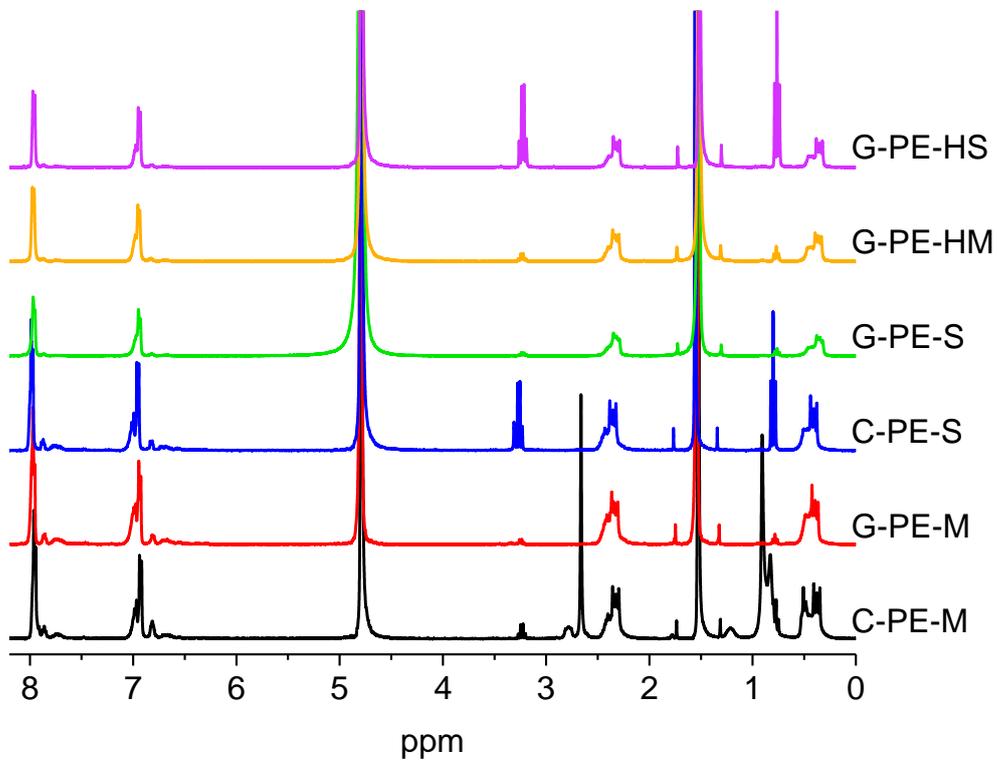


Abbildung 98  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektren der PE-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$

