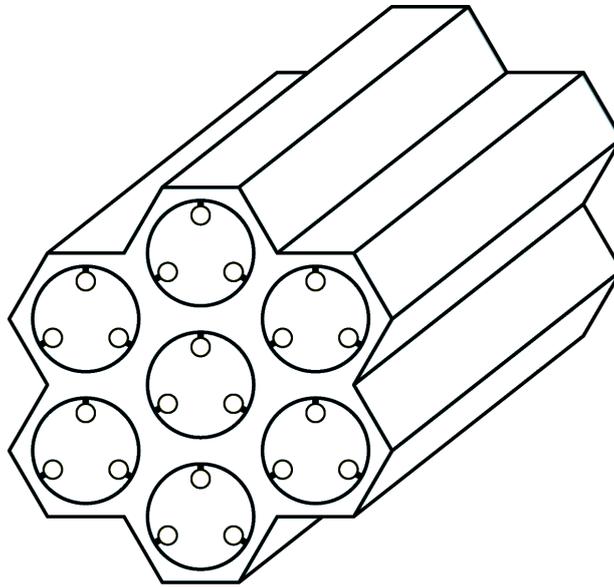


DISSERTATION

Synthese und Funktionalisierung mesoporöser Silicamaterialien mit photoschaltbaren Azobenzolderivaten



Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Verfasst von
Lydia Gräfenstein
Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 08.04.2015

Zum Druck genehmigt: 08.04.2015

Gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

-meiner Familie-

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden poröses Silicium, poröses Siliciumdioxid, SBA-15 und ein Ethenverbrückter PMO (Periodisch Mesoporöses Organosilica) mit insgesamt vier verschiedenen Azobenzolderivaten funktionalisiert. Die am häufigsten angewendete Synthesemethode war die Anbringung des jeweiligen Azobenzolderivats in drei Stufen. Dazu wurde das Material im ersten Schritt mit 3-Brompropyltrichlorosilan oder 11-Bromundecyltrichlorosilan umgesetzt. Das endständige Bromid der ankondensierten Moleküle wurde im zweiten Schritt durch Azid substituiert. Der letzte Schritt und damit die Funktionalisierung mit dem gewünschten Azobenzolderivat, wurde mittels 1,3-Huisgen Cycloaddition erreicht. Die Charakterisierung der synthetisierten Materialien erfolgte hauptsächlich mit Hilfe der IR-Spektroskopie und Stickstoffsorptionsmessungen. Weiterhin war es mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie möglich die Bindungsverhältnisse der eingebrachten organischen Spezies zum Trägermaterial zu untersuchen. Das Schaltverhalten der eingebrachten Azobenzolderivate wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen. Das vorrangige Ziel dieser Arbeit war eine zwischen hydrophob und hydrophil schaltbare Oberfläche im inneren der Poren der vier Materialien zu generieren. Dies konnte erfolgreich für SBA-15 und den PMO erreicht werden. Zum Nachweis dieses Effekts wurden Releaseexperimente mit Toluol und THF durchgeführt. Diese wurden UV/Vis-spektroskopisch verfolgt.

Abstract

In this work porous silicon, porous silicon dioxide, SBA-15 and an ethylene bridged PMO were functionalized with four different azobenzene derivatives. The most commonly used synthesis method was the anchoring of the actual azobenzene molecule in three steps. For this the material was implemented in the first step with 3-bromopropyltrichlorosilane or 11-bromoundecyltrichlorosilane. The terminal bromide of the anchored molecules was substituted with azide in the second step. The last step and with it the functionalization with the favored azobenzene was realized by 1,3-dipolar cycloaddition. The characterization of the synthesized materials was mainly followed by IR-spectroscopy and nitrogen sorption measurements. Furthermore it was possible to investigate the bonding situation of the organic molecules at the surface of the substrate with solid state NMR-spectroscopy. The switching behavior of the azobenzene molecules was followed by UV/Vis-measurements. The prior aim of the work, was it to generate a between hydrophobic and hydrophilic

switchable surface at the inside of the pores of the four materials. This was possible for SBA-15 and PMO. For evidence of this effect release experiments with toluene and THF were investigated and followed by UV/Vis-spectroscopy.

Danksagungen

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Bensch für das Vertrauen, die Freiheit und die Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit danken.

Prof. Dr. Stock danke ich für die Übernahme des 2. Gutachtens.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Leo van Wüllen (Universität Augsburg) und seinen Mitarbeitern, insbesondere Dr. Thomas Echelmeyer und Dr. Sabari Venkatachalam, für die Messung zahlreicher Festkörper-NMR-Spektren.

Meinen Kooperationspartnern PD Dr. Rustem Valiullin, Dr. Alexander Shakhov, Prof. em. Dr. Jörg Kärger und Alexander Lauerer (Universität Leipzig), danke ich für die Bereitstellung der porösen Siliciumplatten und für die Messung der PFG-NMR-Spektren.

Prof. Dr. Dirk Enke und seinem Mitarbeiter Andrei Barascu (Universität Leipzig) danke ich für die Bereitstellung der porösen Glasplatten.

Dr. Michelle Holz und Dr. Marscha Ried danke ich für die Bereitstellung diverser Azobenzolmoleküle sowie etlicher Synthesevorschriften.

Der NMR-Abteilung der organischen Chemie danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die Messung zahlreicher NMR-Spektren.

Ein ganz großer Dank gilt der spektroskopischen Abteilung der anorganischen Chemie. Vielen Dank für die vielen IR-Spektren, Elementaranalysen, UV/Vis-Spektren, Magnetmessungen und NMR-Spektren.

Uschi Cornelissen möchte ich für die viele Zeit und die Unterstützung bei meinen UV/Vis-Messungen danken.

Danke auch an Henning und Maren für die Magnetmessungen, auch wenn sie in dieser Arbeit nicht gezeigt werden.

Dr. Antje Modrow, Dr. Christian Stoltenberg, Nele Reimer und Jana Timm danke ich für die Messung meiner Sorptionsisothermen.

Meinen F-Praktikanten Isabell Köhl, Jens Radde, Milan Köppen und Steve Waitschat sowie meinem Hiwi Thomas Weyrich danke ich für die praktische Unterstützung während meiner Arbeit.

Dr. Lars-Hendrik Schilling danke ich für die Graphiken, die er für mich angefertigt hat.

Ich danke Katrin Morig für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem gesamten AK-Bensch, insbesondere der „alten Riege“, danke ich für die schöne Zeit und die gemeinsamen Unternehmungen.

Dem neuen und alten Düfi-Büro gilt ein ganz besonderer Dank! Ohne euch wäre die Zeit nur halb so gut gewesen. Vielen Dank für die tolle Atmosphäre im Büro, die Hilfsbereitschaft bei fachlichen und privaten Problemen, die netten Mittagspausen, die vielen Freizeitaktivitäten und ganz besonders für die Leckereien, die beinahe täglich frisch im Büro standen.

Jana Timm danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen, die musikalische Atmosphäre im Labor, die tolle Zeit, die wir zusammen auf zahlreichen Tagungen verbracht haben, den Antrieb zum Sport, die vielen Freizeitaktivitäten und das stets offene Ohr.

Meinem Volleyball-Team Inter Molekular möchte ich ebenfalls für die schöne Zeit danken, auch wenn wir nie zusammen den Pokal geholt haben. Ich wünsche euch weiterhin gutes Gelingen.

Ich danke meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums und der Doktorarbeit. Ohne euch wäre das ganze nicht möglich gewesen.

Zu guter Letzt möchte ich meinem Freund Mark danken. Vielen Dank für deine Unterstützung in allen Lebenslagen und ganz besonders bei den Hochs und Tiefs während der Anfertigung dieser Arbeit. Danke auch an die Familie, die mir immer unterstützend zur Seite stand.

Abkürzungsverzeichnis

BET:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH:	Barrett-Joyner-Halenda
Brij 56:	Polyoxyethylen-(10)-hexadecylether
Brij 76:	Polyoxyethylen-(10)-stearylether
CTAB:	Cetyltrimethylammoniumbromid
CF3AZO:	1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen
CMC:	kritische Micellenkonzentration
COOHAZO:	4-((4-(Prop-2-in-1-yl)phenyl)diazenyl)benzoesäure
dest.:	destilliert
DMF:	Dimethylformamid
EA/CHNS:	Elementaranalyse
EDA:	Ethylendiamin
EDTA:	Ethylendiamintetraessigsäure
FK:	Festkörper
i. Vak.:	im Vakuum
IR:	Infrarot
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
KOCF3AZO:	Kalium-4-((4-(trifluoromethoxy)phenyl)diazenyl)phenolat
LC:	Liquid Crystal
MAS:	Magic Angle Spinning
MCM:	Mobile Composition of Mater
MOF:	Metal-Organic-Framework
MSM:	Mesoporöse Silicamaterialien
NIR:	nahes Infrarot
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance

OCF3AZO:	(4-Prop-2-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethoxy-phenyl)diazen
OTAC:	Octadecyltrimethylammoniumchlorid
PD:	Pulverdiffraktogramm
PFG:	Pulsed Field Gradient
PFGSE:	pulsed field gradient spin echo
PG:	poröses Glas
Pluronic123 oder P123:	(Poly(ethylenglycol)-blockpoly(propylen- glycol)-block-poly(ethylenglycol))
PMO:	Periodisch Mesoporöses Organosilica
SBA:	Santa Barbara
PS:	poröses Silicium
Raumtemp.:	Raumtemperatur
REM:	Rasterelektronenmikroskop
TEM:	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS:	Tetraethylorthosilicat
THF:	Tetrahydrofuran
TLCT:	True Liquid Crystal Templating
UV/Vis:	ultraviolett/visible
XRD:	Röntgenpulverdiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Theorie

1. Einleitung und Motivation	1
2. Poröse Materialien	5
2.1. Das Silicamaterial SBA-15	8
2.2. Funktionalisierung von mesoporösen Silicamaterialien durch organische Bausteine	10
2.2.1. Funktionalisierung durch Pfropfung/Grafting	11
2.2.2. Funktionalisierung durch Co-Kondensation	12
2.3. Periodisch Mesoporöse Organosilicas (PMOs)	14
2.3.1. Funktionalisierung von PMOs	16
3. Das Azobenzol	19
3.1. Allgemeines	19
3.2. Funktionalisierung von mesoporösen Materialien mit Azobenzolmolekülen	23

II. Experimenteller Teil

4. Untersuchungsmethoden und Chemikalien	29
---	-----------

5. Funktionalisierung von porösem Silicium (PS)	33
5.1. Funktionalisierung von PS	35
5.1.1. Vorbehandlung mit Sauerstoff	39
5.1.2. Vorbehandlung mit Ozon	40
5.1.3. Vorbehandlung mit NaOH	40
5.2. Untersuchung des Schaltverhaltens von PS9 und PS12	43
5.2.1. Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR	44
6. Funktionalisierung von porösem Glas (PG)	49
7. Synthese und Funktionalisierung von SBA-15	57
7.1. Switchable Wettability in a Porous Bulk Material: Synthesis and Functionality of an Azobenzene Grafted Silica Material	57
7.2. Weiterführende Arbeiten zur Funktionalisierung von SBA-15	73
8. Synthese und Funktionalisierung von PMOs	79
8.1. Synthesis and Characterization of an Azobenzene Functionalized Ethene Bridged PMO	79
8.2. Weiterführende Arbeiten zur PMO-Funktionalisierung	85
8.2.1. Funktionalisierung über die Ethenbrücke	89
8.2.2. Funktionalisierung über Si-OH	104
9. Zusammenfassung und Ausblick	121
9.1. Poröses Silicium	121
9.2. Poröses Siliciumdioxid	122
9.3. SBA-15	124
9.4. Ethenverbrückter PMO	126
9.5. Allgemeiner Ausblick	127

III. Anhang

10. Poröses Silizium	131
10.1. Synthesen, 3 Stufen	131
10.1.1. Funktionalisierung mit 11-Bromundecyltrichlorosilan (1)	131

10.1.2. Funktionalisierung mit NaN_3 (2)	131
10.1.3. Funktionalisierung mit OCF_3AZO (3)	132
10.1.4. Funktionalisierung mit 4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilan (4)	132
10.1.5. Funktionalisierung mit KOCF_3AZO (5)	132
10.2. Charakterisierung	133
10.2.1. IR-Spektren	133
10.2.2. UV/Vis-Spektren	138
11. Poröses Glas	139
11.1. Synthesen	139
11.1.1. Synthese von PG1	139
11.1.2. Synthese von PG2	139
11.1.3. Synthese von PG3	140
11.1.4. Synthese von PG4	140
11.1.5. Synthese von PG5	140
11.1.6. Synthese von PG6	140
11.1.7. Synthese von PG7	141
11.2. Charakterisierung von PG1-PG3	141
11.2.1. Elementaranalysen	141
11.2.2. IR-Spektroskopie	142
11.2.3. Sorptionsmessungen	143
12. SBA-15	145
12.1. Synthesen, Azo-SBA2	145
12.1.1. SBA-15	145
12.1.2. Funktionalisierung mit 11-Bromundecyltrichlorosilan (Br-SBA2)	145
12.1.3. Funktionalisierung mit NaN_3 (Azid-SBA2)	146
12.1.4. Funktionalisierung mit 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)diazon (CF_3AZO) (Azo-SBA2)	146
12.2. Synthesen, Azo-SBA3	146
12.2.1. Funktionalisierung mit 4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilan (Cl-SBA)	146
12.2.2. Funktionalisierung mit Kalium-4-((4-(trifluoromethoxy)phenyl)diazon)phenolat (Azo-SBA3)	147
12.3. Charakterisierung, Azo-SBA2	148
12.3.1. Elementaranalysen	148

12.3.2. IR-Spektroskopie	148
12.3.3. Stickstoffsorptionsmessungen	149
12.3.4. FK-NMR-Spektroskopie	150
12.3.5. Pulverdiffraktometrie	151
12.3.6. UV/Vis-Spektroskopie	152
12.4. Charakterisierung, Azo-SBA3	153
12.4.1. Elementaranalysen	153
12.4.2. Stickstoffsorptionsmessungen	153
12.4.3. Pulverdiffraktometrie	154
12.4.4. UV/Vis-Spektroskopie	155
12.5. Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung der <i>cis</i> - Isomere von Azo-SBA, Azo-SBA2 und Azo-SBA3	163
13. Über Ethenbrücke funktionalisierter PMO	167
13.1. Synthesen	167
13.1.1. Synthese von ethenverbrücktem PMO	167
13.1.2. Bromierung der Ethenbrücke	167
13.1.3. Nucleophile Substitution durch NaN ₃	168
13.1.4. Funktionalisierung mit IBr	170
13.1.5. Funktionalisierung mit CF ₃ AZO	170
13.2. Analytik	172
13.2.1. IR-Spektroskopie	172
13.2.2. Stickstoffsorptionsmessungen	182
13.2.3. FK-MAS-NMR	187
13.2.4. Pulverdiffraktometrie	189
14. Über Si-OH funktionalisierter PMO	195
14.1. Synthesen	195
14.1.1. Funktionalisierung mit Organotrichlorsilanen	195
14.1.2. Funktionalisierung mit NaN ₃	196
14.1.3. Klick-Reaktion	197
14.2. Analytik	199
14.2.1. IR-Spektren	199
14.2.2. Pulverdiffraktometrie	202

Teil I.

Einleitung und Theorie

Einleitung und Motivation

Mesoporöse Silicamaterialien (MSM) zeichnen sich ganz besonders durch ihre hohe spezifische Oberfläche (bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), ihre Biokompatibilität, durch variierbare Porendurchmesser- und volumina, sowie durch ihre leichte Zugänglichkeit (einfache Synthese, Precursoren sind meist kommerziell erhältlich) aus. Besonders nach der Funktionalisierung durch organische Moleküle wird eine Vielzahl an potentiellen Anwendungsmöglichkeiten geboten. Sehr interessant sind hierbei Anwendungen im Bereich der Katalyse,^[1–11] als Molekülabsorber,^[12–19] als Template^[20,21] oder im Bereich des kontrollierten „Drug Release“.^[22–32] Der Release der in den Poren eingelagerten Moleküle kann hierbei z.B. durch äußere Einflüsse wie pH-Wertänderung,^[33–47] Temperatureinfluss,^[48–51] chemische Reaktionen, wie z.B. Redoxreaktionen^[52–59] oder Bestrahlung mit Licht^[60–64] einer bestimmten Wellenlänge beeinflusst bzw. hervorgerufen werden.

Einer der etabliertesten Wege, solch funktionale MSMs herzustellen, ist das postsynthetische Grafting oder die Co-Kondensation.^[65–67] Da in vielen Fällen eine Funktionalisierung in einem Schritt nicht ausreicht, um das gewünschte Molekül einzubringen, muss in vielen Fällen in mehreren Schritten gearbeitet werden. Eine elegante Methode zur Durchführung einer mehrstufigen Synthese stellt die Klick-Chemie dar.^[31,68–76]

Besonders interessante Kandidaten für die Herstellung funktionaler MSMs stellen Azobenzolmoleküle dar, da diese sich durch Licht bestimmter Wellenlänge reversibel zwischen *cis*- und *trans*-Isomer hin und her schalten lassen. Durch den Schaltvorgang lassen sich

Änderungen wie z.B. der Porengröße, des Dipolmoments oder der Benetzbarkeit auf molekularem Nanolevel beobachten.^[77–82] Erste Versuche Azobenzolmoleküle in MSMs einzubringen wurden von Ganschow et al.^[83] und Brinker et al.^[84] unternommen. In den darauffolgenden Jahren wurden viele weitere photoresponsive Systeme für verschiedene potentielle Anwendungsgebiete veröffentlicht.^[35,47,85–108]

Das Thema dieser Doktorarbeit entstand aus dem ursprünglich beim SFB677 eingereichten Projekt C4 „Schaltbare Moleküle in porösen Membranen“. Die Grundidee dieses Projektes war es, eine Membran herzustellen, die Moleküle bestimmter Größe zurückhält, andere jedoch durchlässt. Dieses Verhalten sollte mit Hilfe von photoschaltbaren Azobenzolmolekülen gesteuert werden. Durch die reversible Schaltung verändert sich unter anderem der Platzbedarf der Moleküle und somit auch der Porendurchmesser. Ein weiteres Ziel war die Ausnutzung der Polaritätsänderung der Azobenzolmoleküle durch den Schaltvorgang. So können Moleküle gleicher Größe, aber unterschiedlicher Polarität von einander getrennt werden. Um mit dem hier verwendeten SBA-15 einen Aufbau als Membran zu realisieren, sollte das Silicamaterial in die Poren einer Aluminiumoxidmembran (Alox) eingelagert werden. In Abbildung 1.1 ist ein exemplarischer Aufbau einer solchen Membran gezeigt.

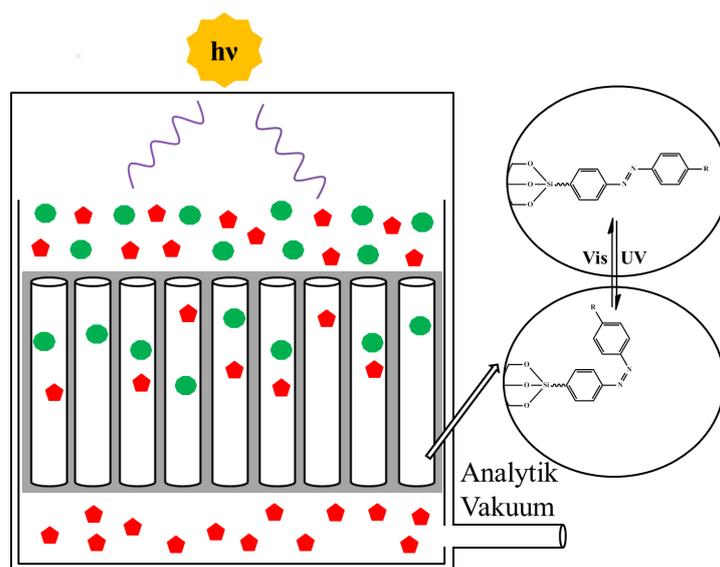


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Verwendung einer mit SBA-15 gefüllten porösen Aluminiumoxidmembran.

In ein eigens angefertigtes Probengefäß wird die Aluminiummembran eingesetzt und ein Molekülgemisch angeboten. Durch Schaltung der Azobenzolderivate sollen die eingesetz-

ten Moleküle von einander getrennt werden. Je nach Konfiguration der Azobenzolmoleküle (*cis/trans*) wird nur das passende Molekül durch die Membran geschleust. Die hindurch gelangten Moleküle hätten beispielsweise mittels Massenspektrometrie identifiziert werden können.

Das anfänglich so vielversprechende Projekt stellte sich schon nach kurzer Zeit als nicht realisierbar heraus, da die Poren des SBA-15, wie auch Arbeiten der Arbeitsgruppe um Bein zeigen,^[109] nicht parallel zu den Aluminiumoxidporen ausrichtbar waren. Daraus resultierend wurden in dieser Arbeit zwei weitere Ansätze, eine photoschaltbare Membran zu generieren, getestet. Der erste Ansatz bestand darin poröses Silicium (PS) mit Azobenzolderivaten zu funktionalisieren und dieses, wie in Abschnitt 5 beschrieben, als Membran zu nutzen. Eine weitere Idee war, poröse Gläser zu funktionalisieren und diese in eine Chromatographiesäule als Fritte einzubringen (siehe Abschnitt 6). Parallel dazu wurde von der Entwicklung einer Membran abgesehen und der Fokus auf die Herstellung eines zwischen hydrophob und hydrophil schaltbaren funktionalisierten SBA-15-Materials gelegt (siehe Abschnitt 7). Darüber hinaus wurde ein weiteres System mit inerteren Porenwänden und einer geringeren Anzahl an Hydroxylgruppen gewählt. Hierzu wurde ein ethenverbrückter PMO sowohl über die Hydroxylgruppen als auch über die Ethenbrücke mit einem Azobenzolderivat funktionalisiert (siehe Abschnitt 8).

Poröse Materialien

Das Gebiet der porösen Materialien wird schon seit vielen Jahren intensiv erforscht. Poröse Materialien zeichnen sich vor allem durch ihre hohen spezifischen Oberflächen und dadurch durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten aus. So wird beispielsweise an Zeolithen oder MOFs (Metal-Organic-Frameworks) als mögliche Gasspeicher geforscht.^[110,111] Weitere Möglichkeiten stellen die heterogene Katalyse^[112,113] oder der Drugrelease dar.^[114,115] Einige Zeolithe agieren als Kationenaustauscher und werden bereits seit Jahren in Waschmitteln als Wasserenthärter eingesetzt. Nach IUPAC^[116] (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden poröse Materialien in drei Kategorien eingeteilt. Verbindungen mit Porengrößen < 2 nm werden als mikroporös, die mit Porengrößen zwischen 2 und 50 nm als mesoporös und > 50 nm als makroporös bezeichnet. Beispiele für die jeweiligen Einteilungen sind in Abbildung 2.1 gezeigt. So stellen Zeolithe und MOFs die bekanntesten Vertreter der mikroporösen, MCM-41 und SBA-15 die der mesoporösen und z.B. Bioschäume die der makroporösen Materialien dar.

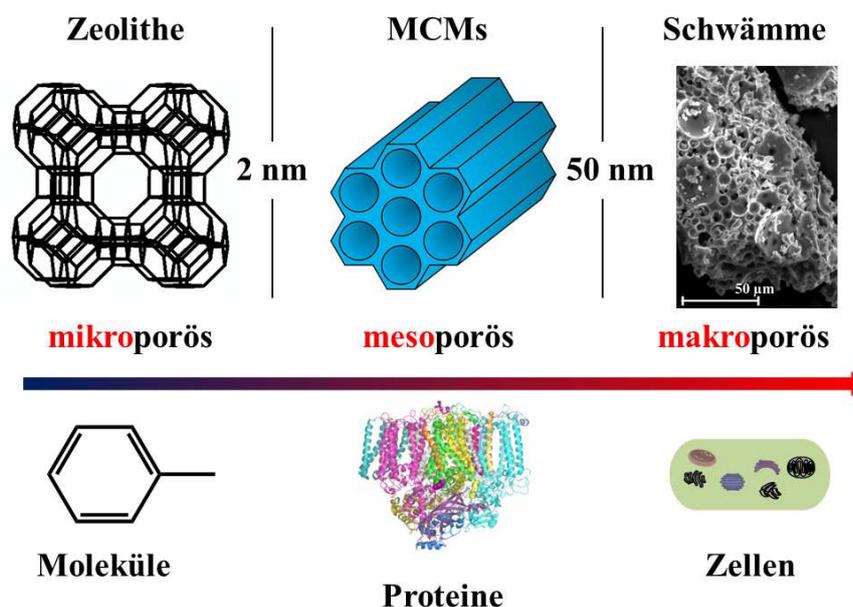


Abbildung 2.1.: Definition der Porengrößen nach IUPAC.

Aufgrund der auf ca. 2 nm limitierten Porengrößen der mikroporösen Materialien stoßen diese bei Reaktionen an/mit größeren Molekülen an ihre Grenzen. Durch ihre variabel einstellbaren Porengrößen lassen sich mesoporöse Materialien an die Größen der verwendeten Moleküle anpassen und sich somit auch Reaktionen mit und an größeren Molekülen realisieren. Als besonders zugänglich und effizient haben sich hierbei die mesoporösen Silicamaterialien erwiesen. Die wohl bekanntesten Vertreter seit der Entdeckung der so genannten M41S-Familie 1992^[117] durch die Mobil Oil Corporation und damit der ersten mesoporösen Silicamaterialien sind das nach seinem Erfindungsort Santa Barbara benannte SBA-15^[18,118] und MCM-41^[119,120] (Mobile Composition of Mater). Die beiden amorphen Materialien zeichnen sich besonders durch ihre einheitlichen, hexagonal angeordneten Zylinderporen aus und werden in der Regel über die Endotemplat- bzw. Hydrothermalsynthese^[21,121] hergestellt. Hierbei werden Tenside als strukturdirigierende Agentien eingesetzt und sorgen dafür, dass Poren ausgebildet werden. Tensidmoleküle können, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, in drei Arten eingeteilt werden. Der hydrophile Kopf des Tensidmoleküls kann entweder eine Ladung (negativ oder positiv) tragen oder sich an dem sauerstoffreichen Ende des Tensids befinden. Den hydrophoben Teil stellt die lange Kohlenstoffkette dar.

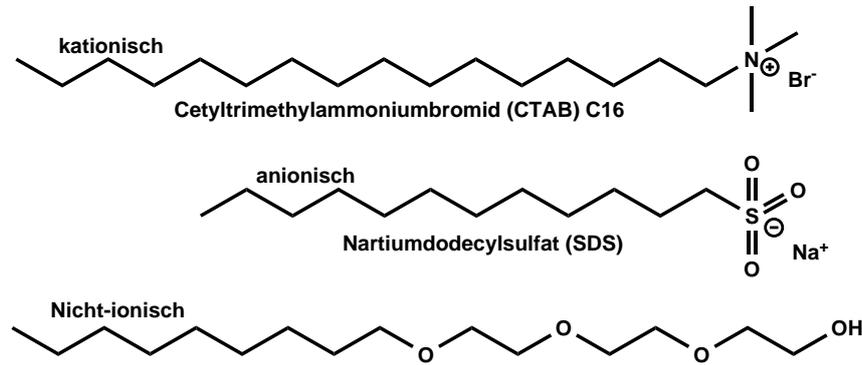


Abbildung 2.2.: Beispiele eines kationischen, anionischen und nicht ionischen Tensids.

Ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Micellenkonzentration (CMC), bilden Tensidmoleküle Micellen aus. Je nach Temperatur und Konzentration können diese dann verschiedene Phasen, wie am Beispiel des Cetyltrimethylammoniumchlorids in Abbildung 2.3 gezeigt, ausbilden.

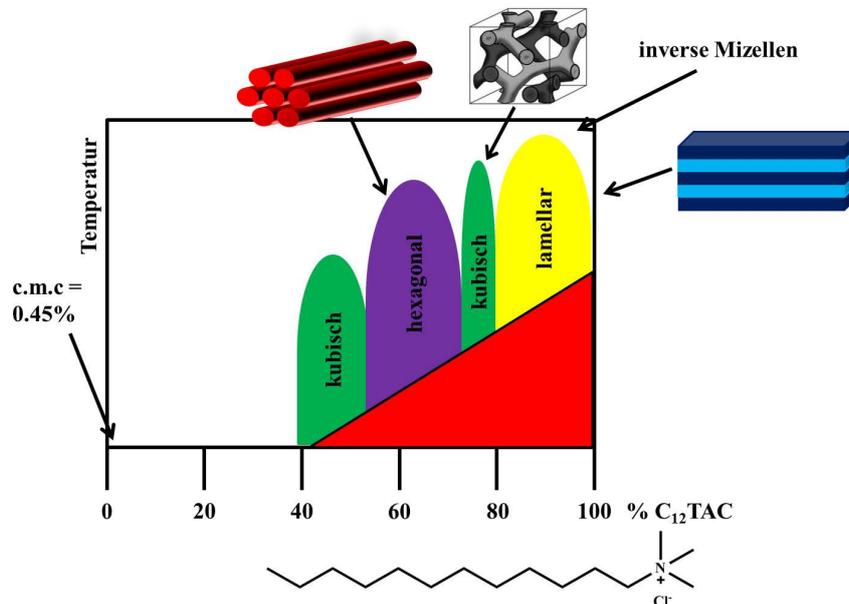


Abbildung 2.3.: Phasendiagramm von Cetyltrimethylammoniumchlorid in Wasser.

Um diese Phasen können sich dann die eingesetzten Silicaquellen des Typs $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R = organischer Rest) anordnen und kondensieren. Die heutzutage akzeptierten Reaktionsmechanismen werden im folgenden Kapitel näher erläutert. Die am häufigsten verwendete

Silicaquelle ist das Tetraethylorthosilicat (TEOS). Nach der Synthese kann das Templat entweder durch Kalzinieren oder Extrahieren entfernt werden.

2.1. Das Silicamaterial SBA-15

Da in dieser Arbeit hauptsächlich mit SBA-15 und SBA-15 analogen Materialien gearbeitet wurde, wird SBA-15 im Folgenden näher beschrieben.

SBA-15 zeichnet sich besonders durch seine besonders regelmäßig hexagonal angeordneten Zylinderporen aus. Diese sind im Gegensatz zu MCM-41 durch Mikroporen mit einander verbunden. Diese Mikroporen entstehen durch den besonderen Aufbau des zur Synthese verwendeten Templats (Poly(ethylenglycol)-blockpoly(propylenglycol)-block-poly(ethylenglycol)) (Pluronic123 oder P123), welches eine vollständige Kondensation zwischen den Mesoporen verhindert. In Abbildung 2.4 ist ein allgemeines Beispiel für ein solches Copolymer gezeigt.

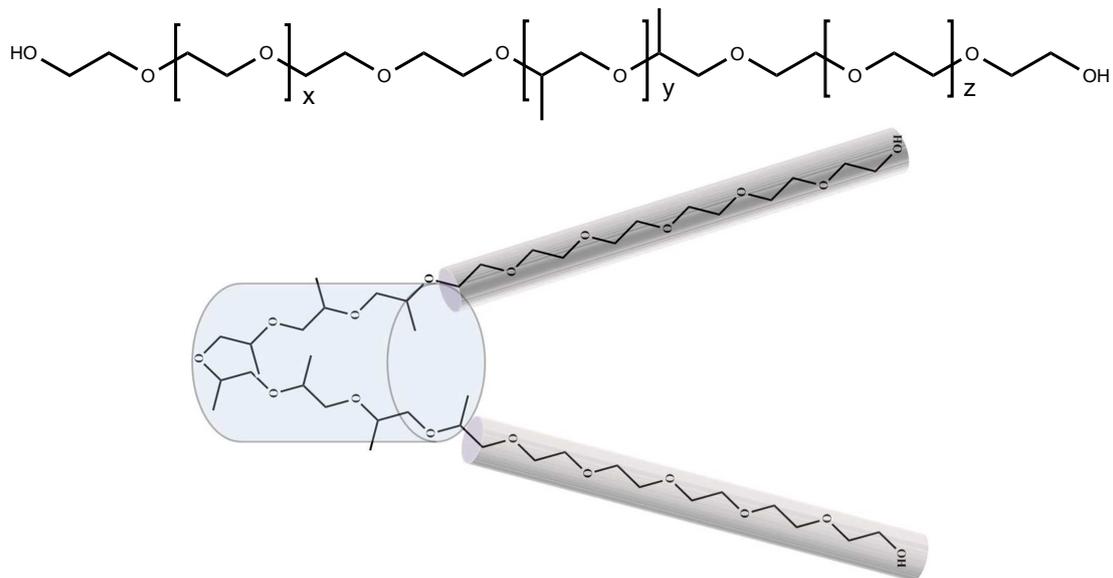


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung eines Pluronic Copolymers.

Der Bildungsmechanismus unterscheidet sich allerdings nur geringfügig von dem des MCM-41. Bei der Bildung der Materialien wird zwischen zwei möglichen Mechanismen unterschieden, dem kooperativen Mechanismus und dem True Liquid Crystal Templating (TLCT) Mechanismus (siehe Abbildung 2.5).

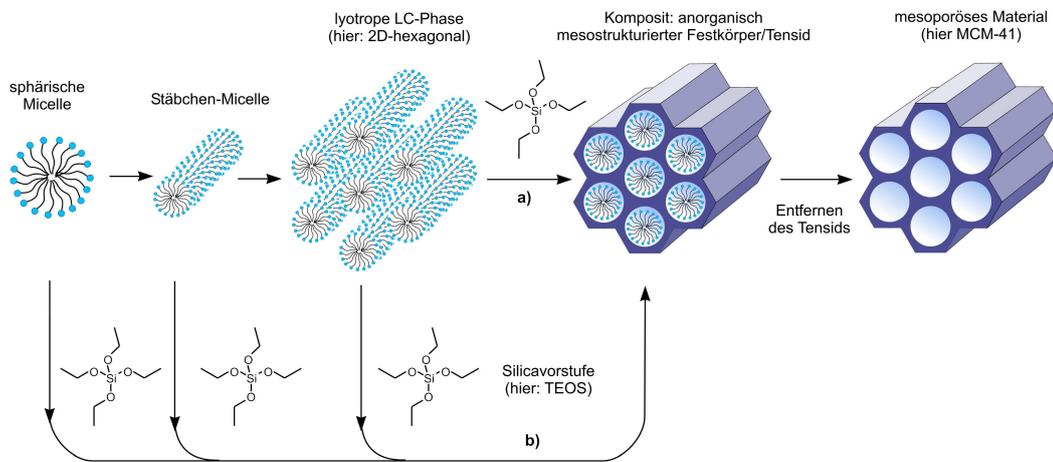


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Bildungsmechanismen von SBA-15 und MCM-41; a) True Liquid Crystal Templating (TLCT), b) Kooperativer Mechanismus. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[66]

Der kooperative Mechanismus, der in der Regel bei niedrigen Tensidkonzentrationen auftritt, beinhaltet die Anordnung der eingeführten Silicavorstufe bereits um die gebildeten sphärischen oder Stäbchen-Micellen, welche sich anschließend hexagonal anordnen. Durch die Kondensation der Silicaspezies wird das finale Produkt ausgebildet (Abbildung 2.5 unten).^[122] Beim TLCT Mechanismus wird direkt am Anfang ein Flüssigkristall (LC= Liquid Crystal) gebildet. Die anschließende Kondensation der Silicaspezies findet analog zum kooperativen Mechanismus statt (Abbildung 2.5 oben). Der TLCT Mechanismus dominiert bei hohen Tensidkonzentrationen.^[123] Um das Templat aus dem resultierenden Produkt zu entfernen, kann entweder extrahiert (HCl/Ethanol oder z.B. Aceton) oder kalziniert (Erhitzen an Luft) werden.

SBA-15 wird im Gegensatz zu MCM-41 im sauren Medium hergestellt und ist gegen die meisten Säuren und kochendes Wasser stabil, kann jedoch mit starken Basen aufgelöst werden. Die Wände von SBA-15 sind amorph, dennoch weist es aufgrund der hoch geordneten 2D hexagonalen Struktur (Symmetrie: $p6mm$) in einem Pulverdiffraktogramm drei Reflexe mit den Indizes (100), (110) und (200) auf. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.6 neben dem Pulverdiffraktogramm (links) auch eine TEM-Aufnahme (TEM = Transmissionselektronenmikroskop) (rechts) dargestellt.

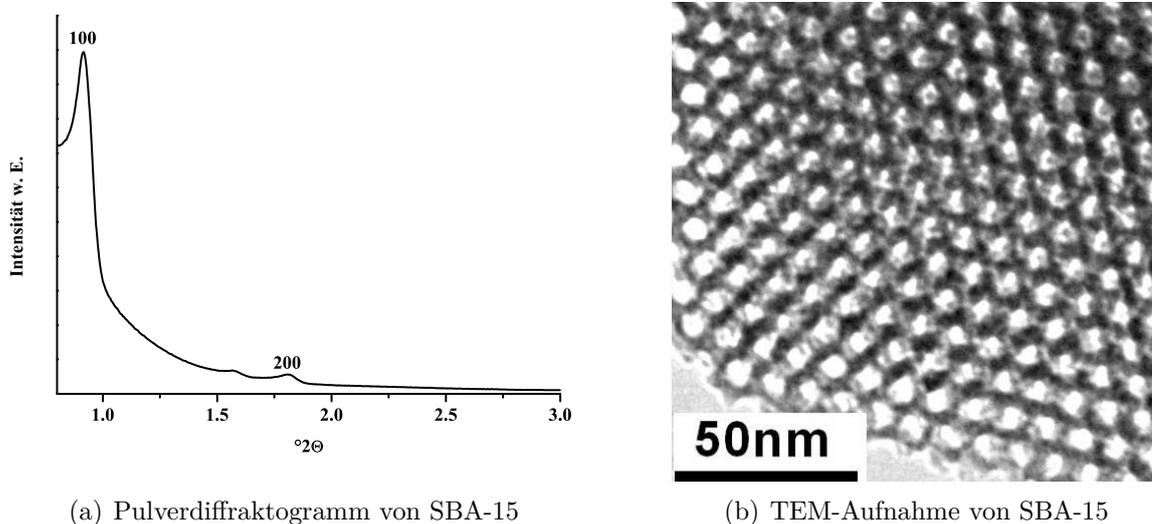


Abbildung 2.6.: Pulverdiffraktogramm (a) und TEM Aufnahme (b) von SBA-15.

Weitere Charakterisierungsmethoden für SBA-15 sind neben der Infrarotspektroskopie, die Stickstoff-Sorption zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porendurchmessers sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) zur Bestimmung des Kondensationsgrades der Silicamatrix.

2.2. Funktionalisierung von mesoporösen Silicamaterialien durch organische Bausteine

Auch wenn bereits die puren Materialien interessante Absorptionseigenschaften^[22] aufweisen, ist die Nutzung dieser als Trägermaterialien für funktionelle organische Moleküle aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von besonderem Interesse. So lassen sich durch Einbringen von beispielsweise Aminmolekülen, die Oberflächeneigenschaften dieser Materialien verändern.^[24]

Bei der Synthese der Silicamaterialien werden die $\text{Si}(\text{OR})_4$ Einheiten zunächst hydrolysiert und durch Wechselwirkung mit dem Templat resultieren Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche. An diesen Silanolgruppen lassen sich organische Baueinheiten auf zwei verschiedene Weisen anbringen. Den dazu meist verwendeten Organosilylestern $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ ($\text{R}' = \text{Ethyl}$ oder Methyl) oder Chlorsilanen $\text{R-Si}(\text{Cl})_3$ sind dabei nur synthetische Grenzen gesetzt.

2.2.1. Funktionalisierung durch Pfropfung/Grafting

Der einfachste Weg mesoporöse Silicamaterialien zu funktionalisieren, ist das post-synthetische Grafting. Dabei wird ein Organosilylester oder Chlorsilan zu einer Suspension aus Silicamaterial in geeignetem absoluten Lösungsmittel wie z.B. Toluol gegeben. Dabei findet eine Reaktion mit den an der Porenoberfläche vorhandenen OH-Gruppen statt und die Si-haltigen Moleküle werden über Si-O-Si-Bindungen kovalent verankert. Nach der Reaktion und Waschen mit dem zuvor verwendeten absoluten Lösungsmittel wird mit wasserhaltigen Lösungsmitteln gewaschen, um nicht abreagierte Silylester oder Silylchloride zu hydrolysieren. In Abbildung 2.7 ist eine solche Synthese am Beispiel eines Silylesters schematisch dargestellt.

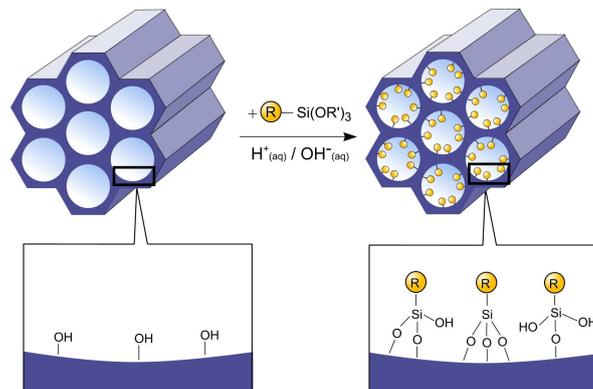


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von SBA-15 oder MCM-41 durch Pfropfung (R = organischer Rest). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[66]

Der größte Vorteil dieser Methode ist, dass die Struktur des Silicamaterials nicht signifikant verändert bzw. zerstört wird. Allerdings tritt je nach Größe des Moleküls und des Belegungsgrades in den Poren eine Verkleinerung des Porendurchmessers auf. Da die Kondensation der Organosilicaspezies an den Poreneingängen beginnt, besteht bei größeren Molekülen die Gefahr der Porenblockade. Die an den Poreneingängen ankondensierten Organosilica verhindern dann eine weitere Diffusion der Spezies in die Porenmitte.

Die wohl bekannteste und auch bedeutende Arbeit zum post-synthetischen Grafting wurde im Jahr 2003 von Mal et al. veröffentlicht.^[60,124] An den Poreneingängen von MCM-41 wurde Cumarin vor Entfernung des Templats post-synthetisch verankert. Nach Entfernung

des Templats wurden Cholestanmoleküle in die Poren eingelagert. Das Besondere dieser Funktionalisierung besteht darin, dass durch photoinduzierte Dimerisierung ($\lambda = 250 \text{ nm}$) der Coumarinmoleküle die Poreneingänge von MCM-41 verschlossen werden können. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $> 310 \text{ nm}$ werden aus den Dimeren die Monomere gebildet, sodass die Poren wieder zugänglich sind (siehe Abbildung 2.8).

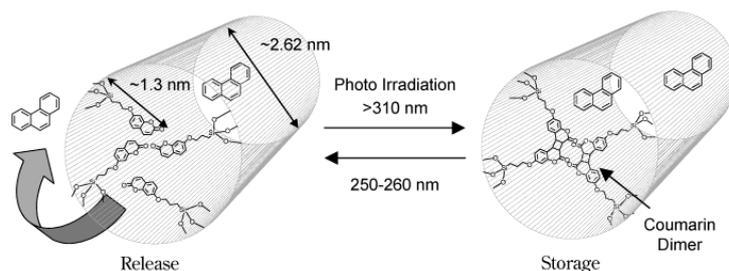


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des von Mal et al. hergestellten mit Coumarin funktionalisierten MCM-41. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.^[60]

2.2.2. Funktionalisierung durch Co-Kondensation

Eine weitere Methode funktionalisierte Silicamaterialien herzustellen stellt die Co-Kondensation (Eintopfsynthese) dar. Bei diesem Verfahren wird zu der Silicavorstufe (z.B. TEOS) die Organosilylspezies des Typs $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ direkt hinzu gegeben. Dadurch lassen sich die organischen Bausteine direkt in der Porenwand verankern. Somit wird eine homogenere Verteilung der Organosilicaspezies in dem Gerüst gewährleistet (siehe Abbildung 2.9) sowie das Problem der Porenblockade vermieden.

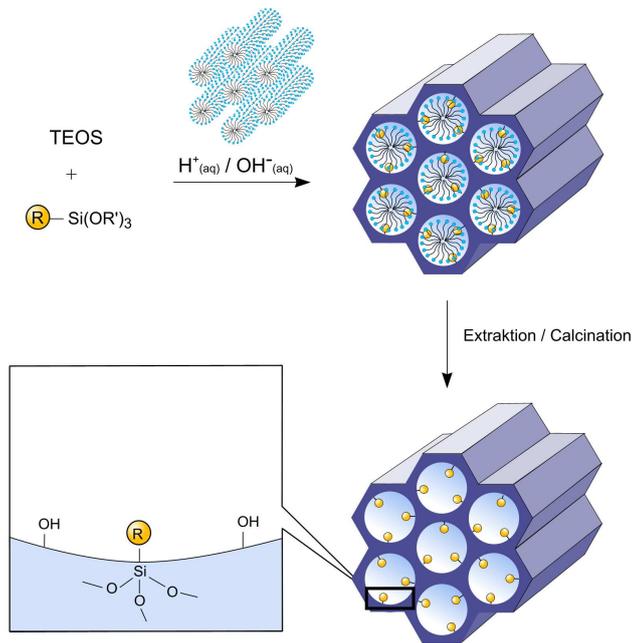


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung einer Funktionalisierung von SBA-15 oder MCM-41 durch Co-Kondensation (R = organischer Rest). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[66]

Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist die Limitierung der Konzentration des eingesetzten Silylesters. Eine Beladung von mehr als 25 % Organosilica wurde bisher noch nicht realisiert.^[125] Mit steigendem Funktionalisierungsgrad nimmt die mesoskopische Ordnung ab, sodass bei höheren Silylesterkonzentrationen auch ungeordnete Produkte entstehen können. Ein weiteres Problem stellt bei steigendem Organosilicagehalt die Eigenkondensation der Organosilica dar, da sich die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten von denen der Silicavorstufen unterscheiden. Daher kann bei höheren Konzentrationen auch eine Reduzierung der Porengrößen, der Porenvolumina und auch der spezifischen Oberfläche eintreten. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei der Entfernung des Templats darauf geachtet werden muss, die organischen Moleküle nicht zu zerstören. Daher ist eine Kalzinerung nicht zu empfehlen.^[66] Eines der bekanntesten und für diese Arbeit besonders relevanten Beispiele der Co-Kondensation ist die Arbeit von Brinker und Mitarbeitern, welche 2003 veröffentlicht wurde. Ein photoschaltbares (3-Triethoxysilylpropylureido)azobenzol konnte in einem MCM-41 Film kovalent angebunden werden. Die photoinduzierte *cis-trans*-Schaltung des Moleküls sollte zur Reduzierung der Porengröße führen.^[84]

Nach der Funktionalisierung durch diese beiden Methoden lassen sich die erhaltenen Produkte zusätzlich chemisch modifizieren.^[96,100,126]

2.3. Periodisch Mesoporöse Organosilicas (PMOs)

Neben den oben genannten Funktionalisierungsmöglichkeiten wurde Ende der 90er Jahre^[127-130] über eine weitere Möglichkeit berichtet, Silicamaterialien mit organischen Baueinheiten zu modifizieren. Diese neue Substanzklasse, die sogenannten Periodisch Mesoporösen Organosilicas (PMOs), setzt sich aus Organobissilyestern des Typs $(\text{RO})_3\text{Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ zusammen und bildet nach Kondensation zu den reinen Silica analoge Strukturen aus. In Abbildung 2.10 sind einige Beispiele der bisher bekannten und zur Synthese eingesetzten Bissilyester gezeigt.