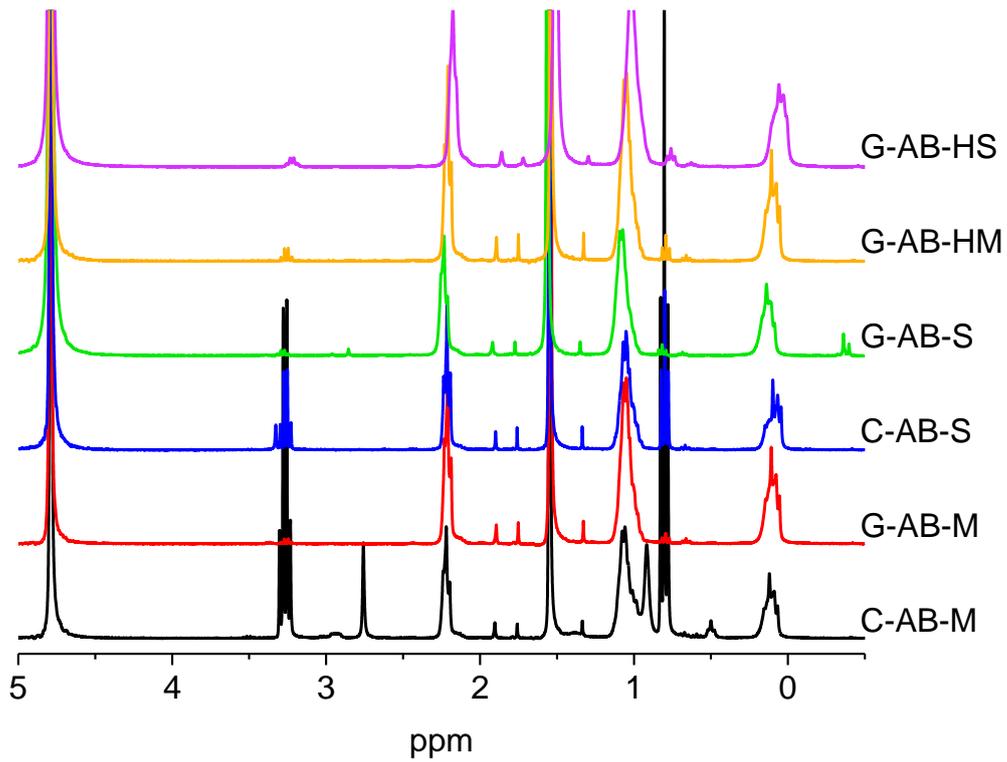


Abbildung 99  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektren der AB-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$

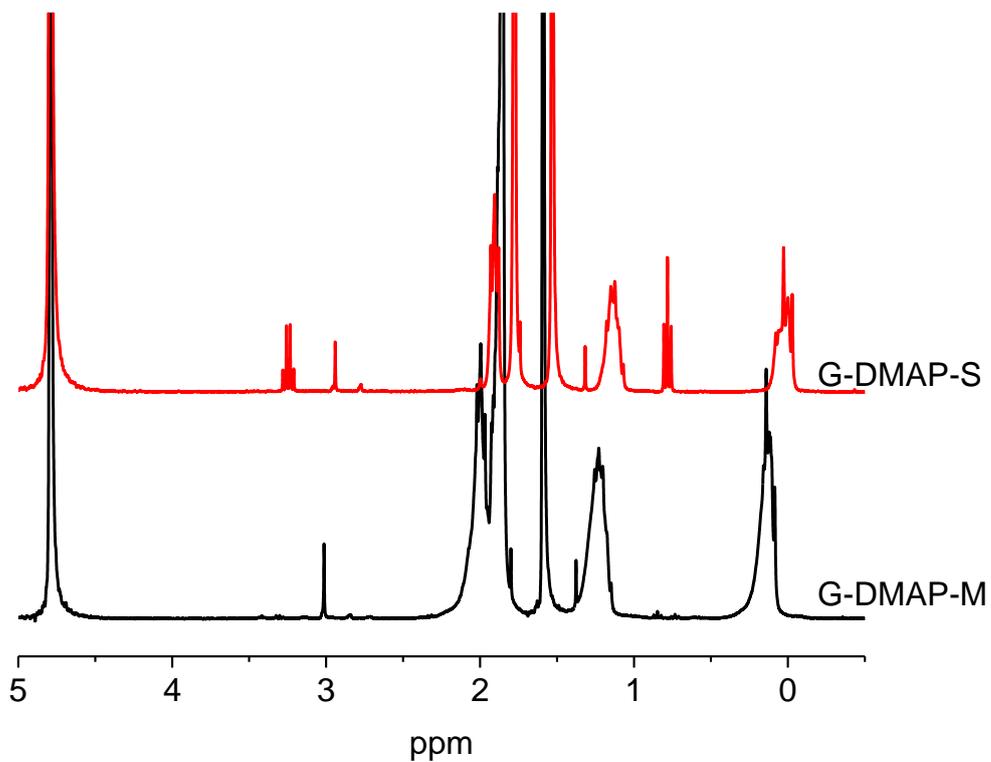


Abbildung 100  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektren der DMAP-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu\text{L}$  10 wt% NaOAc/ $\text{D}_2\text{O}$