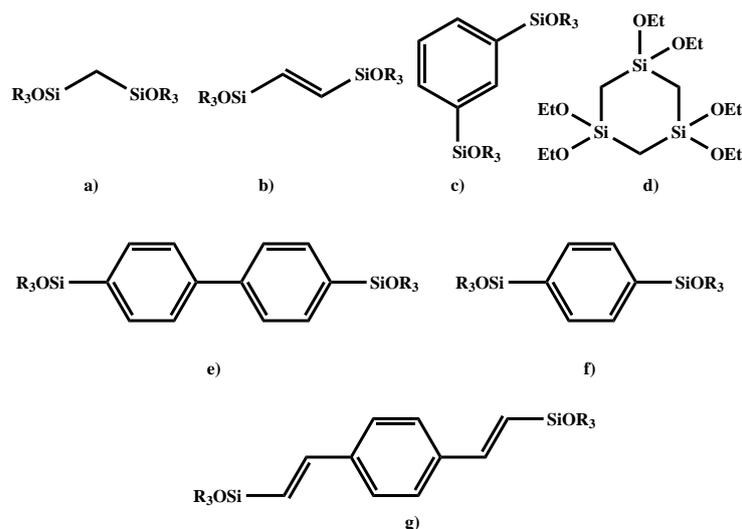


Abbildung 2.10.: Beispiele verschiedener Organosilicaverbindungen zur Synthese von PMOs: a) Bistriethoxysilylethan,^[131,132] b) Bistriethoxysilylethen,^[129,133] c) 1,3-Bistriethoxysilylbenzol,^[134] d) Bis(triethoxysilyl)methan,^[135] e) Bistriethoxysilylbiphenyl,^[134] f) Bistriethoxysilylbenzol,^[130,136] g) Bistriethoxysilylvinylbenzol.^[137,138]

Die Synthese der PMOs verläuft analog zu den mesoporösen Silicamaterialien (siehe Abbildung 2.11). Wie auch die reinen Silicaspezies lassen sich die PMOs im basischen Medium mit Templaten wie Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC)^[139] oder Ce-

tyltrimethylammoniumbromid (CTAB),^[127] im sauren Medium mit beispielsweise P123^[140] oder Brij 56 (Polyoxyethylen-(10)-hexadecylether)^[140] bzw. Brij 76 (Polyoxyethylen-(10)-stearylether)^[132] oder im neutralen Medium mit Brij 76 und dem Zusatz von F^- oder $NiCl_2$ ^[141] herstellen.

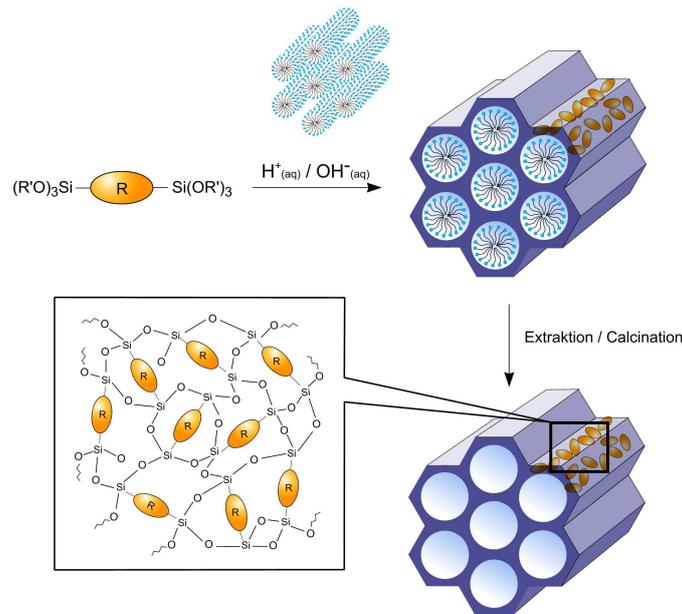


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der Synthese von PMOs. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[66]

Die ersten PMOs wurden im basischen Medium hergestellt und waren auf einen Porendurchmesser von ca. 4.4 nm limitiert.^[136,139,142,143] Muth et al. synthetisierten 2001 den ersten PMO mit größeren Poren durch Verwendung von P123 als Templat. Der SBA-15 analoge PMO enthielt Ethan als Brücke und hatte einen Porendurchmesser von 6.0 nm.^[144] Durch Variation der Syntheseparameter konnten Porengrößen von bis zu 20 nm erhalten werden.^[145–149] Mit den Brij-Templaten lassen sich im sauren Medium auch kleinporige PMOs herstellen.^[132,150] Der Vorteil der im Sauren hergestellten PMOs sind die dickeren Porenwände und damit auch eine höhere thermische Stabilität, sowie eine höhere Ausbeute durch schnellere Kondensation der Silicavorstufen um das Templat.^[151,152] Jedoch sind die Synthesen nicht immer trivial, da sehr oft zwar poröse, aber nicht geordnete Produkte oder Produkte mit sehr ungeordneten organischen Komponenten in den Porenwänden entstehen. Durch Zusätze von Salzen, wie KCl ,^[153] $NaCl$,^[146] K_2SO_4 ^[154] oder Alkoholen wie

Butanol,^[140] die einen speziellen Effekt auf die Wechselwirkungen der Templatkopfguppen mit den Silicaspezies ausüben, lassen sich diese Probleme umgehen und eine Bildung von z.B. hexagonalen Gerüsten wird ermöglicht.

Werden Silylester mit Aromaten verwendet wie z.B. der in Abbildung 2.10 f) dargestellt ist, lassen sich besonders geordnete Materialien mit kristallinen Porenwänden herstellen (siehe Abbildung 2.12). Bereits 1999 gelang Yoshina-Ishii et al. die Synthese des ersten PMO mit aromatischen Brücken.^[130] Drei Jahre später veröffentlichten Inagaki et al. ein Material, welches eine kristallähnliche Anordnung der organischen Brücken innerhalb der Porenwände aufwies.^[155]

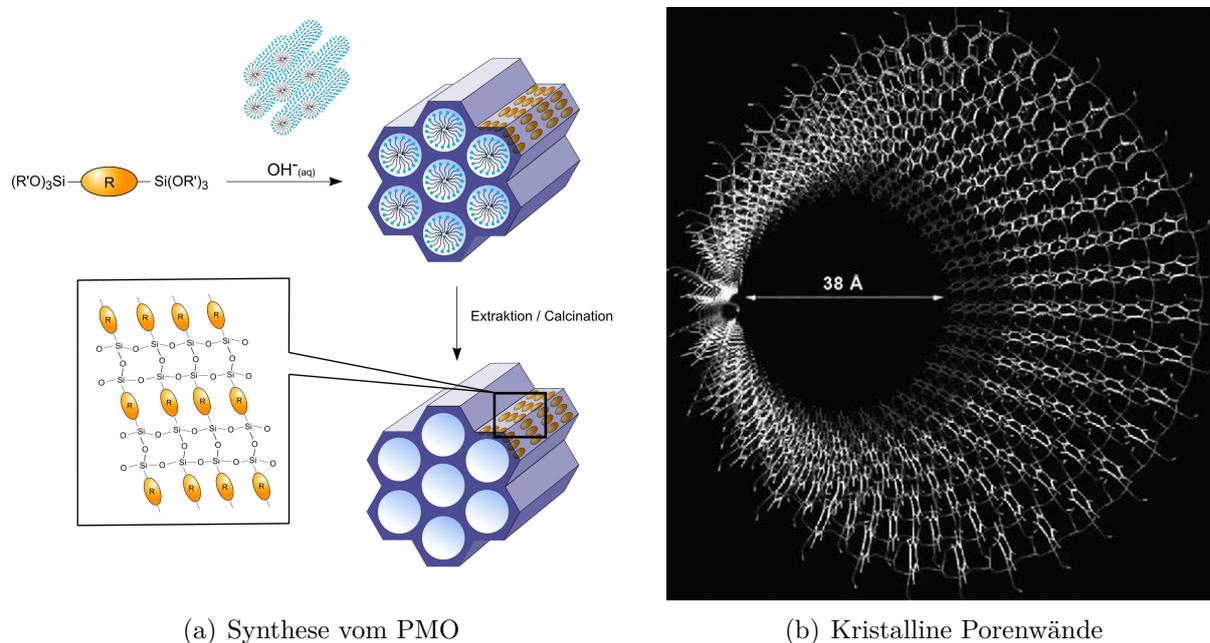


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Synthese eines PMOs mit kristallinen Porenwänden (a) und eines Porenmodells (b). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[66]

2.3.1. Funktionalisierung von PMOs

Im Gegensatz zu den reinen Silicamaterialien lassen sich PMOs auf drei verschiedene Arten funktionalisieren. Die erste Möglichkeit ist die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellte Pflöpfung^[156] über die verbliebenen OH-Gruppen an der Oberfläche des PMO oder der in Abschnitt 2.2.2 beschriebene Weg der Co-Kondensation^[68] als Eintopfsynthese. Eine weitere Möglichkeit eröffnet die organische Komponente des Materials. Durch die organischen Brücken lassen

sich Bausteine einfügen, welche für die weitere Funktionalisierung genutzt werden können. In Abbildung 2.13 ist anhand eines ethenverbrückten PMOs ein Beispiel für solch eine Funktionalisierung dargestellt. Hierbei wurde der PMO von der Gruppe um Yoshitake bromiert und anschließend nucleophil durch Ethylendiamin substituiert (EDA-Br-PMO). Das Material wurde mit zwei weiteren Substanzen auf seine Sorptionseigenschaften bezüglich Arsenat hin untersucht. Zusätzlich zu dem über die Ethenbrücke funktionalisierten Material wurden ein Ethen-PMO (Co-Kondensation) und MCM-41 (postsynthetisches Grafting) mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan funktionalisiert und anschließend mit Ethylendiamin versetzt (EDA-Pr-PMO und EDA-Pr-MCM). EDA-Br-PMO zeigte die stärkste Arsenatadsorption. Das MCM-Material und der EDA-Br-PMO wiesen deutliche Unterschiede in der Adsorption auf. EDA-Pr-MCM nahm deutlich weniger Arsenat auf, als der analoge PMO. Dies wurde mit der Beschaffenheit der Porenwände erklärt: die an die Porenwand angebrachte Kette scheint lang genug für eine Interaktion der Amine mit den Hydroxylgruppen an der Porenwand des MCM zu sein, sodass weniger Amine für eine Interaktion mit dem Arsenat zur Verfügung stehen. Die PMOs unterscheiden sich weniger untereinander. EDA-Br-PMO nimmt etwas weniger Arsenat als EDA-Pr-PMO auf, was durch die Nähe der Amine zur Porenwand und somit zu weniger Kontaktstellen für das Arsenat erklärt wird.^[157]

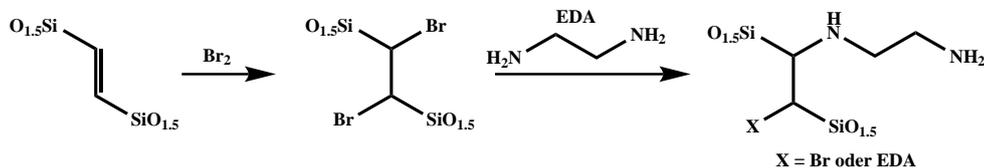


Abbildung 2.13.: Funktionalisierung eines ethenverbrückten PMOs mit Ethylendiamin (EDA) über zwei Stufen.

3.1. Allgemeines

Azobenzolmoleküle lassen sich durch Licht geeigneter Wellenlänge von dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer in das thermodynamisch instabilere *cis*-Isomer überführen,^[158] welches sich durch Licht definierter Wellenlänge,^[158,159] Wärme^[160,161] oder einfach Tageslichteinwirkung wieder in das *trans*-Isomer überführen lässt (siehe Abbildung 3.1). Für das Standardbeispiel 1,2-Phenyldiazen liegen diese Wellenlängen bei $\lambda = 330$ nm und $\lambda = 440$ nm. Wird das Azobenzolmolekül mit Licht einer Wellenlänge belichtet, die beide Isomere anregt, kann eine kontinuierliche Hin-/Rückisomerisierung generiert werden.^[98]

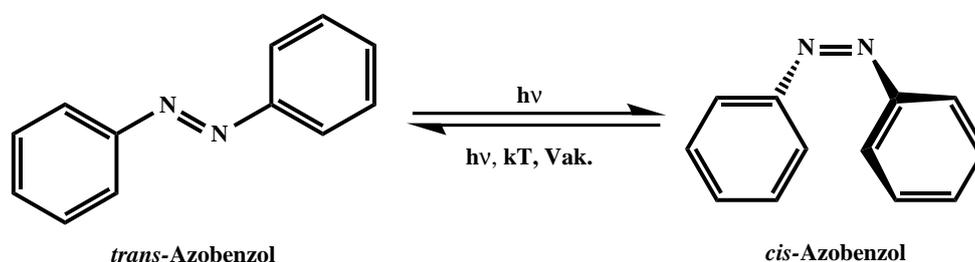


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Schaltvorgangs eines Azobenzolmoleküls am Beispiel von 1,2-Phenyldiazen.

In einem UV-Spektrum lassen sich drei Übergänge für das Azobenzolmolekül beobachten. Der Übergang niedrigster Energie ist der $n \rightarrow \pi^*$ Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$), dieser liegt für das *cis*-Isomer bei 440 nm und für das *trans*-Isomer bei 450 nm. Für das *trans*-Azobenzolmolekül ist diese Bande symmetrieverboten, wird aber aufgrund von Kopplungen mit anderen Zuständen dennoch beobachtet. Durch Temperatur und Substituenten an dem Azobenzolmolekül lässt sich die Intensität dieser Bande beeinflussen.^[162] Der zweite Übergang ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_2$), welcher bei 330 nm für das *trans*-Isomer und 314 nm für das *cis*-Isomer liegt.^[162] Die Bande höchster Anregungsenergie tritt für die beiden Isomere zwischen 230 nm und 240 nm auf und ist dem $\varphi \rightarrow \varphi^*$ Übergang zuzuschreiben. Dieser entsteht bei enger Nachbarschaft der φ -Orbitale zu den Benzolringen und ist im Ring lokalisiert.^[163]

Für den Schaltvorgang werden vier mögliche Mechanismen diskutiert: die Rotation, die Inversion, die „harmonische“ Inversion und die inversionsunterstützte Rotation (Hula-Twist). In Abbildung 3.2 sind die vier Mechanismen graphisch dargestellt. Der Rotationsmechanismus erlaubt eine Öffnung der π -Bindung und somit die freie Rotation um die N-N-Bindung. Die Rotation ändert den Torsionswinkel (C-N-N-C), während der N-N-C Winkel starr bei ca. 120° verweilt. Beim Inversionsmechanismus nimmt der N-N-C Winkel auf 180° zu, während der Torsionswinkel starr bei 0° verbleibt. Dies resultiert in einem Übergangszustand eines sp-hybridisierten Azo-Stickstoffatoms. Die „harmonische“ Inversion verläuft ähnlich zur Inversion, mit dem Unterschied, dass beide C-N-N Winkel auf 180° zunehmen und somit ein linearer, dipolmomentloser Übergangszustand gebildet wird. Der Hula-Twist Mechanismus beinhaltet eine simultane und große Änderung des C-N-N-C Torsionswinkels sowie kleinere aber signifikante Änderungen der C-N-N Winkel.^[164]

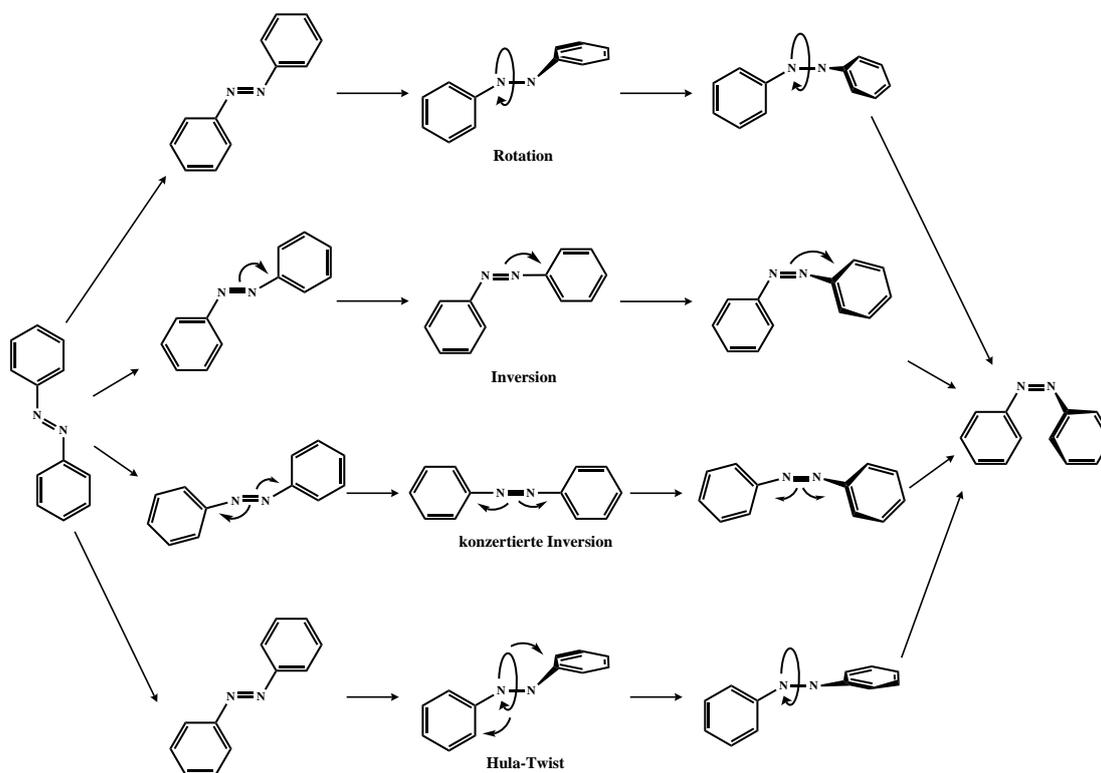


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Schaltmechanismen des Azobenzols.

Die Schaltung vom *trans*- zum *cis*-Isomer führt zu einer Änderung des Platzbedarfs und der Polarität des Moleküls. So ändert sich das Dipolmoment von 1,2-Phenyldiazen von 0D zu 3D.^[82] Durch das Einführen funktioneller Gruppen lässt sich das Azobenzolmolekül an andere Moleküle kovalent anbinden. Bereits in den frühen 90er Jahren gab es einen regelrechten Boom an Arbeiten mit Azobenzol funktionalisierten Materialien. Seki et al.^[165–167] und Menzel et al.^[168] verankerten Azobenzolmoleküle an Polymeren und untersuchten den Effekt der Hydrophobie- bzw. Hydrophilieänderung durch Isomerisierung. Im Laufe der Jahre wurden einige viel versprechende Ergebnisse erzielt, in denen mit Azobenzolmolekülen modifizierte Polymere auf Silicasubstrate aufgebracht wurden.^[169–173] Der Arbeitsgruppe um Cho gelang es allerdings den größten Effekt zu erzielen. Mit Hilfe eines Azobenzolmoleküls mit CF₃-Terminierung, welches auf eine mit Polymer beschichteten Siliciumplatte aufgebracht wurde, konnte eine zwischen superhydrophob und superhydrophil schaltbare Oberfläche generiert werden (siehe Abbildung 3.3).^[174] Als superhydrophob werden Oberflächen bezeichnet, die einen Kontaktwinkel für das H₂O-Molekül von > 150° aufweisen,^[175] im Allgemeinen auch als Lotuseffekt bekannt. Als hydrophil werden Ober-

flächen bezeichnet, wenn diese einen Kontaktwinkel $< 90^\circ$ aufweisen. Durch Schaltung der auf der Oberfläche angebrachten Moleküle, konnte eine Kontaktwinkeländerung von ca. 150° beobachtet werden.

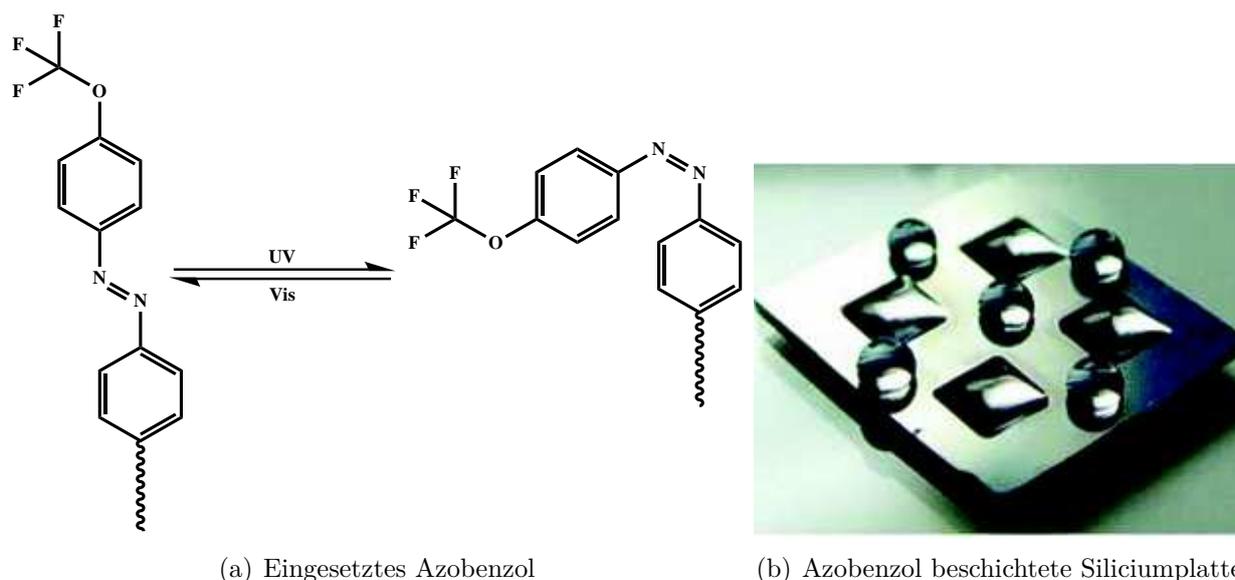


Abbildung 3.3.: Von Cho et. al. eingesetztes Azobenzolmolekül (a) und die daraus resultierende hydrophob/hydrophil schaltbare Siliciumplatte (b). Die Stellen, an denen das Wasser aufliegt sind hydrophil, die an denen eindeutige Tropfen zu sehen sind, hydrophob. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.^[174]

Um diesen Effekt zu erzielen, muss eine hinreichend raue Oberfläche vorhanden sein. Lim et al. untersuchten den Einfluss der Oberfläche auf die Änderung des Kontaktwinkels. Das Substrat mit der glatten Oberfläche zeigte eine Kontaktwinkeländerung von ca. 6° , das mit der rauhen Oberfläche eine von ca. 149° .^[176] Allerdings ist auch eine geschickte Wahl der Kopfgruppe entscheidend. Würde zum Beispiel eine COOH-Gruppe am Kopf des Azobenzolmoleküls anstatt einer CF₃-Gruppe angebracht werden, wäre das *trans*-Isomer hydrophiler als das *cis*-Isomer.^[177]

3.2. Funktionalisierung von mesoporösen Materialien mit Azobenzolmolekülen

Besonders attraktive Kandidaten für die Funktionalisierung von porösen Materialien wie Zeolithen,^[103,178] Metal-Organic-Frameworks (MOFs)^[179–181] oder mesoporösen Silicamaterialien^[35,47,84,88,90,91,93–102,104–108] sind Azobenzoleinheiten, da sie durch ihre vielseitigen Eigenschaften eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten bieten. Im Jahre 2000 brachten Ganschow et al. als erste Arbeitsgruppe ein Azobenzolderivat in MCM-41 ein, jedoch nicht mit dem Zweck dieses zu schalten, sondern um die Eigenschaften als Farbstoff in diesem System zu untersuchen.^[83] Die Arbeitsgruppe um Brinker verankerte 2003 erstmals ein Azobenzolderivat in MCM-41 und konnte nachweisen, dass ein solches System schaltbar ist.^[84] Dieses Erkenntnis eröffnete aufgrund der vielseitigen Eigenschaftsänderungen der Azobenzolmoleküle durch Schaltung und der hohen spezifischen Oberfläche der Trägermaterialien ein weites Feld an möglichen Anwendungen azobenzolfunktionalisierter Silicamaterialien.

Eine dieser Anwendungen stellt die Verwendung von Azobenzolmolekülen als „Rührer“ dar, um einen Wirkstoff oder Ähnliches nach Einlagerung in das System frei zu geben. Um sicher zu gehen, dass die eingelagerten Moleküle erst dann freigegeben werden, wenn sie es wirklich sollen, werden sogenannte „Gates“ an den Poreneingängen angebracht.

Die Arbeitsgruppe um Fujiwara setzte Cumarin als ein solches Gate ein. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 250$ nm wird aus dem Dimer ein Monomer und das in das funktionalisierte Silica eingelagerte Cholesterin kann durch Belichtung des Azobenzolderivats frei gesetzt werden. Durch Bestrahlung mit $\lambda > 310$ nm konnte das Gate wieder geschlossen werden.^[47] Angelos et al. nutzen ein Gate, das durch pH-Änderung aufgeht. Dazu wurde eine Kohlenstoffkette mit geladenen Aminkomponenten an die Poreneingänge angebracht, welche durch Koordination von Curbit[6]uril zum Verschließen der Poren dienen. Das in die dort eingesetzten Nanopartikel eingelagerte $\text{ClRe}(\text{CO})_3\text{-}2,2'$ -bipyridin wurde nach Zugabe von Base und entsprechender Belichtung frei gesetzt.^[35]

Eine weitere Möglichkeit das Prinzip der Gates zu nutzen ist das Einsetzen von Azobenzolmolekülen selbst als Gate. Bernandos et al. verwendeten ein an ein Polymer angebundenes Azobenzolderivat als Gatesequenz.^[90] Tan und Arbeitsgruppe setzten eine durch Azobenzolmoleküle zusammengehaltene DNA-Sequenz als Gate ein. Durch Schaltung von *trans*- nach *cis*-Isomer wird das Tor aufgemacht und eingelagerte Substanzen werden frei gegeben.^[108] Kim et al. setzten ein mit einer Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) Kopfgruppe funktionalisiertes Azobenzolderivat ein, welches zum Entfernen von Quecksilberka-

tionen aus verunreinigten Lösungen geeignet ist.^[97]

Ein weiteres sehr intensiv erforschtes Gebiet stellt die kontrollierte Wirkstoffabgabe (Drug-Release) dar. Silicamaterialien sind biokompatibel und werden besonders gern im Bereich der Krebsforschung untersucht. Eine Einlagerung von Wirkstoffen in ein funktionalisiertes Silicawirtssystem und eine im Anschluss gezielte Freisetzung an einem gezielten Ort sind Gegenstand aktueller Forschung. So setzte beispielsweise die Arbeitsgruppe um Zink in eine lebende Zelle mesoporöse ca. 70 nm große mit Propidiumiodid beladene Silicananopartikel ein und verfolgte den Release nach der Belichtung. Der Release wurde vor Einsetzen in die Zellen exemplarisch in einer Küvette via UV/Vis Spektroskopie untersucht. Vor der Belichtung konnte ein niedriger, aber kontinuierlicher Release verzeichnet werden, nach Einsetzen der Belichtung ($\lambda = 408$ nm) konnte ein exponentieller Verlauf beobachtet werden. Der Release aus der Zelle wurde an solchen Systemen erstmals erfolgreich mittels Epifluoreszenzspektroskopie untersucht.^[98] Eine bedeutende Arbeit auf diesem Gebiet publizierten Liu et al. 2013. Core-Shell-Nanopartikel mit einem Core aus $\text{NaYF}_4:\text{TmY}_3$ wurden mit einer weiteren Schicht NYF_4 belegt und im Anschluss mit dem porösen Silica als Shell versehen, welches im Anschluss mit Azobenzol funktionalisiert wurde. Der eingelagerte Wirkstoff Doxorubizin wurde, nach Einsetzen in Zellgewebe, durch Bestrahlung der Partikel mit Licht im NIR Bereich ($\lambda = 980$ nm) freigegeben. Das Besondere an diesem System ist, dass die Metallionen im Kern der Partikel Photonen im UV/Vis Bereich emittieren und dadurch das Azobenzolmolekül zum „Rühren“ bewegen (siehe Abbildung 3.4).

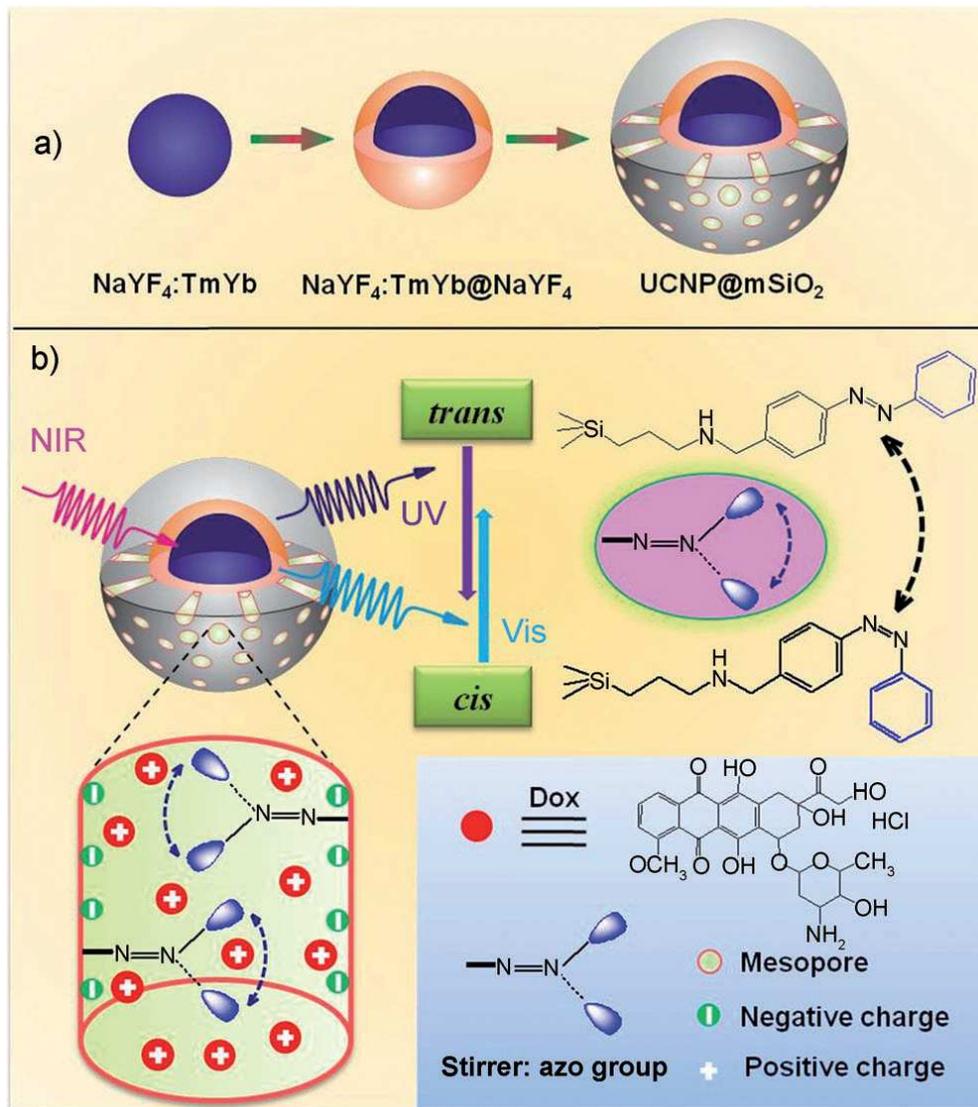


Abbildung 3.4.: Von Liu et al. hergestellte Nanopartikel zum gezielten Drug-Release in Krebszellen. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[95]

Azobenzolmoleküle lassen sich auch ionisch gebunden in Silicananopartikel integrieren. Wei et al. nutzen 4-Ethoxy-4'-hydroxyazobenzol und 4-(6-Bromohexyloxy)-4'-ethoxyazobenzol als Templat zur Synthese von Silicananopartikeln. Durch Schaltung kann das Templat freigesetzt und anschließend wieder verwendet werden.^[102]

Als letztes Beispiel sei die Arbeit von Ihara und Arbeitsgruppe aufgeführt. Durch Anbringen von sulfonsäurefunktionalisierten Azobenzolmolekülen an Silicagel wurde die Möglichkeit getestet solch ein Material in der Chromatographie einzusetzen. Unter anderem kann

ten durch geschickte Wahl des Laufmittels vier verschiedene Steroide und sieben Isomere dinitroaromatischer Systeme voneinander getrennt werden. Die Autoren sehen aufgrund der Sulfonsäuregruppe auch andere mögliche Anwendungen wie z.B als Kationenaustauscher.^[94]

Teil II.

Experimenteller Teil

 Untersuchungsmethoden und Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 4.1.: Zusammenstellung der verwendeten Untersuchungsmethoden.

Untersuchungsmethode	Bedingungen	Gerätebezeichnung
Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	Reflexionsgeometrie; CuK α : 1.54051 Å	Expert Pro; PANanalytical
Sorptionsmessung (BET, BJH)	vor Messung 2h unter Vakuum bei 100/120 °C ausheizen	BEL Sorp max BEL Japan INC
Kernresonanzspektroskopie in Lösung ^1H	300 MHz; 300 K; TMS	FT-NMR-Spektrometer ARX 300 Bruker
Kernresonanzspektroskopie in Lösung ^{13}C	7.5 MHz; 300 K; TMS	FT-NMR-Spektrometer ARX 300 Bruker

Kernresonanzspektroskopie im Festkörper ^1H , ^{13}C , ^{29}Si	7 T; 4 mm Bruker MAS probe; spinning time 4 kHz – 12 kHz; contact times 200 μs - 8 ms	Bruker Avance III solid state NMR
UV/VIS-Spektroskopie	Reflexionskugel; Std: BaSO_4 ; 300 K, 250-2000 nm	Cary5000 Varian Techtron-Pty. Darmstadt
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	Transmissionselektronenmikroskop	Tecnai F30 G ² - ST
IR-Spektroskopie	KBr-Matrix 400-4000 cm^{-1} Auflösung 4 cm^{-1}	Bruker VERTEX 70 FT-IR Spektrometer, MIR DTGS Detektor
IR-Spektroskopie	Reflexion 400-4000 cm^{-1} Auflösung 2 cm^{-1}	Bruker Alpha-P
CHNS-Analyse (EA)	He Trägergas; Verbrennung in O_2 bei 1010 °C; Detektion über Wärmeleitzelle	EuroEA3000 Elemental Analyser Eurovektor
Halogenanalyse	nach Schöninger	Metrom Titrino736GP
Massenbestimmung EI/CI	EI: 70 eV; CI: Isobutan	Elektronenspray-Massenspektrometer Mariner TM 2580 Applied Biosystems

Alle (außer die eigens synthetisierten) in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Lösungsmittel, die sauerstoff- und wasserfrei verwendet wurden, wurden vor Gebrauch unter Argon oder Stickstoff über folgenden Trocknungsmitteln destilliert:

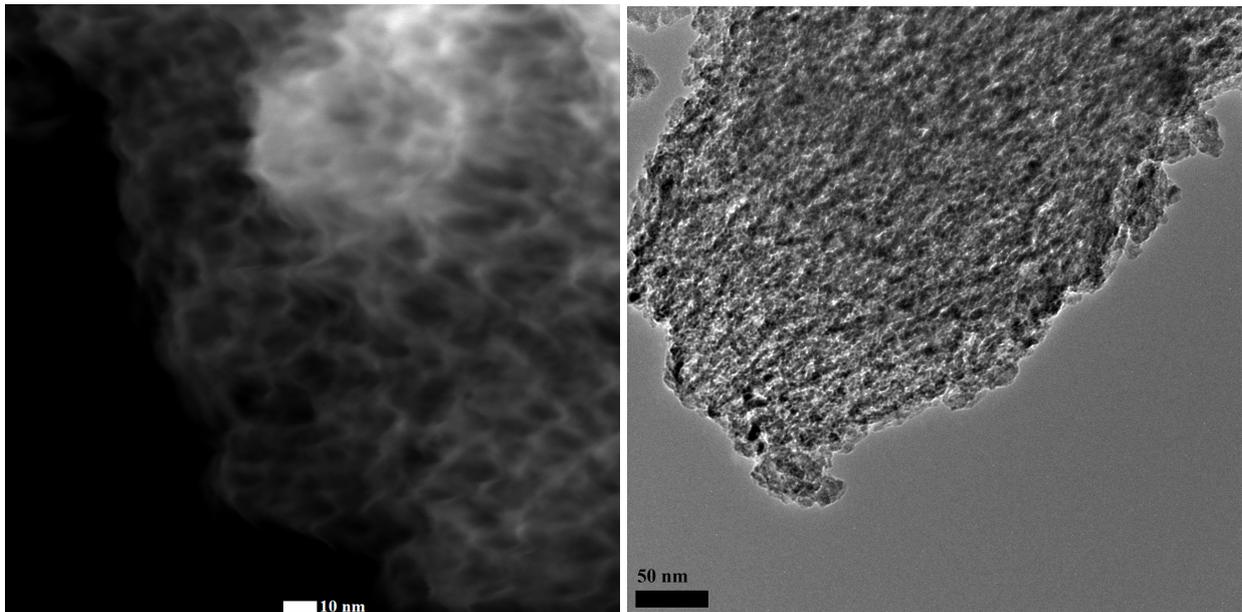
- Toluol, Dimethylformamid (DMF) und Dichlormethan über Calciumhydrid
- Tetrahydrofuran (THF) über Lithiumaluminiumhydrid
- Ethanol über Natrium

Alle weiteren, nicht gängigen Chemikalien, die in dieser Arbeit verwendet worden sind, sind im Folgenden aufgelistet:

11-Bromundecyltrichlorosilan:	ABCR, 95 %
4-(2-(4-(Trifluormethyl)phenyl)diaz-enyl)phenol:	eigene Synthese ^[182]
4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilan:	ABCR, 97 %
5-Hydroxy-1-pentin:	ABCR, 98 %
BTSE:	Eigene Synthese ^[183]
CF3AZO:	Eigene Synthese ^[182]
COOHAZO:	Bereitgestellt von Dr. Michelle Holz ^[184]
Diisopropylazodicarboxylat:	ABCR, 94 %
Grubbs Katalysator 1. Generation:	Sigma Aldrich
KOCF3AZO:	Bereitgestellt von Dr. Michelle Holz ^[184]
OCF3AZO:	Bereitgestellt von Dr. Michelle Holz ^[184]
P123:	Sigma Aldrich
p-Trifluoromethylanilin:	Sigma Aldrich, 99 %
TEOS:	Fluka 98%
Vinyltriethoxysilan:	ABCR, 98 %

Funktionalisierung von porösem Silicium (PS)

Die zu funktionalisierenden porösen Siliciumplatten wurden vom Arbeitskreis Kärger der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt. Zur Herstellung dieser Platten wird an einen (100)-Siliciumblock in einem wässrigen Ethanol/HF Gemisch Strom angelegt. Dieser ermöglicht es je nach Stärke bestimmte Porengrößen zu generieren.^[185] Das Ethanol dient zusätzlich auch dazu, die während der Reaktion entstehenden H₂-Bläschen besser entweichen zu lassen.^[186] Ist die gewünschte „Ätztiefe“ erreicht, wird im letzten Schritt der Teil des Blocks mit der gewünschten Dicke ($> 2 \mu\text{m}$) „abgesprengt“ (electropolishing step), d.h. es wird für kurze Zeit eine hohe Stromdichte angelegt. Durch das Anätzen des Siliciums bilden sich zur Absättigung der Siliciumatome an der Oberfläche OH-Gruppen und andere organische Komponenten aus. Um Informationen über die Oberflächenbeschaffenheiten zu erhalten, wurden von einer $2 \mu\text{m}$ dicken Siliciumplatte (PS0) Bilder am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) im Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Modus und TEM-Modus aufgenommen (siehe Abbildung 5.1 (a) und (b)).

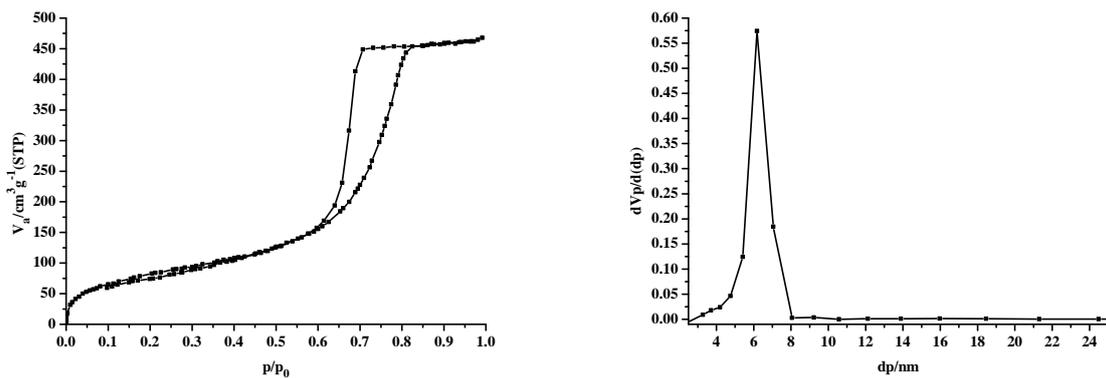


(a) REM-Aufnahme von PS0

(b) TEM-Aufnahme von PS0

Abbildung 5.1.: TEM-Aufnahmen von PS0 in REM-Modus (a) und TEM-Modus (b).

Wie in Abbildung 5.1 zu erkennen ist, ist die raue Oberfläche des Siliciums relativ unregelmäßig mit Poren versehen. Diese weisen, wie nachfolgende Stickstoffsorptionsmessungen der selben Siliciumplatte belegen (siehe Abbildung 5.2), eine relativ enge Porenradienverteilung auf.



(a) Sorptionsisotherme von PS0

(b) BJH-Plot von PS0

Abbildung 5.2.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von PS0.

Die Sorptionsmessung ergibt eine scheinbare spezifische Oberfläche nach BET^[187] von

312 m²/g und ein Porenvolumen von 71.7 cm³/g. Die BJH-Auswertung^[188] ergab einen Porendurchmesser von 6.2 nm. Der Verlauf der Isotherme entspricht der nach IUPAC klassifizierten Typ-IV-Isotherme mit einer Hysteresenform entsprechend dem Typ-H2.^[189] Dieser Kurvenverlauf ist typisch für poröses Silizium. Der steile Anstieg der Adsorptionskurve nach $p/p_0 = 0.6$ lässt sich durch den sogenannten „Hafteneffekt“ zwischen freiem Gas und Adsorbat erklären. Wenn alle Poren gefüllt sind, läuft die Kurve in ein Plateau. Coasne et al. zeigten durch TEM-Aufnahmen im Vergleich zur BJH-Methode, dass diese für die Bestimmung der Porenradienverteilung solcher Systeme nicht gut geeignet ist, da die mit BJH erhaltene Verteilung immer enger als in der Realität ausfällt. Des Weiteren ist in den TEM-Aufnahmen zu erkennen, dass die Porenform dieser Materialien nicht zylindrisch ist.^[190] Trotz der Grenzen der BJH-Auswertung für diese Systeme, wird in dieser Arbeit weiterhin die Auswertung mit BJH angewendet, da dennoch Tendenzen zu erkennen sind und die Methode in der Literatur weitläufig angewendet wird.

Die Poren des porösen Siliziums wurden u.a. von Grosman et al. als linear postuliert, somit würde eigentlich eine Hysteresenform, wie die des SBA-15 (Typ-H1) erwartet. Da dies aber nicht der Realität entspricht, wird vermutet, dass die weitere Porenradienverteilung dieser Spezies für den abweichenden Kurvenverlauf verantwortlich ist.^[191]

5.1. Funktionalisierung von PS

Für die Funktionalisierung wurden Siliciumplatten verschiedener Dicken und Porendurchmesser verwendet. Die ersten Versuche wurden mit einer 100 μm dicken Siliciumplatte mit einem Porendurchmesser von ca. 6 nm durchgeführt. Das gewählte Azobenzolderivat wurde hierbei auf zwei verschiedenen Wegen aufgebracht (siehe Abbildung 5.3).

In Variante a) wird im ersten Schritt ein 11-Bromundecyltrichlorosilan mittels Grafting an das Silicium angebracht (**1**). Im zweiten Schritt wird mittels nucleophiler Substitution das Bromid gegen ein Azid ausgetauscht (**2**). Im letzten Schritt wird via Huisgen Cycloaddition^[192,193] (4-Prop-2-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethoxy-phenyl)diazon an das System verankert (**3**) (OCF3AZO). In Variante b) wird ein 4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilan mittels Graftingmethode an die Porenwand des Siliziums angebracht (**4**). Im zweiten Schritt wird das Azobenzolderivat Kalium-4-((4-(trifluoromethoxy)phenyl)diazonyl)phenolat (KOCF3AZO) via nucleophiler Substitution an das bereits funktionalisierte Silicium angebonden (**5**). Alle Funktionalisierungsreihen der soeben vorgestellten Varianten wurden unter konstanten Synthesebedingungen durchgeführt (siehe Anhang 10, Abschnitt

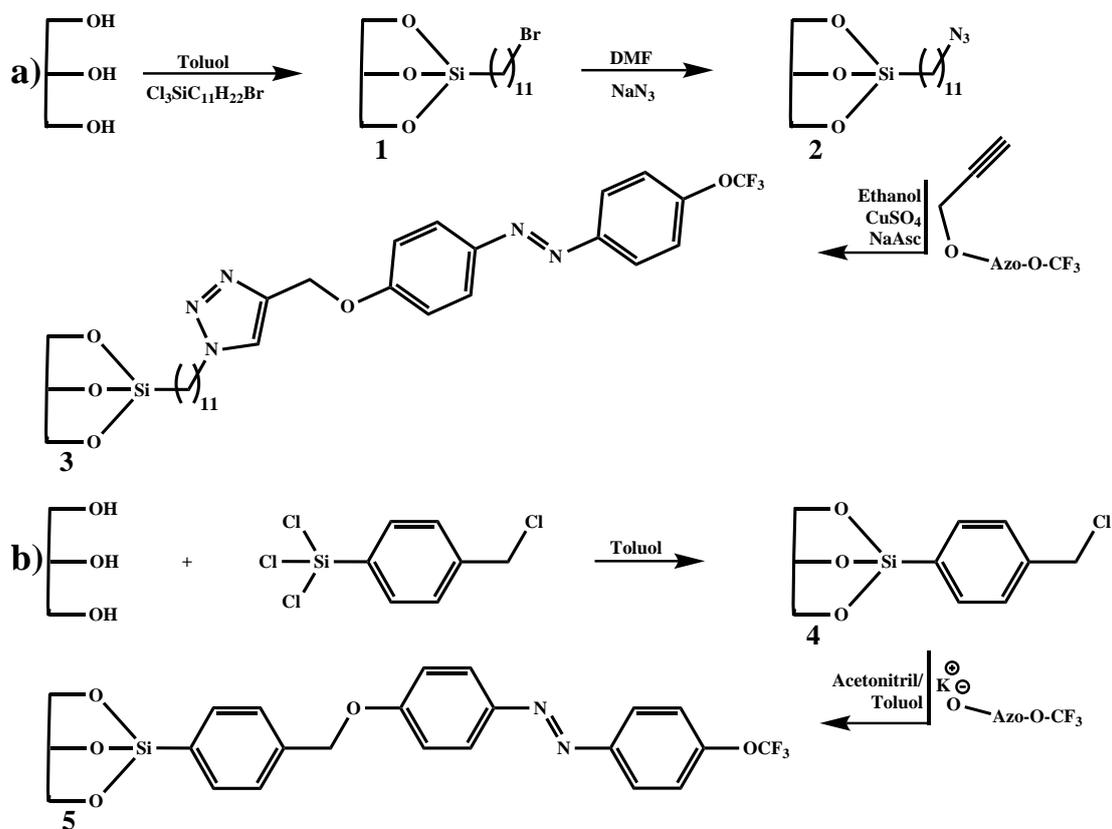


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von porösem Silicium mittels a) Klick-Reaktion über drei Stufen und b) nucleophiler Substitution über zwei Stufen.

10.1), nur die Vorbehandlung der Siliciumplatten selbst wurde variiert.