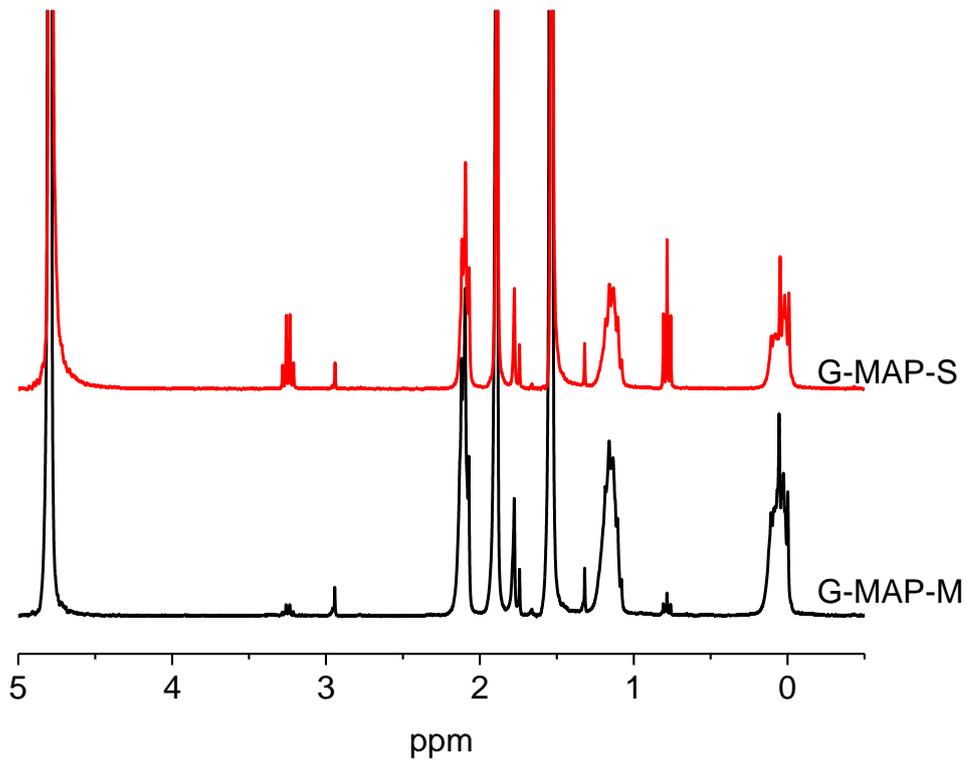


Abbildung 101 <sup>1</sup>H-flüssig-NMR-Spektren der MAP-modifizierten Proben, Probe je in Lösung von 0.2 mmol NaOAc in 600  $\mu$ L 10 wt% NaOAc/D<sub>2</sub>O

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Teile dieser Arbeit sind entsprechend folgender Publikationsliste bereits veröffentlicht worden. Weder Teile noch die Gesamtheit dieser Dissertation liegen oder lagen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung vor. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie in den Grundsätzen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt, befolgt habe. Im Zusammenhang mit dieser Promotion habe ich keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste in Anspruch genommen.

Datum, Ort

(Andreas Thomé)

## Publikationsliste

Folgende Publikationen sind aus dieser Promotion hervorgegangen:

### Publikationen

A. G. Thomé, C. Harms, F. Roessner, Synthesis of Macro-Mesoporous MCM-41 and Its Use in Methylene Blue Adsorption, *Chemie Ingenieur Technik*, **2017**, 89(7), 944–948.

T. N. Nefedova, A. G. Thomé, F. Schroeter, V. F. Selemenev, F. Roessner, Influence of silica structure on its dehydration, *Sorption and chromatographic processes*, **2017**, 17(5), 741–749.

A. G. Thomé, F. Schroeter, P. Bottke, J. Wittayakun, F. Roessner, Facile Determination of the Degree of Modification of Ordered Mesoporous Silica by Liquid State NMR, (eingereicht 20.04.2018).

### Patente

DE102017209970, Synthese von makro-mesoporösen Gerüststrukturen, DPMA (angemeldet 13.04.2017).

DE102017010575, Methode zur Charakterisierung von Silicamaterialien und Organo-Silicakompositmaterialien, DPMA (angemeldet 15.11.2017).

## **Darstellung des wissenschaftlichen Werdegangs**

Andreas Georg Thomé

geboren am 1. September 1990 in Berlin, Deutschland

ledig, deutsch

### **Bildung**

Nov. 2014 – Mär. 2018

#### **Promotion im Fach Chemie**

Technische Chemie 2, Universität Oldenburg  
*Synthese und Modifizierung mesoporöser und makroporöser Materialien*

Okt. 2012 – Dez. 2014

#### **Master of Science in Chemie**

Technische Chemie 2, Universität Oldenburg  
*Entwicklung eines Methanisierungskatalysators und dessen Anwendung in der inversen temperaturprogrammierten Reduktion*

Notendurchschnitt 1.07 (mit Auszeichnung)

Apr. 2010 – Okt. 2012

#### **Bachelor of Science in Chemie**

Technische Chemie 2, Universität Oldenburg  
*Dehydratisierung von 2,3-Butandiol in der Gasphase*  
Notendurchschnitt 2.41 (gut)

### **Beschäftigung**

Dez. 2014 – Mär. 2018

#### **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**

Technische Chemie 2, Universität Oldenburg

Okt. 2012 – Jan. 2013

#### **Studentische Hilfskraft**

Technische Chemie 2, Universität Oldenburg