Die erste Siliciumplatte ($100 \mu\text{m}$) wurde ohne Vorbehandlung in zwei Hälften geteilt und auf beiden Wegen funktionalisiert. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen der Hybridmaterialien zusammengestellt. Bei der Dreistufenvariante wurde auf Grund von Mangel an Substanz nur von der ersten und der letzten Stufe eine Elementaranalyse angefertigt.

Die in Tabelle 5.1 gezeigten Werte der Elementaranalysen lassen darauf schließen, dass beide Synthesewege erfolgreich waren. Diese These wird auch durch die zusätzlich auftretenden und/oder in der Intensität ansteigenden Banden in den IR-Spektren der jeweiligen Syntheseprodukte (PS3: 2974 cm^{-1} und 1386 cm^{-1} (C-H-Valenz), 2356 cm^{-1} (N-H-Valenz) und PS5: 1610 cm^{-1} und 1508 cm^{-1} (C-C-Valenz), 1393 cm^{-1} (C-H-Valenz), 1273 cm^{-1}

Tabelle 5.1.: Zusammenstellung der Elementaranalysen von PS1 bis PS5.

Substanzbezeichnung/Reaktionsschritt	N/%	C/%	H/%
PS1/Klick Reaktion 1. Stufe	0	2.71	0.88
PS3/Klick Reaktion 3. Stufe	0.57	3.34	1.19
PS4/Nucleophil. Subst. 1. Stufe	0	1.52	0.57
PS5/Nucleophil. Subst. 2. Stufe	0.21	2.51	0.90

(Si-C-Valenz)) gestützt. Darüber hinaus weisen beide Spektren eine zusätzliche Bande im Bereich der Si-O-Valenzschwingung auf. Diese weist auf eine zusätzliche Siliciumspezies in dem System hin, welche durch die Funktionalisierung eingebracht wurde. Beide Spektren sind mit vollständiger Auswertung im Anhang, Kapitel 10 unter Abbildung 10.1 und 10.2 zu finden.

Um die erfolgreiche Synthese zu verifizieren wurde eine weitere Siliciumplatte (200 μm) ohne Vorbehandlung mit der Variante a) funktionalisiert. Die Elementaranalysen dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 5.2 zu finden.

Tabelle 5.2.: Zusammenstellung der Elementaranalysen von PS6 bis PS9.

Substanzbezeichnung/Reaktionsschritt	N/%	C/%	H/%
PS6/ohne Vorbehandlung	0.04	0.46	0.52
PS8/Klick Reaktion 2. Stufe	0.90	3.17	1.12
PS9/Klick Reaktion 3. Stufe	0.58	4.14	1.25

Ähnlich zu PS3 weist PS9 einen Stickstoffwert von 0.58 % auf. In den IR-Spektren dieser Versuchsreihe sind ebenfalls zusätzliche bzw. in der Intensität steigende Absorptionen zu beobachten, die eine erfolgreiche Funktionalisierung indizieren (2967 cm^{-1} , 2887 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} (C-H-Valenz), 2358 cm^{-1} (N-H-Valenz)). Auch in diesen Spektren ist ein Shift der Si-O-Valenzschwingung zu erkennen (siehe Anhang, Kapitel 10, Abbildung 10.3). Zusätzlich zu den Elementaranalysen und den IR-Spektren wurden von PS6 und PS9 Stickstoffsorptionsisothermen aufgenommen. Die BET-Auswertung der beiden Messungen ergab eine Abnahme der spezifischen Oberfläche von $268\text{ nm}^2/\text{g}$ für PS6 zu 169 nm^2 für PS9, sowie eine Abnahme des Porenvolumens von $61.6\text{ cm}^3/\text{g}$ zu $38.9\text{ cm}^3/\text{g}$. Die BJH-Auswertung ergab für beide Produkte einen Porendurchmesser von etwa 3.7 nm.

Die Isothermen der beiden Messungen sowie die BJH-Plots sind in Abbildung 5.4) gezeigt.

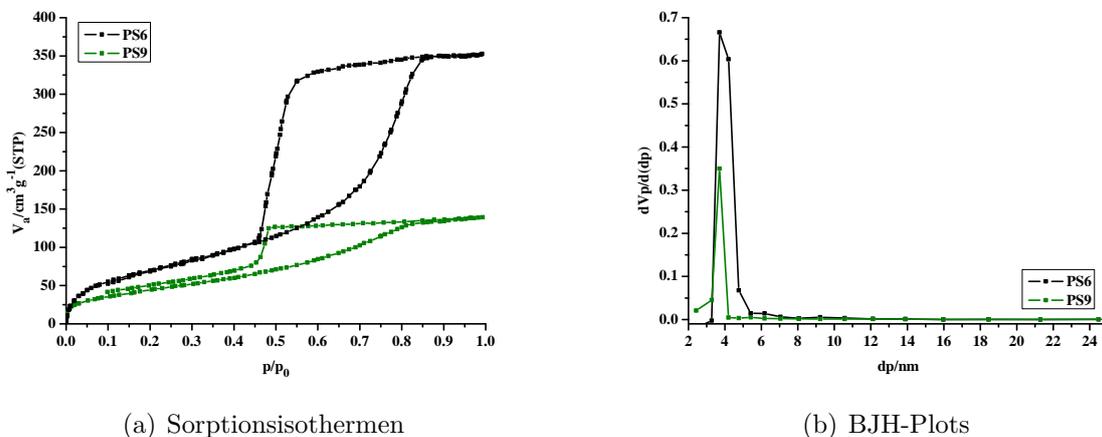


Abbildung 5.4.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von PS6 und PS9.

Die Isotherme von PS6 (Abbildung 5.4 (a), reine Platte, 200 μm dick) unterscheidet sich deutlich von der von PS0 (Abbildung 5.2 (a), reine Platte 2 μm dick). Dies hängt vor allem mit der Dicke der Platte zusammen. Bei einem Wert von 200 μm kann nicht mehr sicher gestellt werden, dass die Porenöffnungen auf der Vorderseite genauso groß sind wie auf der Rückseite bzw. ob diese beidseitig geöffnet sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine breitere Porenradienverteilung vorliegt, die ebenfalls eine breitere Hysterese zur Folge hat. Der im Vergleich zu PS0 nicht ganz so steile Anstieg des Adsorptionsastes bestätigt diese Vermutung. Der leichte Abfall der Kurve zu Beginn der Desorption spricht ebenfalls dafür: die Menisken in den größeren Poren des Systems lösen sich früher auf als die in den kleineren Poren. Da dieser leichte Abfall des Plateaus nicht stufenartig verläuft, scheint in diesem Material ein kontinuierlicher Verlauf der Porenradienverteilung vorzuliegen.

Der Kurvenverlauf von PS9 (Klick Reaktion 3. Stufe, Abbildung 5.4 (a)) lässt sich ebenfalls dem Verlauf der H₂-Isotherme zuordnen. Während der Adsorption werden insgesamt weniger Stickstoffmoleküle in dem System aufgenommen, was für eine erfolgreiche Funktionalisierung spricht. Der Verlauf des Plateaus der Desorption im Vergleich zu PS6 ist weniger steil, was dafür spricht, dass vorwiegend die größeren Poren besetzt wurden (siehe auch BJH-Plot Abbildung 5.4 (b)).

Alle drei Produkte (PS3, PS5 und PS9) weisen einen niedrigen Stickstoffwert und somit einen niedrigen Funktionalisierungsgrad auf. Der wahrscheinlichste Grund hierfür ist eine zu niedrige OH-Gruppendichte auf der Oberfläche der Materialien. Um diese zu erhöhen

und gegebenenfalls auch die organischen Komponenten der Ausgangsmaterialien zu entfernen, wurden die Siliciumplatten auf drei verschiedenen Wegen vorbehandelt.

5.1.1. Vorbehandlung mit Sauerstoff

Bei der ersten Methode wurde eine Vorbehandlung mit Sauerstoff durchgeführt. Dazu wurde eine 237 μm dicke Siliciumplatte mit einem Porendurchmesser von ca. 8 nm bei 400 °C über Nacht in einer Sauerstoffatmosphäre behandelt. Nach erfolgter Behandlung wurde Funktionalisierungsmethode b) angewendet. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Tabelle 5.3.: Zusammenstellung der Elementaranalysen von PS10 bis PS12.

Substanzbezeichnung/Reaktionsschritt	N/%	C/%	H/%
PS10/Behandelt mit Sauerstoff	0	0.27	0.18
PS11/Nucleophil. Subst. 1. Stufe	0	1.26	0.28
PS12/Nucleophil. Subst. 2. Stufe	0	2.33	0.60

Wie den Werten der Elementaranalyse von PS10 zu entnehmen ist, hat eine Behandlung mit Sauerstoff den organischen Anteil nicht komplett entfernt und auch eine Erhöhung des Wasserstoffwertes ist nicht zu verzeichnen, sodass eine Erhöhung der OH-Gruppendichte auf der Oberfläche vermutlich nicht erreicht wurde. Weiterhin ist aufgrund des Stickstoffwertes von PS12 davon auszugehen, dass der zweite Funktionalisierungsschritt nicht erfolgreich war. Ein möglicher Grund hierfür kann ein zu hoher Wasser- oder Sauerstoffgehalt in dem verwendeten Lösungsmittel sein, da das Kaliumphenolat empfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff reagiert. Aus den IR-Spektren dieser Versuchsreihe ist aufgrund der Banden bei 1584 cm^{-1} und 1498 cm^{-1} (C-C-Valenz), 1448 cm^{-1} und 1386 cm^{-1} (C-H-Valenz) sowie bei 1265 cm^{-1} (Si-C-Valenz) zu entnehmen, dass eine Funktionalisierung stattgefunden hat (Siehe Anhang, Abschnitt 10.2, Abbildung 10.4). Daher kann davon ausgegangen werden, dass zumindest der erste Schritt der Funktionalisierung erfolgreich war. Da diese Art der Vorbehandlung keine nennenswerten Veränderungen im Vergleich zu den unbehandelten Siliciumplatten erbrachte, wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

5.1.2. Vorbehandlung mit Ozon

Eine weitere Möglichkeit die organischen Moleküle auf dem porösen Silicium zu oxidieren war eine Vorbehandlung mit Ozon. Hierzu wurde das poröse Silicium (PS16: 300 μm , 8 nm und PS20: 283 μm , 8 nm) in einen, mit einem Lochstopfen verschlossenen, Erlenmeyerkolben gelegt und anschließend für 3 Stunden einem Ozonstrom (erzeugt mit dem *Sander Ozonisorator Modell V*) ausgesetzt. Nach der Vorbehandlung wurden beide Synthesevarianten an jeweils einer Siliciumplatte versucht. In Tabelle 5.4 sind die Werte der Elementaranalysen dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Tabelle 5.4.: Zusammenstellung der Elementaranalysen von PS16 bis PS22.

Substanzbezeichnung/Reaktionsschritt	N/%	C/%	H/%	S/%
PS16/Behandelt mit Ozon	0	1.31	1.54	0
PS17/Klick Reaktion 1. Stufe	0	2.30	0.98	0
PS18/Klick Reaktion 2. Stufe	0.72	4.33	1.47	0
PS19/Klick Reaktion 3. Stufe	0.64	5.85	1.57	0
PS20/Behandelt mit Ozon	0	0.591	0.5	0
PS21/Nucleophil. Subst. 1. Stufe	0	4.57	1.06	0
PS22/Nucleophil. Subst. 2. Stufe	0.29	5.33	1.17	0

Wie den Ergebnissen der Elementaranalysen von PS16 und PS20 zu entnehmen ist, ist auch hier eine Oxidation der Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche nicht vollständig erfolgt. Die stetig ansteigenden Kohlenstoffwerte nach den einzelnen Reaktionsstufen und die Stickstoffwerte von PS19 und PS22 weisen darauf hin, dass die Reaktionen in dieser Versuchsreihe mit beiden Synthesewegen erfolgreich waren. Eine Untersuchung der einzelnen Stufen mittels IR-Spektroskopie unterstützt diese Annahme (siehe Anhang, Abschnitt 10.2, Abbildung 10.5 und 10.6). Dennoch konnte auch mit dieser Vorbehandlung keine höhere Funktionalisierungsdichte im Vergleich zur unbehandelten Siliciumplatte erhalten werden.

5.1.3. Vorbehandlung mit NaOH

Eine Siliciumplatte wurde (200 μm , 8 nm) einige Sekunden lang in verdünnter NaOH eingelegt, um die Oberfläche anzurauen und dadurch eine höhere OH-Gruppendichte auf dem

Material zu erhalten. Das resultierende Produkt wurde via Klick Reaktion funktionalisiert. In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Tabelle 5.5.: Zusammenstellung der Elementaranalysen von PS23 bis PS26.

Substanzbezeichnung/Reaktionsschritt	N/%	C/%	H/%
PS23/mit NaOH behandelt	0	0.43	0.59
PS24/Klick Reaktion 1. Stufe	0	3.54	2.34
PS25/Klick Reaktion 2. Stufe	0.74	5.38	1.53
PS26/Klick Reaktion 3. Stufe	0.57	5.26	1.53

Wie auch in den vorherigen Versuchen scheint eine Funktionalisierung erfolgt zu sein (siehe Tabelle 5.5 und Anhang, Abschnitt 10.2, Abbildung 10.7). Um die Auswirkungen der NaOH-Behandlung auf die Porengrößen bzw. die Porengrößenverteilung zu untersuchen und die anschließende Funktionalisierung zu verifizieren, wurden von PS23, PS24 und PS26 Stickstoffsorptionsmessungen angefertigt (siehe Abbildung 5.5).

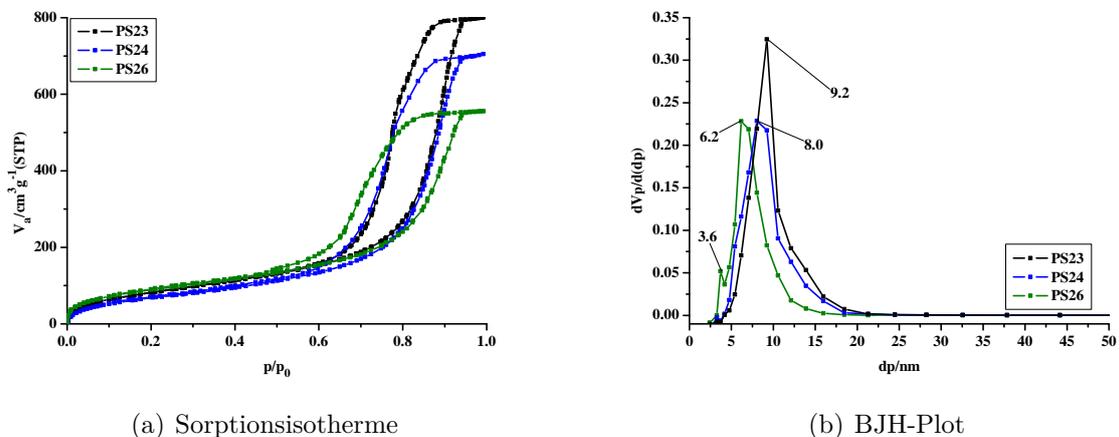


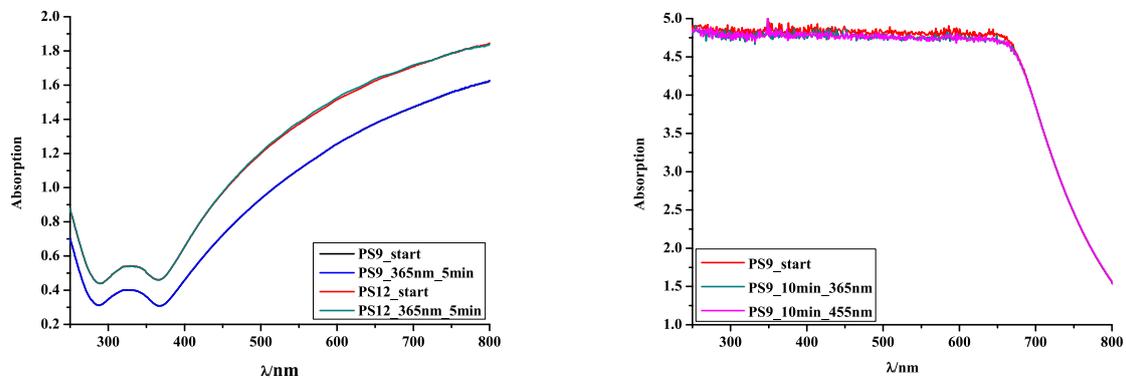
Abbildung 5.5.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von PS23, PS24 und PS26.

Die scheinbare spezifische Oberfläche von PS23, PS24 und PS26 beträgt $316 \text{ nm}^2/\text{g}$, $267 \text{ nm}^2/\text{g}$ und $337 \text{ nm}^2/\text{g}$, das Porenvolumen $72.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, $61.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $77.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porendurchmesser betragen 9.2 nm , 8.0 nm und 6.2 nm . Der Verlauf der Kurve von PS23 ähnelt stark dem Verlauf von SBA-15 mit der Porengröße von 9 nm .^[118] Da diese jedoch nicht die für den Typ-H1 erforderliche Symmetrie in der Hysterese aufweist, liegt hier eine

einfache Typ-IV-Isotherme vor. Durch die Behandlung mit NaOH scheinen nicht nur die Poren des Materials verbreitert worden zu sein (Siehe BJH-Plot, Abbildung 5.5, b) sondern auch eine dem SBA-15 ähnliche und somit eine OH-Gruppen reiche Oberfläche generiert worden zu sein. Die dadurch veränderten Adsorbat-/Adsorbens-Wechselwirkungen haben auch eine Veränderung der Hystereseform zur Folge. PS24 weist nach der Reaktion mit 11-Bromundecyltrichlorosilan eine geringere scheinbare spezifische Oberfläche, ein geringeres Porenvolumen und einen geringeren Porendurchmesser als PS23 auf, was auf eine erfolgreiche Funktionalisierung schließen lässt. Die Form der Kurve unterscheidet sich nur wenig von der Form von PS23. Die Kurve von PS26 (Siliziumplatte nach Stufe 3) unterscheidet sich deutlich von den anderen beiden (kann jedoch auch dem Typ-IV zugeordnet werden), zudem haben das Porenvolumen und die scheinbare spezifische Oberfläche der Substanz zugenommen. Die Gesamtmenge an aufgenommenem Stickstoff ist zwar gesunken (siehe Abbildung 5.5 (a)), da aber die Oberfläche und das Porenvolumen aus dem vorderen Bereich der Kurve bestimmt werden und dieser deutlich über dem vorderen Bereich von PS23 liegt, wurde für die Oberfläche auch ein größerer Wert erhalten. Dies deutet darauf hin, dass vor Beginn der Kapillarkondensation für PS26 ein größere Menge an Stickstoff adsorbiert wurde als bei PS23. Somit wurde vermutlich während der Reaktionen (PS24 zu PS25 und/oder PS25 zu PS26) ein Teil der äußeren Oberfläche abgetragen. Dies wird durch den BJH-Plot dieser Messung bestätigt. Während der Porendurchmesser der bereits funktionalisierten Poren durch die weitere Reaktion abnimmt, entstehen auf der Oberfläche weitere Poren mit einer Größe von 3.6 nm (siehe Abbildung 5.5 (b)). Dies liegt darin begründet, dass die durch das NaOH generierte SiO₂-ähnliche Oberfläche empfindlicher auf Basen reagiert, als das reine Silizium. Durch die Behandlung mit NaN₃ und DMF wurde diese augenscheinlich angegriffen. Leider konnte auch mit dieser Methode keine höhere Funktionalisierungsdichte nach der letzten Stufe erhalten werden, obwohl eine OH-Gruppen-reichere Oberfläche generiert werden konnte.

5.2. Untersuchung des Schaltverhaltens von PS9 und PS12

Um eine Funktion als Membran für diese Systeme zu gewährleisten, muss der Schaltvorgang der Azobenzolderivate in den Poren nachgewiesen werden. Im ersten Schritt wurde versucht die Schaltung mittels UV/Vis-Spektroskopie nachzuweisen. Hierzu wurden Versuche sowohl in Reflexions- als auch in Absorptionsgeometrie mit den funktionalisierten Siliciumplatten durchgeführt. In Abbildung 5.6 sind die Spektren der beiden Modi abgebildet.



(a) UV/Vis-Spektren gemessen in Reflexion

(b) UV/Vis-Spektren gemessen in Absorption

Abbildung 5.6.: UV/Vis-Spektren von PS9 und PS22 gemessen in Reflexion (a) und UV-Spektren von PS9 gemessen in Absorption (b).

Zunächst wurden die unbehandelten Siliciumplatten vermessen. Im Anschluss wurde das Silicium für den Reflexionsmodus 5 Minuten, für den Absorptionsmodus 10 Minuten mit einer LED (115 W) der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlt, um eine Schaltung vom *trans*-Isomer zum *cis*-Isomer zu erreichen, und dann nochmals vermessen. Beide Modi zeigten keine detektierbare Veränderung in den aufgenommenen Spektren. Im Absorptionsmodus wurde die Probe abermals mit der Wellenlänge $\lambda = 455$ nm bestrahlt, da ausgeschlossen werden sollte, dass in diesen Systemen das *cis*-Isomer das thermodynamisch stabilere Isomer darstellt. In beiden Fällen konnte ein Schaltvorgang via UV/Vis-Spektroskopie (siehe Abbildung 5.6) nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund hierfür ist ein elektronischer Übergang des Siliciums (siehe Abbildung 5.6 (a)) in der Reflexionsgeometrie im Azobenzol relevanten Bereich, welcher von der SiO₂-Schicht auf der Oberfläche des Siliciums stammt^[194] und somit die weniger intensiven Übergänge der Azobenzolmoleküle

überlagert. Ein weiterer Grund ist die dunkle Farbe des Siliciums und somit die starke Absorption des Lichtes im sichtbaren und UV-Bereich (siehe Abbildung 5.6 (b)). Daher wurde die Siliciumplatte gemörsert und mit BaSO₄ verrieben, doch auch mit der Methode ließen sich die azobenzolspezifischen Banden nicht detektieren (siehe Anhang, Abschnitt 10.2, Abbildung 10.8).

5.2.1. Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR

Da der Schaltvorgang mittels UV/Vis nicht nachgewiesen werden konnte, wurden im AK Valiullin (Universität Leipzig) Diffusionsmessungen mittels PFG-NMR mit der „pulsed field gradient spin echo“ (PFGSE)-Sequenz durchgeführt. Dafür wurde das Material mit einer zum Porenvolumen passenden Menge Toluol getränkt und vor und nach der Belichtung mit $\lambda = 365$ nm vermessen. In Abbildung 5.7 ist das Messprinzip dieser Sequenz schematisch dargestellt.

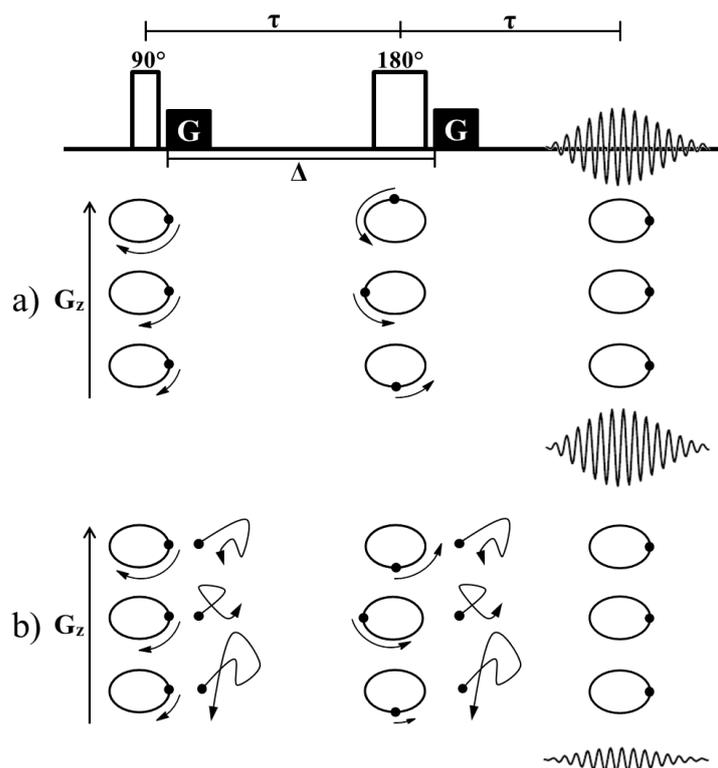


Abbildung 5.7.: PFGSE-Sequenz mit einem gepulsten Gradienten (G_z) in z-Richtung. Vollständige Refokussierung der Teilchen ohne Diffusion (a) und Experiment mit Diffusion, Teilchen bewegen sich während des Experiments (b).

Wird ein Atomkern mit dem Kernspin $\neq 0$ einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt ordnen sich die Atomkerne und somit ihre aus dem Drehimpuls J resultierenden magnetischen Momente μ relativ zum angelegten Magnetfeld an. Der Drehimpuls in diesem Magnetfeld kann nun wie ein Kreisel in einem Gravitationsfeld beschrieben werden. Hierbei entspricht das Magnetfeld B_0 dem Gravitationsfeld und das magnetische Moment dem Drehmomentvektor. Somit wird die Präzessionsbewegung der Spins entlang des Gravitationsfeldes (im Normalfall entlang der z-Achse) analog zum klassischen Kreisel vollführt. Wird nun ein Anregungspuls von 90° gegeben (siehe Abbildung 5.7), dreht sich die Magnetisierung in die xy-Ebene. Aufgrund verschiedener Resonanzen präzidieren die Spins mit unterschiedlichen Frequenzen, der sogenannten Lamor-Frequenz d.h sie drehen sich verschieden schnell. Während des Zeitraums τ verlieren die Spins ihre einheitliche Phasenbeziehung. Wird nun der sogenannte Refokussierungspuls (180°) eingestrahlt, invertieren die Frequenzen der einzelnen Spins (es erfolgt ein Richtungswechsel der Drehbewegung). Nach einem weiteren, zu dem zuvor identischen Zeitraum τ kommt es durch die Richtungsänderung zu einer Rephasierung oder Refokussierung der Frequenzen und das detektierte Signal (Echo) zeigt maximale Intensität.

Wird bei solch einem Experiment ein Magnetfeldgradient angelegt, wird eine ortsabhängige Resonanzbedingung geschaffen. Ohne Diffusion entspricht das Modell dem soeben beschriebenen Phänomen (Abbildung 5.7 (a)). Ohne Bewegung der Moleküle kommt es an verschiedenen Orten wieder zu einer Rephasierung. Diffundieren die Moleküle (wie es in der Realität der Fall ist) resultieren an verschiedenen Orten verschiedene Resonanzbedingungen während der beiden Gradientenpulse. Dieser Unterschied resultiert aus der Ortsänderung der Teilchen und dem ortsabhängigen Magnetfeld während der Gradientenpulse. Daraus folgt eine unvollständige Refokussierung der Spins nach dem Refokussierungspuls und das Signal des Echos wird schwächer (siehe Abbildung 5.7 (b)). Durch Variation der Gradientenstärke lassen sich somit verschieden schnelle Moleküle erfassen. Je stärker der Gradientenpuls, desto größere Auswirkungen hat die Ortsänderung der Moleküle auf das Echosignal. D.h., mit Zunahme der Gradientenstärke sinkt auch das Echosignal, da die nur die langsameren Moleküle erfasst werden, die Signale der schnellen Moleküle können dann nicht mehr detektiert werden. Die Intensitätsabnahme des Echos wird durch folgende Gleichung beschrieben.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\gamma^2 \cdot G^2 \cdot \delta^2 (\Delta - \delta/3) \cdot D) \quad (5.1)$$

Mit I_0 der Signalintensität ohne G , I der Intensität mit zwei Gradienten, δ der Dauer der Gradientenstärke G getrennt durch das Zeitintervall Δ , γ dem gyromagnetischen Anteil des verwendeten Kerns (hier ^1H) und D dem Diffusionskoeffizienten. Vereinfacht ausgedrückt:

$$I = I_0 \cdot \exp(-q^2 \cdot dt \cdot D) \quad (5.2)$$

Mit $q^2 = \gamma \cdot \delta \cdot G$ und $dt = \Delta - \delta/3$. Somit sind während der Messung alle Parameter bis auf die Diffusion bekannt. Wird nun $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ gegen $-q^2 \cdot dt$ aufgetragen, lässt sich aus der Steigung der erhaltenen Kurve der Diffusionskoeffizient bestimmen (siehe Abbildung 5.8).

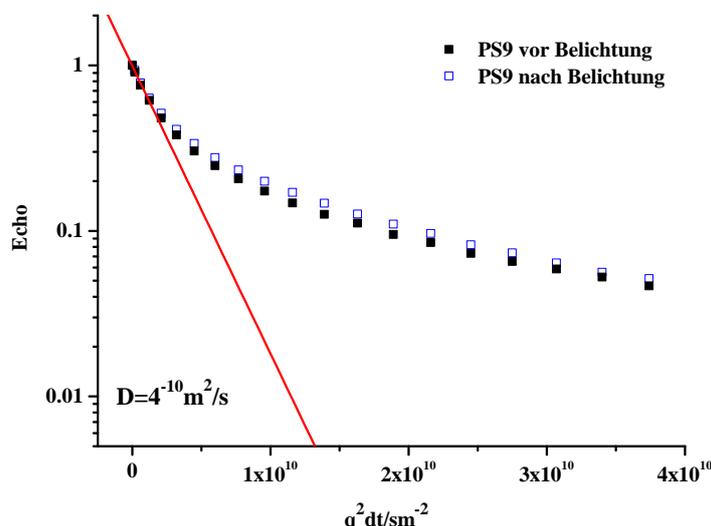


Abbildung 5.8.: PFG-MNR Messungen von PS9 vor und nach der Belichtung mit $\lambda = 365$ nm. Die rote Linie beschreibt die lineare Regression des vorderen Bereichs.

Der Eigendiffusionskoeffizient (Diffusion von Toluol ohne Fremdeinwirkung) liegt bei $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[195] der gemessene Wert bei $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Steigung wurde am Anfang der Kurve bestimmt, weil dort ein intensiveres Signal detektiert wurde. D.h. an diesem Prozess sind ein Großteil der Moleküle beteiligt, diese diffundieren schneller als die Moleküle im hinteren Teil der Kurve, welche vermutlich mit der äußeren Oberfläche interagieren und daher sehr langsam werden, jedoch auch langsamer als das freie Toluol, was darauf schließen lässt, dass dieser Wert die Diffusion durch die Poren darstellt.

Die Messungen sollten dazu dienen einen Unterschied in der Diffusion von Toluol durch die Poren des Siliciums zu detektieren. Durch die Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Azobenzolmolekül wird das Material hydrophiler, und daher sollte die Diffusion des hydrophoben Toluols in den Poren des Siliciums aufgrund der Abstoßung durch das Azobenzol schneller von statten gehen. Wie in Abbildung 5.8 zu erkennen ist, ist kein Unterschied in der Diffusion zwischen *cis*- und *trans*-Azobenzolmolekül zu sehen. Ein möglicher Grund dafür könnte eine zu geringe Besetzungsdichte der Poren des porösen Siliciums mit Azobenzolmolekülen sein, sodass der durch das Azobenzolmolekül verursachte Effekt nicht detektiert werden konnte. Des Weiteren ist über das Verhalten mit Lösungsmittel benetzter Azobenzolmoleküle in einem Festkörper in wechselnden Magnetfeldern nichts bekannt. Daher ist nicht bekannt, ob die Isomere unter diesen Bedingungen stabil sind. Diese Ergebnisse und die Problematik, dass die Siliciumplatten während der Syntheschritte bei höheren Temperaturen zerbrachen, ließ keinen Erfolg erwarten und daher wurde das Projekt eingestellt.

Funktionalisierung von porösem Glas (PG)

Die zu funktionalisierenden porösen Siliciumdioxidmembranen wurden vom Arbeitskreis Prof. Dirk Enke der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt. Zur Synthese der Membranen wird eine Glasschmelze aus 70 % SiO_2 , 23 % B_2O_3 und 7 % Na_2O hergestellt. Diese wird auf eine gewünschte Länge gewalzt und bei 300 °C - 400 °C für 1h getempert um Spannungsfreiheit zu gewährleisten. Die gewalzte Schmelze wird in Blöcke gesägt und dann mit einem Kernbohrer in verschiedenen Dicke Platten gebohrt, um aus den Stäben Scheiben herzustellen. Diese Scheiben werden mit Hilfe von Zweikomponentenklebstoff und einem Thermokleber auf einem Träger fixiert und mit einer Innenlochsäge in planparallele Scheiben geschnitten. Je nach gewünschtem Porendurchmesser werden die Scheiben nun thermisch behandelt, damit es zu der teilweisen sogenannten „Subliquidus-Entmischung“ zwischen den zwei ineinander liegenden Phasen (hier SiO_2 und Rest) kommt. Um einen Porendurchmesser nach BJH von 5 nm - 8 nm zu erhalten werden die Platten für 24h bei 500 °C getempert. Anschließend erfolgt eine Extraktion, um die natriumreiche Boratphase zu lösen. Je dicker die Platten, desto länger muss Extrahiert werden. Für eine Membran mit 2 mm Dicke wurde mit 3N HCl bei 95 °C für 24h extrahiert, anschließend neutral gewaschen und getrocknet.^[196] Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 6.1 eine auf diesem Wege hergestellte Membran fotografisch abgebildet.



Abbildung 6.1.: Fotografie einer porösen Siliciumdioxidmembran.

Die in dieser Arbeit verwendeten SiO_2 -Membranen hatten einen Durchmesser von 20 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Porengröße sollte zwischen 5 nm und 8 nm betragen. Durch Stickstoffsorptionsmessungen wurde der tatsächliche Porendurchmesser der Membranen bestimmt. In Abbildung 6.2 sind die Isotherme und der BJH-Plot der Messung gezeigt.

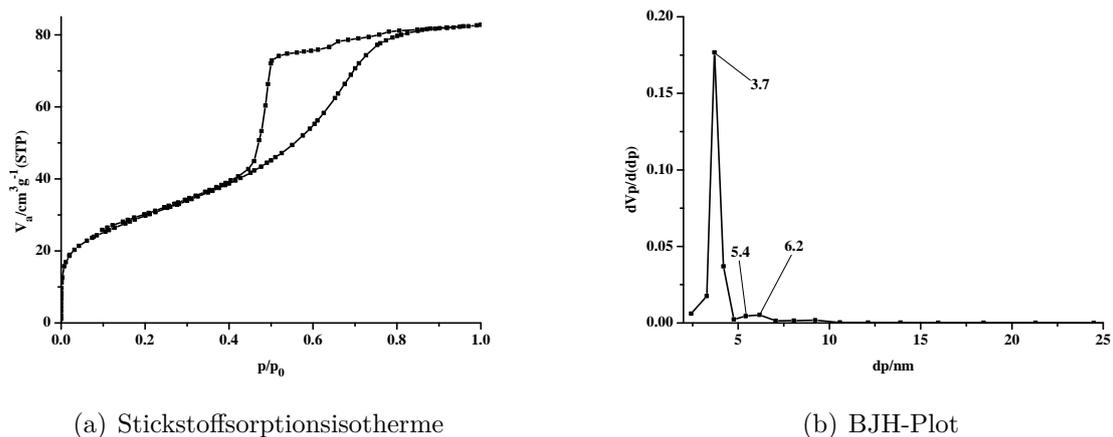


Abbildung 6.2.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von einer porösen Siliciumdioxidmembran.

Der tatsächliche Porendurchmesser nach BJH wurde mit 3.7 nm bestimmt. Die scheinba-

re spezifische Oberfläche des Materials beträgt $106 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen $24.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Neben dem Porendurchmesser von 3.7 nm , sind noch zwei weitere Porengrößen, welche prozentual gesehen einen sehr geringen Anteil der Poren einnehmen, gemessen worden. Diese entsprechen einem Durchmesser von 5.4 nm und 6.2 nm und erklären die zwei kleinen Abstufungen auf dem Desorptionsast der Sorptionsisotherme. Diese kann der Typ-IV-Isotherme mit der Hysteresenform des Typs H2 zugeordnet werden.^[189] Die Porenstruktur poröser Gläser ist dreidimensional und ist Folge der Synthesemethode.^[197] Auch für diese Materialien stößt ähnlich wie beim porösen Silizium die BJH-Methode an ihre Grenzen, da die Porenradienverteilung zu eng berechnet wird.^[197] Der stufenartige Teil des Desorptionsastes in der Hysterese entsteht vermutlich durch eine diskontinuierliche Desorption, die durch die für die Messmethode wahrnehmbaren Anteile an verschiedenen Porengrößen verursacht wird. Das IR-Spektrum (Abbildung 6.3) der Membran weist die für Siliciumdioxid spezifischen Banden und eine zusätzliche Bande, die der Struktur der verbliebenen natriumreichen Boratphase zugeordnet werden kann.^[198]

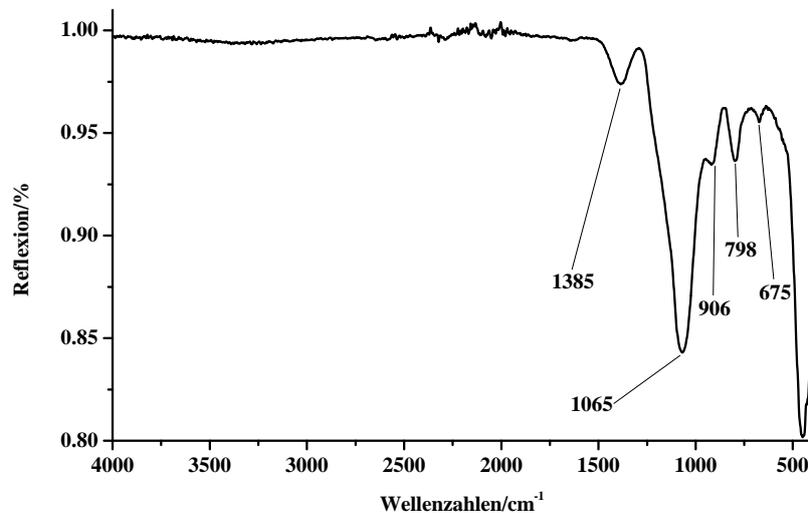


Abbildung 6.3.: IR-Spektrum von PG0.

Zusätzlich zu den SiO_2 -spezifischen Banden bei 1065 cm^{-1} (Si-O-Si-Valenz), 906 cm^{-1} (Si-OH-Valenz), 798 cm^{-1} (Si-O-Si-Valenz) und 675 cm^{-1} (Si-O-Valenz) ist bei 1385 cm^{-1} eine B_xO_x -Valenz zu beobachten.

Für die Funktionalisierung der Membranen wurde die Variante a) aus dem vorherigen Abschnitt (Abschnitt 5) verwendet (vergl. dazu Abbildung 5.3). Statt des langkettigen

11-Bromundecyltrichlorosilan wurde jedoch das kurzkettige 3-Bromtrichlorsilan eingesetzt. Die Synthesebedingungen wurden an das jeweilige Material angepasst. Nach jedem Syntheseschritt wurden die Materialien mit Ultraschall behandelt, um nicht abreagierte Substanzen auch aus den Poren zu waschen. Bevor die Funktionalisierung beginnen konnte, wurde die Oberfläche des Material oxidativ gereinigt. Dazu wurde die Membran mit Piranha-Lösung und anschließend mit einem ammoniakalischen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch behandelt. Die vollständigen Synthesebedingungen sind im Anhang, Abschnitt 11.1 zu finden. Um den Fortschritt der Reinigung verfolgen zu können wurden von den Materialien vor und nach der Behandlung mit der Piranha-Lösung Elementaranalysen durchgeführt. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse dieser zu finden.

Tabelle 6.1.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der gereinigten Siliciumdioxidmembran.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%
PG0 (pure Membran)	0	0.07	0.2
PG1 (Membr. gereinigt)	0.37	0.04	0.3

Wie in Tabelle 6.1 am Stickstoffwert von PG1 zu erkennen ist, scheint das zur Neutralisation verwendete Ammoniak nicht aus den Poren der Membran entfernt worden zu sein. Auch nach weiterem zweistündigem Ausheizen bei 120 °C im Vakuum konnte der Stickstoffwert nicht gesenkt werden. Daher wurde für die nächsten Funktionalisierungsreihen verdünnte NaOH anstelle NH_3 verwendet. Trotz des Ammoniakgehaltes in den Poren wurden Vorversuche zur Funktionalisierung mit dieser Membran durchgeführt. Dazu wurde das Material im ersten Schritt mit 3-Bromtrichlorsilan in Toluol und im zweiten Schritt mit NaN_3 in über Molsieb getrocknetem DMF bei 70 °C umgesetzt. Die Synthesen und die Analytik dieser Versuchsreihe sind im Anhang, Abschnitt 11.1 und Abschnitt 11.2 zusammengefasst. Nach der Behandlung im Vakuum hatte die Membran bereits kleine Haarrisse und begann während der ersten Stufe zu zerbrechen. Daher wurde die Membran in der nächsten Versuchsreihe nicht mehr im Vakuum getrocknet, dennoch brachen nach jeder Stufe einzelne Stücke ab, bis die Membran nach der zweiten Stufe in zwei Hälften brach. In Tabelle 6.2 sind die Werte der Elementaranalysen dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Nach der ersten Stufe ist ein deutlicher Anstieg des Kohlenstoffgehaltes zu erkennen, was auf eine Ankondensation von Chlorsilan an das SiO_2 hindeutet. Nach der zweiten Stufe ist ein Anstieg des Stickstoffwertes zu verzeichnen, der auf eine nukleophile Substitution

Tabelle 6.2.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der funktionalisierten porösen Siliciumdioxidmembran.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%
PG4 (Membr. gereinigt)	0	0.23	0.08
PG5 (1. Stufe)	0	0.81	0.15
PG6 (2. Stufe)	0.626	1.13	0.2
PG7 (3. Stufe)	0.272	0.93	0.26

durch das Azid hinweist. Die gelbe Farbe von PG7 lässt den Schluss zu, dass auch das Azobenzolmolekül mit dem Gerüst reagiert hat. Der Abfall des Stickstoffwertes von PG6 zu PG7 lässt vermuten, dass nach der Synthese von PG6 nicht das gesamte freie Azid aus den Poren entfernt werden konnte. Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen zusätzlich zu den Banden der reinen Membran, Schwingungen, die sich den eingesetzten funktionellen Gruppen zuordnen lassen. In Abbildung 6.4 sind diese dargestellt.

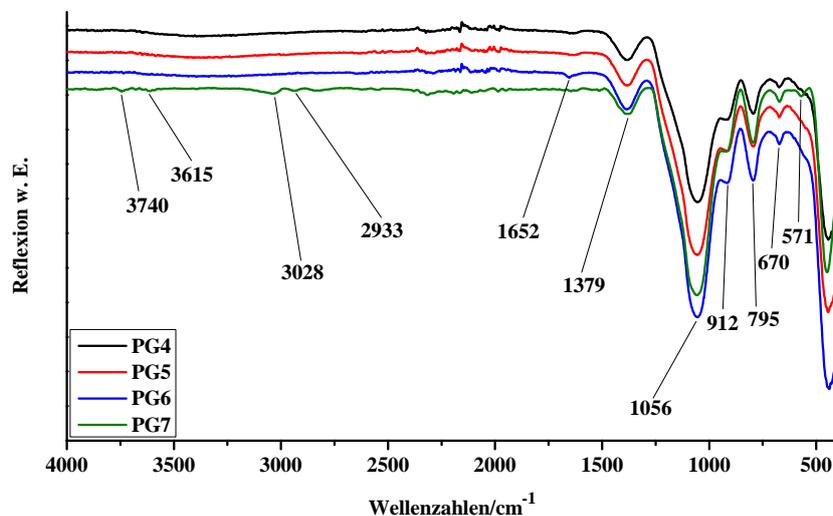


Abbildung 6.4.: IR-Spektrum von PG4, PG5, PG6 und PG7.

Zusätzlich zu den Banden der Siliciumdioxidmembran bei 3740 cm^{-1} (Si-OH-Valenz), 3615 cm^{-1} (OH-Valenz, Wasser), 1379 cm^{-1} (B_xO_x -Valenz), 1056 cm^{-1} (Si-O-Si-Valenz), 912 cm^{-1} (Si-OH-Valenz), 795 cm^{-1} (Si-O-Si-Valenz), 670 cm^{-1} (Si-O-Valenz), sind bei

3028, 2933 cm^{-1} CH-Schwingungen, bei 1652 cm^{-1} die C=C-Valenz und bei 571 cm^{-1} eine CF_3 -Schwingung zu beobachten. Diese stützen die Annahmen, die aus den Werten der Elementaranalysen geschlossen wurden. Von PG4, PG5 und PG7 wurden zusätzlich Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt. PG6 wurde nicht vermessen, da von den beiden großen Stücken nichts abgebrochen wurde, da dies vermutlich zu weiteren Haarrissen geführt hätte. In Abbildung 6.5 sind die Isothermen und die BJH-Plots der einzelnen Messungen gezeigt.

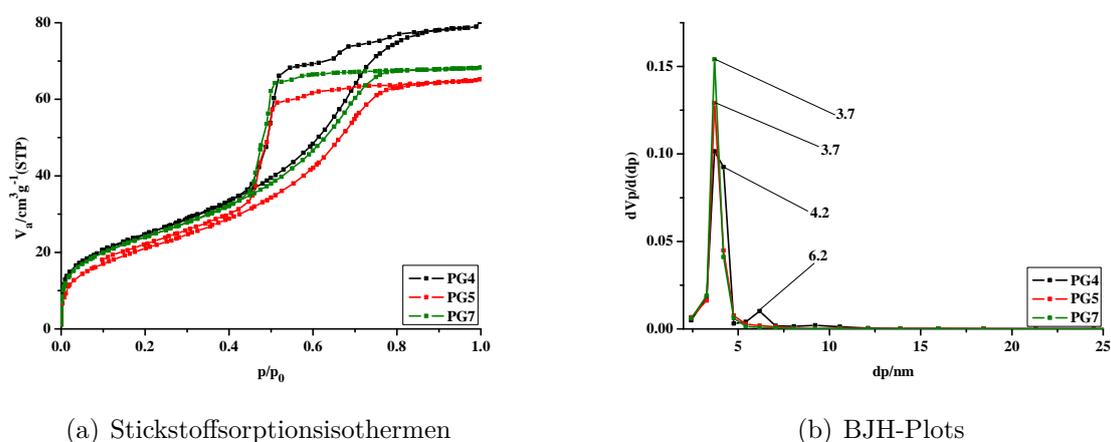


Abbildung 6.5.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von PG4, PG5 und PG7.

Für PG4 wurde eine scheinbare spezifische Oberfläche von $91 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $21.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt. Nach der Funktionalisierung mit 3-Bromtrichlorsilan wurde eine Oberfläche von $78 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $18.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ermittelt. Nach dem letzten Funktionalisierungsschritt betrug die Größe der Oberfläche $88 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen $20.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Porendurchmesser wurde bei jeder der Verbindungen mit 3.7 nm bestimmt. PG4 weist jedoch analog zu PG0 einen geringen Anteil an weiteren Poren (6.2 nm) auf, dies ist auch hier an der Stufe am Desorptionsast zu erkennen. Die erneute Zunahme der Oberfläche und des Porenvolumens wurde vermutlich durch die basischen Bedingungen bei der Synthese von PG6 hervorgerufen. Vermutlich wurde ein Teil der Oberfläche des Materials abgetragen. Da bei der vorherigen Versuchsreihe das gleiche Phänomen beobachtet werden konnte, ist diese Annahme sehr wahrscheinlich.

Das verbliebene große Stück der Membran wurde UV/Vis-spektroskopisch auf das Schaltverhalten des Azobenzols untersucht. Dazu wurde es in einen Absorptionsprobenträger eingespannt und je vor Belichtung, nach Belichtung mit einer LED der Wellenlänge 365 nm

(115 W) und nach der Belichtung mit einer LED der Wellenlänge 455 nm (69 W) vermessen. In Abbildung 6.6 sind die Spektren der Versuchsreihe dargestellt.

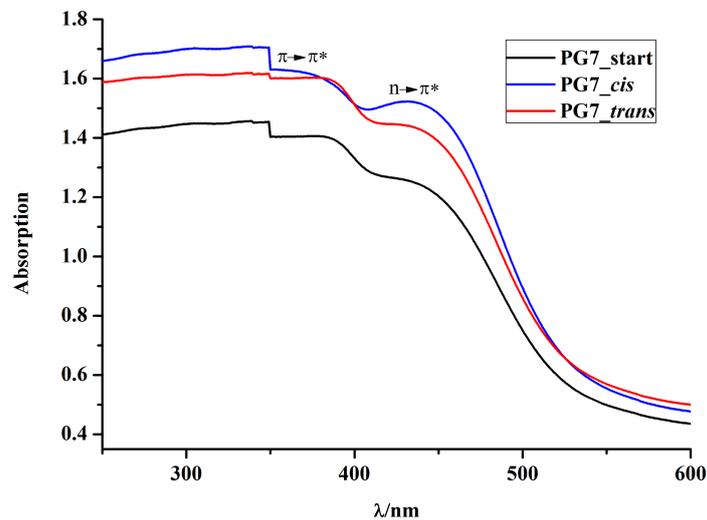


Abbildung 6.6.: UV/Vis-Spektren von PG7.

Wie in Abbildung 6.6 zu erkennen ist, nimmt die Intensität des Signals des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nach der Belichtung mit der Wellenlänge von 365 nm. Nach nochmaligem Belichten mit 455 nm nimmt diese wieder zu. Dies belegt, dass die Azobenzolmoleküle in den Membranen schaltbar sind und eine Verwendung der Membranen zur Trennung von Molekülen durchaus Potenzial hat. Leider waren weitere Messungen nicht möglich, da das Membranstück sehr uneben war und sich nicht permanent fixieren ließ ohne zu zerbrechen. Nach der letzten Messung ist das Stück durch den Druck des Probenträgers in zwei Teile zerbrochen und war nicht mehr groß genug um erneut vermessen zu werden.

Ein weiterer Versuch die Membran nach der Funktionalisierung als Ganzes zu erhalten, war der Verzicht auf die Aufreinigung durch Ultraschall nach den Synthesen. Doch auch diese Membran ist während der Funktionalisierung in viele kleinere Stücke zerbrochen. Vermutlich sind 2 mm für das hier vorgestellte Vorhaben zu dick, sodass die während der Synthesen entstehenden Kapillarkräfte zu stark für die Integrität der Membran scheinen.

Synthese und Funktionalisierung von SBA-15

7.1. Switchable Wettability in a Porous Bulk Material: Synthesis and Functionality of an Azobenzene Grafted Silica Material

Der folgende Artikel wurde in dieser Form bei der Zeitschrift *Microporous and Mesoporous Materials* im Jahre 2014 eingereicht und handelt von der Synthese und Charakterisierung eines neuen, mit einem photoschaltbaren Azobenzolmolekül funktionalisierten SBA-15 Materials (Azo-SBA). Das gewünschte Ziel dieser Arbeit war ein von hydrophob zu hydrophil schaltbares Pulver zu generieren. Der entscheidende Vorteil diese Eigenschaften in einem mesoporösen Material zu erhalten, besteht in erster Linie in der großen spezifischen Oberfläche und dadurch in den vielen aktiven Zentren des Materials. Die Synthese erfolgte, wie in den vorherigen zwei Kapiteln beschrieben, in drei Stufen. Durch eine geschickte Wahl des durch die lange Kohlenstoffkette sehr flexiblen Linkermoleküls (11-Bromundecyltrichlorosilan), an dem das Azobenzolmolekül verankert wurde, konnte mit Hilfe der ohnehin unebenen Oberfläche von SBA-15 ein rauher Untergrund generiert werden. Dieser ist besonders wichtig, da durch eine raue Oberfläche ein größerer Effekt in der Änderung der Hydrophilie erfolgen kann, als bei glatten Oberflächen.^[176]

Die Wahl des Azobenzolmoleküls spielte dabei auch eine wichtige Rolle. In dieser Ar-

beit wurde ein Azobenzolmolekül mit einer CF_3 -Kopfgruppe (CF_3AZO) gewählt, um dadurch ein besonders hydrophobes Grundgerüst zu erhalten. Die Untersuchung des Schaltverhaltens und damit der Änderung der Hydrophilieeigenschaften des Materials wurden mit eigens entwickelten Releaseexperimenten mit Toluol und THF durchgeführt. Dazu wurde das Pulver in beiden Konfigurationen im ersten Schritt in dem entsprechenden Lösungsmittel gerührt. Nachdem das Lösungsmittel abgesaugt war, wurde das Pulver in Ethanol überführt. Nach einer definierten Zeit wurde das Pulver aus dem Lösungsmittel entfernt und das Ethanol mittels UV/Vis-Spektroskopie vermessen. In Abbildung 7.1 sind die Spektren der Experimente und das dazugehörige Azobenzolderivat gezeigt.

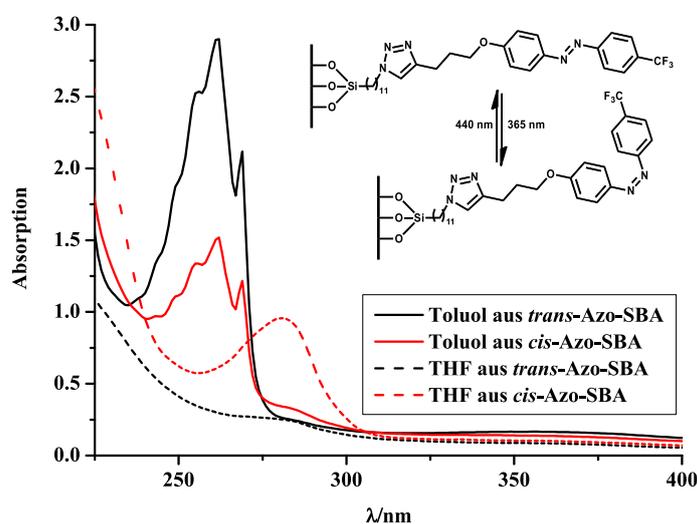


Abbildung 7.1.: UV/Vis-Spektren der Releaseexperimente mit Toluol und THF aus Azo-SBA.

Das Pulver wurde 4h im Ethanol belassen um ein Gleichgewicht zwischen den Molekülen in den Poren und denen in der Lösung herzustellen. Somit war es möglich zu kontrollieren, ob der gewünschte Effekt eingetreten ist. Die in Abbildung 7.1 gezeigten Spektren weisen genau darauf hin. Das Pulver, welches die Moleküle in *trans*-Konfiguration beinhaltet hat mehr Toluol aufgenommen und anschließend wieder abgegeben, als das Pulver mit den in *cis*-Konfiguration geschalteten Molekülen. Die Experimente mit THF ergaben den umgekehrten Effekt.

Switchable Wettability in a Porous Bulk Material: Synthesis and Functionality of an Azobenzene Grafted Silica Material

Lydia Gräfenstein^a, Marscha Ried^b, Isabell Köhl^b, Rainer Herges^b and Wolfgang Bensch^{a*}

^a Institute of Inorganic Chemistry, Max-Eyth-Strasse 2, D-24118 Kiel, Germany.

^b Institute of Organic Chemistry, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel. Fax: +49431 8801558; Tel: +494318802440; E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

RECEIVED

*this work has been supported by DFG (SFB677)

*corresponding author: Fax: +494318801520; Tel: +494318802091; E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Abstract:

Mesoporous SBA-15 silica was functionalized with a photo switchable CF₃ terminated azobenzene molecule to generate a switchable hydrophilic/hydrophobic area at the inner surface of the mesopores of this bulk material via click chemistry. The change of wettability is demonstrated by release experiments using toluene and tetrahydrofurane.

Keywords:

Azobenzene, silica material, wettability, SBA-15, molecular switch

1. Introduction

Well-ordered mesoporous silica materials (MSMs) with their highly interesting properties like biocompatibility, large specific surface areas and variable adjustable pore diameters and volumes, are in focus of research, especially after functionalization with organic molecules. Different applications like as catalysts [1-5], as molecule absorbers [6-9], as templates [10, 11] or for the controlled drug release [12-16] are discussed. The release of molecules confined in the pores of MSMs might be initiated by external stimuli like pH-value changes [17-21], temperature [22, 23], chemical reactions *e.g.* redox reactions [24-26] or light irradiation.[27-29]

The most established ways to generate such functional MSMs by covalent anchoring of organic molecules at the inner pore walls is achieved by the post synthetic grafting approach or co-condensation.[30-32] Often the target molecules cannot be anchored on the pore wall surface in a one-step synthesis, and therefore after grafting or co-condensation an additional chemical reaction is an opportunity to synthesize molecules step-by-step. An elegant approach is the well-established click

chemistry for the successful generation/creation of a desired molecule.[15, 33-37]

The reversible response to light makes azobenzene molecules attractive candidates for functionalization. During the switching process between the *trans* and *cis* form of azobenzene molecules, several phenomena on molecular nano level like *e.g.* change of pore size or wettability are observable.[38-42] First attempts with grafting azobenzene molecules on MSMs were demonstrated by Brinker *et al.*[43] Applying such an azobenzene grafted MSM it was demonstrated that the release of cholesterol from the pores can be significantly accelerated by continuous photo isomerization of the azobenzene molecules.[44] Because of the highly reversible switching between the two isomers, photo responsive systems for several applications in porous materials were studied.[45-66]

Another opportunity to use azobenzene molecules is the synthesis of photo responsive hydrophobic/hydrophilic surfaces. First results with monolayers of polymers with azobenzene side chains exhibiting hydrophobic/hydrophilic properties were published by Seki *et al.* [67-69] and Menzel *et al.* [70] In the following years different polymers with various azobenzene side chains on silica substrates were investigated.[71-77] Besides the usage of azobenzene containing polymers, promising results were also obtained anchoring azobenzene based switches on the silicon surface.[78-86] Pei *et al.* [81] and Demirel *et al.* [84] applied azobenzene molecules with a polar head group and demonstrated that the change of hydrophobicity/hydrophilicity is not just caused by the *cis/trans* isomerization and the accompanied change of the dipole moment (for 1,2-diphenyldiazene from 0 D in *trans* configuration to 3 D in *cis* configuration [87]). The more important contributions are exerted by the functional group at the end of the azobenzene molecule and by the surface character of the substrate. Hence, a rougher surface leads to larger contact angles (CA) [72] and results in a larger hydrophobicity. Using a CF₃ group as the head group of an azobenzene molecule as functional group it is possible to generate superhydrophobic surfaces (CA > 150°).[83]

The aim of the present work was to transfer such properties to an inner surface of a mesoporous silica bulk material like SBA-15. Owing to the contribution of a long linker molecule between the azobenzene molecule and the uneven surface of the silica material we generate a rough surface, so that the switching process between the *cis* and *trans* configuration can cause a pronounced change in CA which is accompanied by an observable change of wettability. The switchable change between hydrophilicity and hydrophobicity at an inner surface is *e.g.* interesting for separation of different polarized molecules in solvent mixtures, allowing removal of the hydrophobic or the hydrophilic molecules by changing from *trans* to *cis*, and vice versa.

Here we report the synthesis and characterization of an optically reversible switchable hydrophobic-hydrophilic material abbreviated as Azo-SBA.

2. Experimental Section

All purchased chemicals were used without any purification. Chemical analyses (CHN) were performed with a HEKAtech Euro EA Elemental Analyzer, and the halogen analysis was done by

titration with 0.01 M AgNO₃ with Metrom Titrino736GP using the method of Schöniger. The IR spectra were recorded with an ATI Mattson Genesis, KBr matrix 4000-400 cm⁻¹, resolution 1 cm⁻¹. The sorption measurements were performed with a BelsorpMAX system, the purity of nitrogen was 5.0. All samples were activated under vacuum at 120 °C for two hours. The Azide-SBA (see below) was not measured because of the risk of explosion during the activation process. The solid state UV/Vis spectra were recorded with a Varian Cary5000 Photospectrometer in reflection mode; the samples were diluted with BaSO₄. The liquid samples were measured in the absorption mode. The CPMAS-NMR spectrum was collected on a Bruker Avance III solid state NMR spectrometer operating at 7 T using a Bruker 4 mm MAS probe. The liquid NMR data were obtained with a Bruker DRX 500 (500 MHz).

SBA-15 silica was synthesized according to literature procedure [88]. To a mixture of H₂O, HCl and P123 (Sigma Aldrich), tetraethylorthosilicate (TEOS) (Fluka, 99 %) was added at 35 °C. The mixture was aged at 80 °C for 24 h. After finishing the reaction, the product was extracted with HCl/EtOH (v:v = 1/27). The post synthetic modification with the azobenzene was realized in a three step process, with different azobenzene densities (calculation: ESI section 1).

The main part of the present work was performed with a switch density of 8 nm² per molecular switch and hence only the results of the analytic characterization of this material are presented. We note that similar analytical results were obtained for materials with different switcher densities. In the first step SBA-15 (**1**) was reacted with 11-bromoundecyltrichlorosilane (**2**) (95 %, ABCR) to form the Br-intermediate (Br-SBA (**3**), see scheme 1). A suspension consisting of 500 mg SBA-15 (**1**) in 30 mL absolute toluene under Schlenk conditions was mixed with 0.66 mL (2.25 mmol) 11-bromoundecyltrichlorosilane (**2**) and stirred at room temperature for 20 h. Afterwards the powder (**3**) was filtered off and washed with toluene and ethanol. This intermediate (**3**) was reacted with sodium azide (99.9 %, ABCR) as nucleophilic substituent to form an azide modified material (Azide-SBA (**4**), see scheme 1). In the next synthesis step, 163 mg (2.5 mmol) NaN₃ were added to a suspension of the Br-modified material (**3**) in 30 mL DMF and stirred for 48 h at room temperature yielding **4**. The product was filtered off and washed with 200 mL methanol, 20 mL H₂O and 40 mL methanol. In the last synthesis step the azobenzene was covalently bonded via a Huisgen cycloaddition reaction [89, 90] by adding (4-pent-4-yn-1-yloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)diazene (**5**) (synthesis, ESI, section 2.1) yielding the final molecule in the pores of SBA-15 (Azo-SBA (**6**), see scheme 1). A mixture of 2 mg of CuSO₄·5H₂O and sodium ascorbate dissolved in ca. 1 mL water and of 583 mg (1.76 mmol) 1-(4-(pent-4-yn-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)diazene (**5**) dissolved in 40 mL ethanol was mixed with **4** which was deposited in a flask. The reaction mixture was stirred 48 h at room temperature. Afterwards the powder was filtered off and washed with water and ethanol.

<Scheme 1>

To determine the CHN content in the silica matrix of each synthesis step elemental analyses were performed (see ESI, section 3). The decrease of the specific surface areas and the accompanied shrinkage of the pore diameter were followed by nitrogen-sorption measurements. For pure SBA-15 the specific surface area (S_{BET}) calculated with the BET method[91] yields $930 \text{ m}^2/\text{g}$ with a pore volume of $1.06 \text{ cm}^3/\text{g}$. The analysis of the desorption branch with the BJH approach[92] gives a pore diameter of 6.18 nm. These results are in good agreement with the original literature.[88] Each functionalization step leads to a reduction of S_{BET} and the of pore volumes (for Br-SBA $639 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$, Azo-SBA $415 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$). In the third and last stage of functionalization the pore diameter was 4.7 nm (see Fig 1).

<Fig. 1>

The IR spectra of the hybrid materials show the characteristic absorptions of the functional groups at 2930 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} (CH stretching vibration) for all functionalization steps, 2100 cm^{-1} (N_3 stretching vibration, characteristic for the azide [33, 83]) for Azide-SBA, 1650 cm^{-1} (CC stretching mode) for Br-SBA and Azo-SBA, 1440 cm^{-1} (NN stretching vibration) for Azo-SBA, and 1323 cm^{-1} and 673 cm^{-1} (CF_3 stretching and deformation vibration) for Azo-SBA (see Fig. 2), which appear or increase after each functionalization step.

<Fig. 2>

The successive decrease of the (100) reflection intensity in the X-ray powder pattern can be regarded as further indication for the successful incorporation of the molecules in the channels of SBA-15 (see Fig. 3).

<Fig. 3>

The definite proof for the covalent bonding of the organic molecule in the pores of SBA-15 is delivered by ^{29}Si -MAS-NMR studies of Br-SBA. The T^2 signal ($T^2 = -55 \text{ ppm}$) is well seen in the spectrum (see Fig. 4). Fitting the NMR-Peaks the amount of 11-bromoundecyltrichlorosilane in the sample was estimated as 3 %, in reasonable agreement with the analytically determined Br content in Br-SBA (see ESI, section 3.1).

<Figure 4>

The isomerization from *trans* to *cis* configuration and the reverse process after irradiation with UV

light of wavelength $\lambda = 365$ nm (115 W, 3 min) or visible light of $\lambda = 455$ nm (69 W, 3 min) is demonstrated by UV/Vis measurements (see Fig. 5). After the first irradiation the intensity of the π - π^* ($\lambda_{\text{max}} = 352$ nm) transition signal decreases significantly while the absorption of the n - π^* ($\lambda_{\text{max}} = 434$ nm) transition increases. After switching back to the initial state (*trans*) the switched molecule is capable to isomerize to the *cis* configuration again by irradiation. This procedure can be repeated more or less infinitely. The first isomerization from the *cis* back to the *trans* configuration is not completely reversible, but additional switching processes are without any observable irreversibility.

<Figure 5>

For studying hydrophilicity or hydrophobicity, two different sets of experiments were carried out: the first with toluene and tetrahydrofurane (THF) and a switcher density of 8 nm^2 per molecular switch, the second one with toluene and a switcher density of 13 nm^2 per molecular switch.. Both experiments were undertaken in the dark and the temperature was measured during irradiation evidencing a temperature increase of less than $2 \text{ }^\circ\text{C}$. During the first experiments the *cis* isomer was irradiated ($\lambda = 365$ nm) during the whole loading and release processes. For the experiments 30 mg of Azo-SBA were stirred for 2 h in 2 mL of toluene or THF. After filtering with a Büchner funnel under suction, 10 mg of the material were dispersed in 4 mL ethanol and stirred for 4 h. Afterwards, the powder was filtered off and the residual solution was analyzed by UV/Vis spectroscopy. The results of these experiments are graphically shown in Figure 6.

<Figure 6>

As can be seen in the spectra the *trans* sample released considerable more of the hydrophobic toluene molecules. This observation suggests that the *trans* sample absorbed a larger amount of toluene during the loading process than the *cis* sample. On the other hand, the hybrid with the azobenzene in the *cis* configuration, which is more polar than the *trans* material, releases more of the hydrophilic THF. Summarizing the results, the *cis* sample released 0.007 mol/L of toluene and 3.28 mol/L of THF, while the *trans* sample released 0.014 mol/L of toluene and 0.9 mol/L of THF. To prove whether toluene or THF were still present in the solid after the release experiments, the residual powders were stirred in 1 mL CDCl_3 for 12 h, removed by filtering and the filtrate was analyzed with $^1\text{H-NMR}$. Based on these results it seems that an equilibrium between molecules released from the hybrid material and those remaining in the pores was established suggesting that not the whole amount of adsorbed toluene or THF is released.

Another experiment was conducted because it is difficult to quantitatively determine the amount of absorbed solvent during the loading processes. Hence, there is no experimental proof whether the two materials absorbed identical amounts of solvent, but released different amounts. As a consequence, it is not proven that the difference of released solvent is caused by the azobenzene molecule. Therefore, an experiment with toluene was undertaken using an Azo-SBA material with a lower switcher density of 13 nm² per molecular switch to verify that the same tendency of results is obtained supporting the experimental findings discussed above.

For the uptake the Azo-SBA was stirred in toluene for 2 h without irradiation. After filtering with a Büchner funnel under suction the sample was divided into two sets consisting of 10 mg each. For the release experiment, one set was irradiated ($\lambda = 365$ nm) continuously while the second sample was stirred without irradiation. After removal of the Azo-SBA from the solutions, the residual solutions were analyzed with UV/Vis spectroscopy. As expected the *cis* isomer released more toluene (0.0013 mol/L) than the *trans* isomer ($7.39 \cdot 10^{-5}$ mol/L) (see Fig. 7). Whether pristine SBA-15 is also capable to absorb and release different amounts of toluene/THF under irradiation conditions was also investigated. SBA-15 was stirred with toluene without irradiation and under irradiation. The reaction conditions were identical with the uptake and release experiments performed with Azo-SBA. But the UV/Vis spectra of the released solvents of irradiated and non-irradiated SBA-15 samples show no significant differences (see ESI section 4). Therefore, the observed different uptake and release behavior of *trans/cis* Azo-SBA is caused by the different hydrophilicity/hydrophobicity in the two states.

<Fig. 7>

To exclude other influences onto the uptake and release behavior of the materials like the formation of large agglomerates or chunks of the functionalized samples formed during the functionalization process SEM pictures were taken of pure SBA-15 and Azo-SBA. According to these pictures (Fig. 8) the functionalization process did not significantly affect the morphology of SBA-15 and no pronounced aggregation of the particles can be observed.

<Fig. 8>

3. Conclusions

It was possible to modify the inner surface of SBA-15 with a photo responsive hydrophobic/hydrophilic azobenzene switch. The success was demonstrated by release experiments with toluene and tetrahydrofuran. Based on the large specific surface area of SBA-15 and on the possibility to control the switch density [55], it is possible to absorb different concentrations of molecules.

The results presented here are important for the development of new solvent separators, switchable chromatographic columns or drug storage and open a wide field for the synthesis of post synthetically grafted and reversible switchable materials with new functionalities.

4. Acknowledgements

To Thomas Echelmeyer (Prof. Dr. Leo van Wüllen) for solid state NMR, Lars H. Schilling for help with graphics, Tamás Simon (University of Hamburg) for SEM images and to SFB 677 for financial support.

5. Literature

- [1] Y.-J. Han, J.T. Watson, G.D. Stucky, A. Butler, *J. Mol. Cat. B: Enzym.*, 17 (2002) 1-8.
- [2] R. Palkovits, C.-M. Yang, S. Olejnik, F. Schüth, *J. Catal.*, 243 (2006) 93-98.
- [3] Y. Peng, J. Wang, J. Long, G. Liu, *Cat. Com.*, 15 (2011) 10-14.
- [4] E.M. Usai, M.F. Sini, D. Meloni, V. Solinas, A. Salis, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 179 (2013) 54-62.
- [5] J.-H. Park, S.-K. Kim, H.S. Kim, Y.J. Cho, J. Park, K.E. Lee, C.W. Yoon, S.W. Nam, S.O. Kang, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 10832-10834.
- [6] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A.M. Vidales, R.H. López, G. Zgrablich, *Colloid. Surface. A*, 241 (2004) 35-45.
- [7] Z. Wu, D. Zhao, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 3332-3338.
- [8] A.M.B. Furtado, D. Barpaga, L.A. Mitchell, Y. Wang, J.B. DeCoste, G.W. Peterson, M.D. LeVan, *Langmuir*, 28 (2012) 17450-17456.
- [9] Y. Jing, L. Wei, Y. Wang, Y. Yu, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 183 (2014) 124-133.
- [10] A.-H. Lu, W.-C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth, *Carbon*, 42 (2004) 2939-2948.
- [11] F. Schüth, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 3730-3750.
- [12] C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein, *Chem. Mater.*, 26 (2013) 435-451.
- [13] D. Tarn, C.E. Ashley, M. Xue, E.C. Carnes, J.I. Zink, C.J. Brinker, *Accounts. Chem. Res.*, 46 (2013) 792-801.
- [14] M. Oroval, E. Climent, C. Coll, R. Eritja, A. Aviñó, M.D. Marcos, F. Sancenón, R. Martínez-Mañez, P. Amorós, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 5480-5482.
- [15] S.B. Lee, H.L. Kim, H.-J. Jeong, S.T. Lim, M.-H. Sohn, D.W. Kim, *Angew. Chem.*, 125 (2013) 10743-10746.
- [16] B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariante, I. Díaz, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, 15 (2002) 500-503.
- [17] R. Casasús, E. Climent, M.D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 1903-1917.
- [18] H. Zheng, L. Xing, Y. Cao, S. Che, *Coord. Chem. Rev.*, 257 (2013) 1933-1944.
- [19] M. Xue, D. Cao, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *Nanoscale*, 4 (2012) 7569-7574.
- [20] S.R. Choi, D.-J. Jang, S. Kim, S. An, J. Lee, E. Oh, J. Kim, *J. Mater. Chem. B*, 2 (2014) 616-619.
- [21] Q. He, Y. Gao, L. Zhang, W. Bu, H. Chen, Y. Li, J. Shi, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 15190-15192.
- [22] C. de la Torre, A. Agostini, L. Mondragón, M. Orzáez, F. Sancenón, R. Martínez-Mañez, M.D. Marcos, P. Amorós, E. Pérez-Payá, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 3184-3186.
- [23] G. Martelli, H.R. Zope, M. Brovia Capell, A. Kros, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 9932-9934.
- [24] D.R. Radu, C.-Y. Lai, K. Jeftinija, E.W. Rowe, S. Jeftinija, V.S.Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13216-13217.
- [25] L. Chen, Z. Zheng, J. Wang, X. Wang, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 185 (2014) 7-15.
- [26] P. Nadrah, F. Porta, O. Planinsek, A. Kros, M. Gaberscek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 10740-10748.

- [27] T.D. Nguyen, K.C.F. Leung, M. Liong, Y. Liu, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *Adv. Funct. Mat.*, 17 (2007) 2101-2110.
- [28] J.L. Vivero-Escoto, I.I. Slowing, C.-W. Wu, V.S.Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 3462-3463.
- [29] C. Park, K. Lee, C. Kim, *Angew. Chem.*, 121 (2009) 1301-1304.
- [30] H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 121 (2009) 79–83.
- [31] S. Angloher, J. Kecht, T. Bein, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 3103-3108.
- [32] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.*, 118 (2006) 3290 – 3328.
- [33] J. Gao, X. Zhang, S. Xu, J. Liu, F. Tan, X. Li, Z. Qu, Y. Zhang, X. Quan, *Chem. Asian J.*, 9 (2014) 908-914.
- [34] D.I. Fried, A. Schlossbauer, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 147 (2012) 5-9.
- [35] L. Gräfenstein, S. Venkatachalam, L. van Wüllen, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640 (2014) 561-564.
- [36] M. Kar, N. Tiwari, M. Tiwari, M. Lahiri, S.S. Gupta, *Part. Part. Sys. Character.*, 30 (2013) 166-179.
- [37] R. Turgis, G. Arrachart, C. Delchet, C. Rey, Y. Barré, S. Pellet-Rostaing, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 4447-4453.
- [38] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.*, 6 (2004) 2595-2598.
- [39] C.J. Barrett, J.-I. Mamiya, K.G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter*, 3 (2007) 1249-1261.
- [40] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa, *Science*, 288 (2000) 1624-1626.
- [41] H. Sakai, Y. Orihara, H. Kodashima, A. Matsumura, T. Ohkubo, K. Tsuchiya, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13454-13455.
- [42] C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem*, 7 (2006) 868-878.
- [43] N. Liu, Z. Chen, D.R. Dunphy, J.-B. Jiang, R.A. Assink, C.J. Brinker, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 1773-1776.
- [44] Y. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem.*, 119 (2007) 2291-2294.
- [45] K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.P. Schröder, J. Caro, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 54 (2002) 15-26.
- [46] K. Maeda, T. Nishiyama, T. Yamazaki, T. Suzuki, T. Seki, *Chem. Lett.*, 35 (2006) 736-737.
- [47] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir*, 23 (2007) 11417-11420.
- [48] S. Angelos, E. Johansson, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2261-2271.
- [49] N. Liu, C.J. Brinker, *Photoresponsive Hybrid Silica Materials Containing Azobenzene Ligands, Smart Light-Responsive Materials*, John Wiley & Sons, Inc. 2008, pp. 457-507.
- [50] A. Bernardos, L. Mondragón, I. Javakhishvili, N. Mas, C. de la Torre, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J.M. Barat, S. Hvilsted, M. Orzaez, E. Pérez-Payá, P. Amorós, *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 13068-13078.
- [51] E. Besson, A. Mehdi, D.A. Lerner, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 803-809.
- [52] G. Sánchez, D. Curiel, I. Ratera, A. Tárraga, J. Veciana, P. Molina, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 6318-6326.
- [53] H. Qiu, M. Zhang, T. Gu, M. Takafuji, H. Ihara, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 18004-18010.
- [54] J. Liu, W. Bu, L. Pan, J. Shi, *Angew. Chem.*, 125 (2013) 4471-4475.
- [55] J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640 (2014) 595-603.
- [56] E. Kim, S. Seo, M.L. Seo, J.H. Jung, *Analyst*, 135 (2010) 149-156.
- [57] Y.A. Lau, B.L. Henderson, J. Lu, D.P. Ferris, F. Tamanoi, J.I. Zink, *Nanoscale*, 4 (2012) 3482-3489.
- [58] X. Jiang, N. Liu, R.A. Assink, Y. Jiang, C.J. Brinker, *J. Nanomater.*, 2011 (2011) 1-6.
- [59] S. Angelos, Y.-W. Yang, N.M. Khashab, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 11344-11346.
- [60] J. Wei, Y. Liu, J. Chen, Y. Li, Q. Yue, G. Pan, Y. Yu, Y. Deng, D. Zhao, *Adv. Mater.*, 26 (2014) 1782-1787.
- [61] Y. Wen, L. Xu, W. Wang, D. Wang, H. Du, X. Zhang, *Nanoscale*, 4 (2012) 4473-4476.
- [62] X. Mei, S. Yang, D. Chen, N. Li, H. Li, Q. Xu, J. Ge, J. Lu, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 10010-10012.
- [63] X. Wang, J. Wang, J. Di, J. Yu, L. Jiang, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 168 (2013) 121-125.
- [64] Y. Wang, B. Li, L. Zhang, H. Song, L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2012) 11-15.

- [65] Q. Yuan, Y. Zhang, T. Chen, D. Lu, Z. Zhao, X. Zhang, Z. Li, C.-H. Yan, W. Tan, ACS Nano, 6 (2012) 6337-6344.
- [66] F. Marlow, K. Hoffmann, J. Caro, Adv. Mater., 9 (1997) 567-570.
- [67] T. Seki, T. Tamaki, Chem. Lett., (1993) 1739-1742.
- [68] T. Seki, H. Sekizawa, R. Fukuda, T. Tamaki, M. Yokoi, K. Ichimura, Polym. J., 28 (1996) 613-618.
- [69] T. Seki, H. Sekizawa, S.-y. Morino, K. Ichimura, J. Phys.Chem. B, 102 (1998) 5313-5321.
- [70] H. Menzel, Macromol. Chem. Phys., 195 (1994) 3747-3757.
- [71] H.S. Lim, J.T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 14458-14459.
- [72] H.S. Lim, W.H. Lee, S.G. Lee, D. Lee, S. Jeon, K. Cho, Chem. Commun., 46 (2010) 4336-4338.
- [73] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, D. Prescher, Langmuir, 14 (1998) 4955-4957.
- [74] C. Radüge, G. Papastavrou, D.G. Kurth, H. Motschmann, Eur. Phys. J. E, 10 (2003) 103-114.
- [75] H. Ge, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, ChemPhysChem, 7 (2006) 575-578.
- [76] W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, Macromolecules, 39 (2006) 1300-1303.
- [77] T. Uekusa, S. Nagano, T. Seki, Macromolecules, 42 (2008) 312-318.
- [78] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brügggen, Appl. Surf. Sci., 222 (2004) 1-5.
- [79] N. Delorme, J.F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, Langmuir, 21 (2005) 12278-12282.
- [80] S. Pan, R. Guo, J. Peng, Z. Chen, H. Liu, W. Xu, J. Adhesion Sci. Technol., 25 (2011) 1393-1401.
- [81] X. Pei, A. Fernandes, B. Mathy, X. Laloyaux, B. Nysten, O. Riant, A.M. Jonas, Langmuir, 27 (2011) 9403-9412.
- [82] D. Yang, M. Piech, N.S. Bell, D. Gust, S. Vail, A.A. Garcia, J. Schneider, C.-D. Park, M.A. Hayes, S.T. Picraux, Langmuir, 23 (2007) 10864-10872.
- [83] J. Peng, P. Yu, S. Zeng, X. Liu, J. Chen, W. Xu, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 5926-5931.
- [84] G.B. Demirel, N. Dilsiz, M. Cakmak, T. Caykara, J. Mater. Chem., 21 (2011) 3189-3196.
- [85] M. Fujimaki, S. Kawahara, Y. Matsuzawa, E. Kurita, Y. Hayashi, K. Ichimura, Langmuir, 14 (1998) 4495-4502.
- [86] S. Pipolo, S. Corni, Langmuir, 30 (2014) 4415-4421.
- [87] V. Borisenko, D.C. Burns, Z. Zhang, G.A. Woolley, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 6364-6370.
- [88] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science, 279 (1998) 548-552.
- [89] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 3963-3966.
- [90] S. Prakash, T.M. Long, J.C. Selby, J.S. Moore, M.A. Shannon, Anal. Chem., 79 (2007) 1661-1667.
- [91] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
- [92] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 373-380.

Figure captions

Scheme 1 Functionalization of SBA-15 (**1**) silica with (4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)diazene (**5**) in a three step process.

Fig 1 Nitrogen-sorption measurements and BJH plots of pure SBA-15, Br-SBA and Azo-SBA.

Fig 2 IR spectra of pure SBA-15, Br-SBA, Azide-SBA and Azo-SBA.

Fig. 3 Powder diffraction pattern of pure SBA-15, Br-SBA, Azide-SBA and Azo-SBA

Fig 4 ²⁹Si-MAS-NMR spectrum of Br-SBA. Q³ and Q⁴ signals at -101 ppm and -110 ppm.

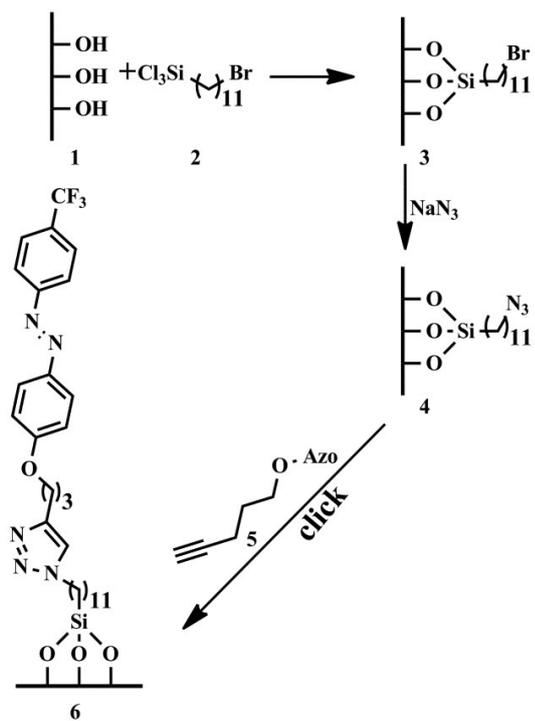
Fig 5 UV/Vis spectra to demonstrate the reversible switching process.

Fig 6 Toluene release from *cis*-Azo-SBA (grey, line) and from *trans*-Azo-SBA (black line), and THF release from *cis*-Azo-SBA (grey, dashed) and *trans*-Azo-SBA (black, dashed)

Fig. 7 Toluene release from *cis*-Azo-SBA (grey) and *trans*-Azo-SBA (black).

Fig. 8 SEM images of Azo-SBA top (left scale 2 μm , right scale 1 μm) and pure SBA-15 bottom (left scale 2 μm , right scale 1 μm)

Figures



Scheme 1

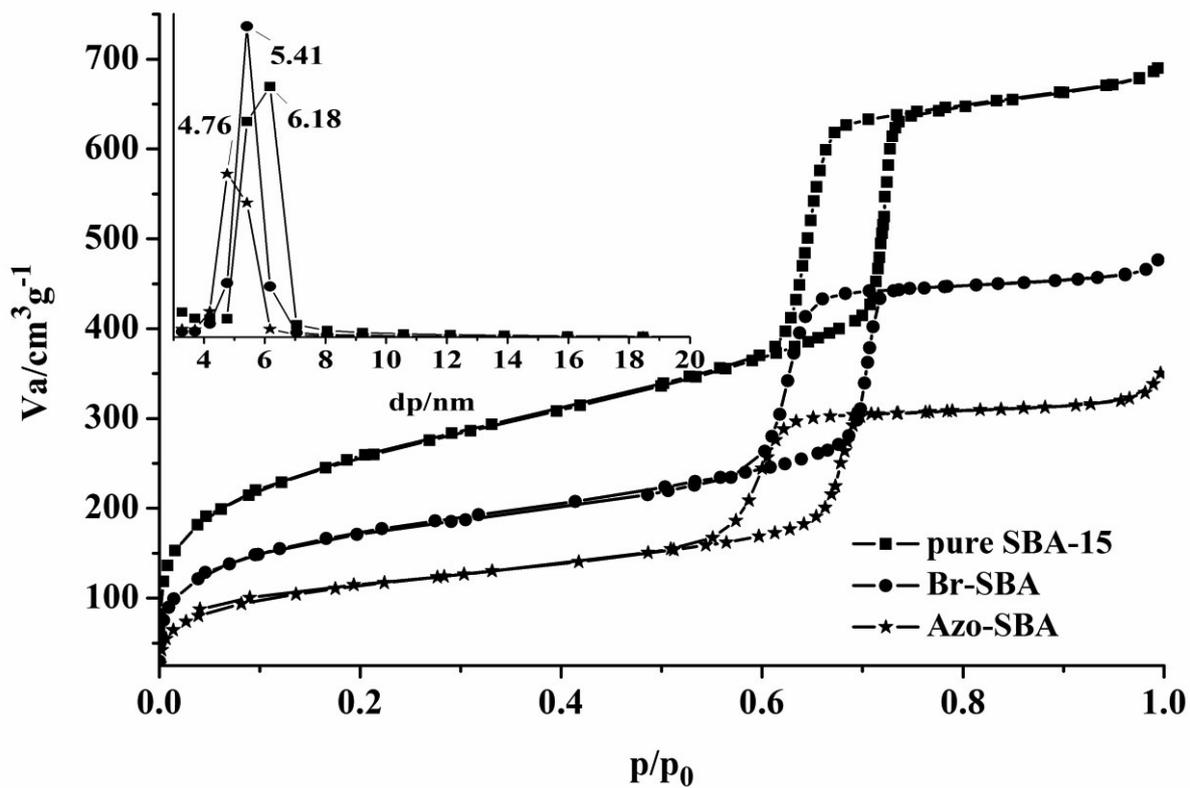


Figure 1

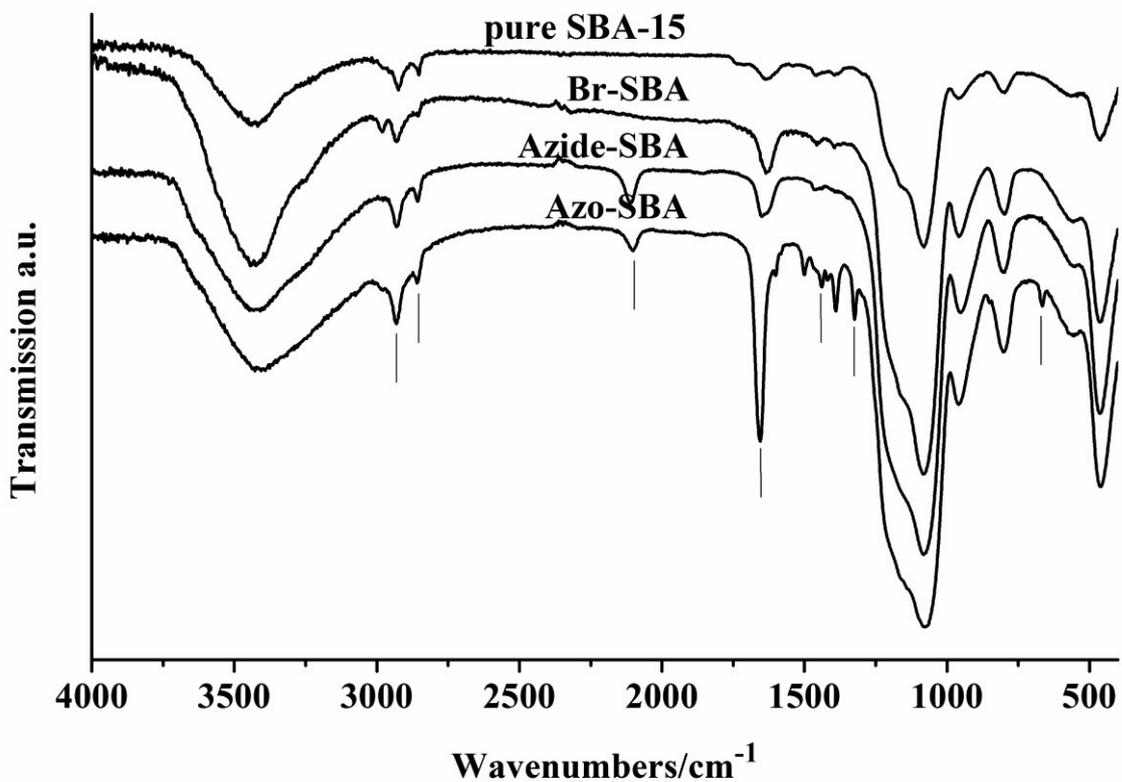


Figure 2

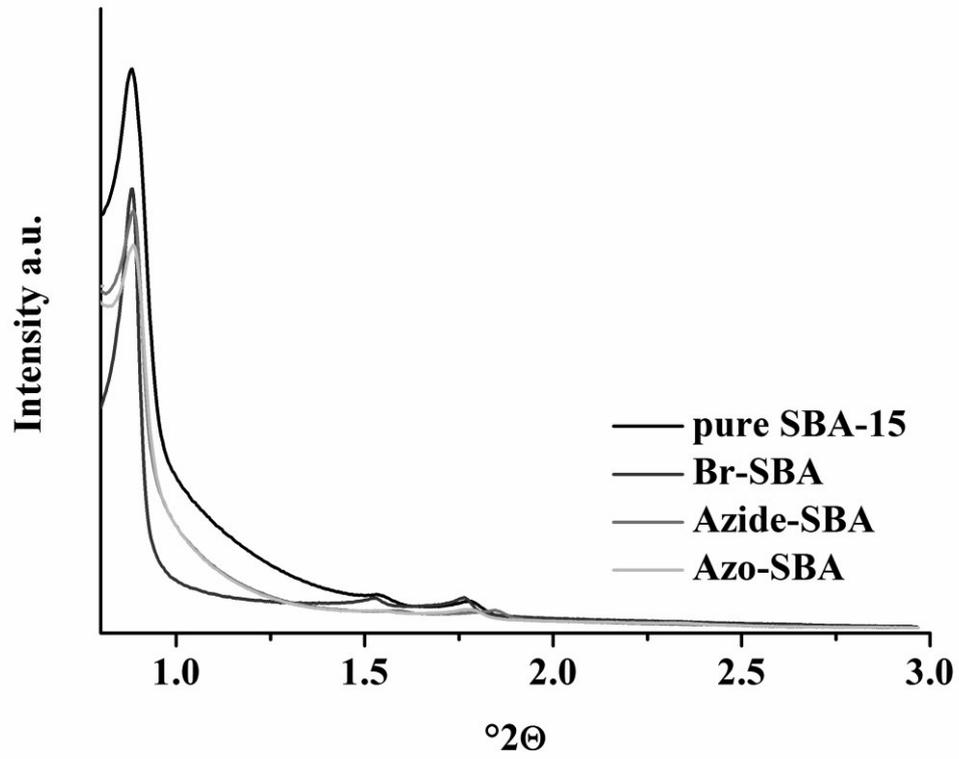


Figure 3

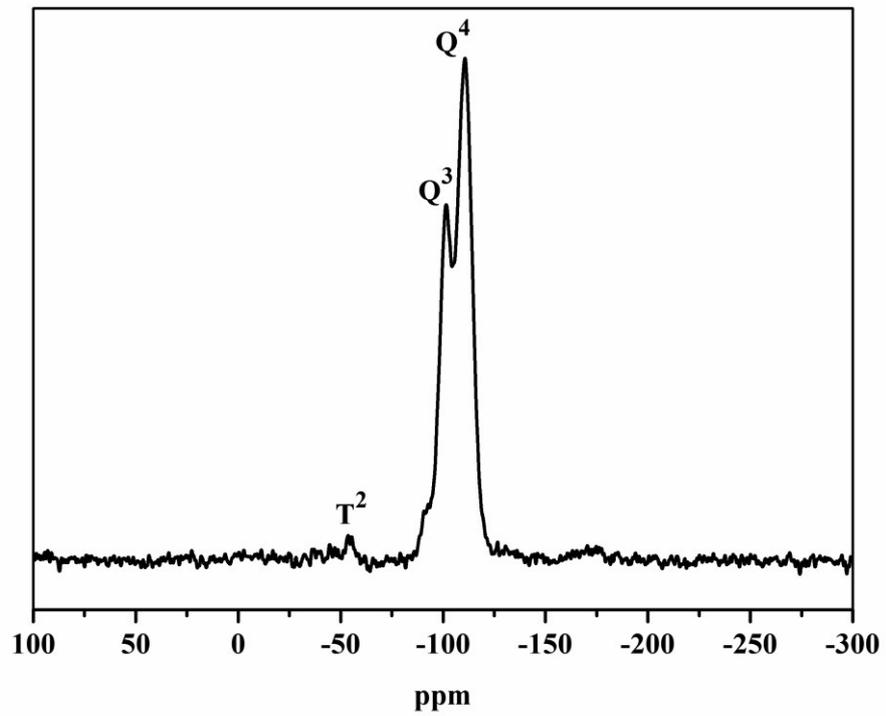


Figure 4

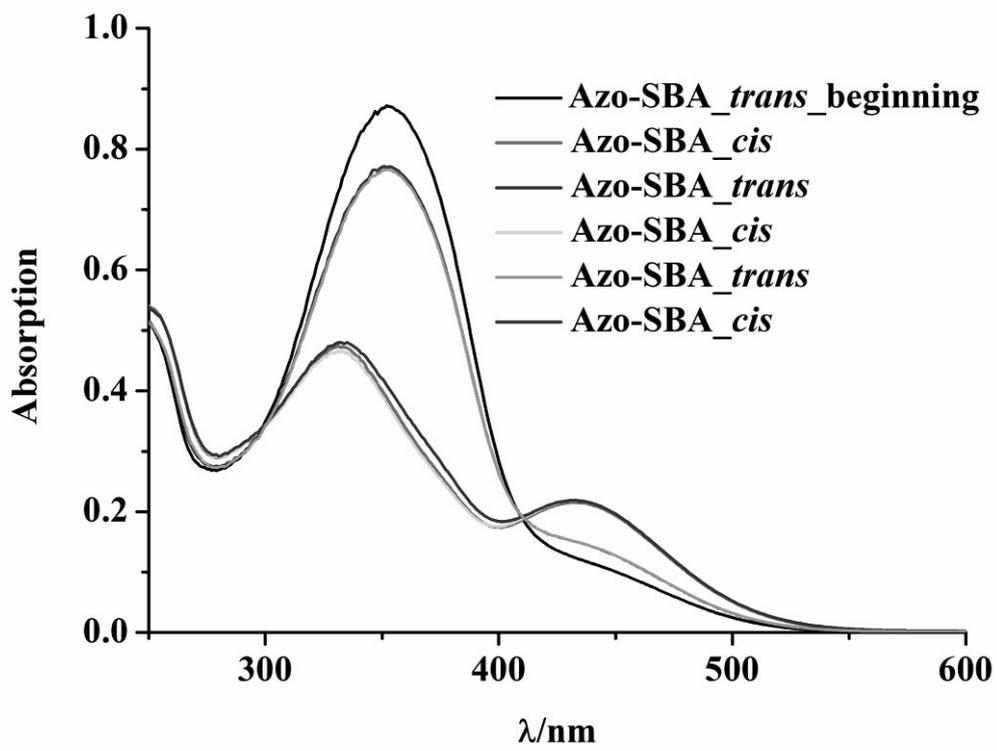


Figure 5

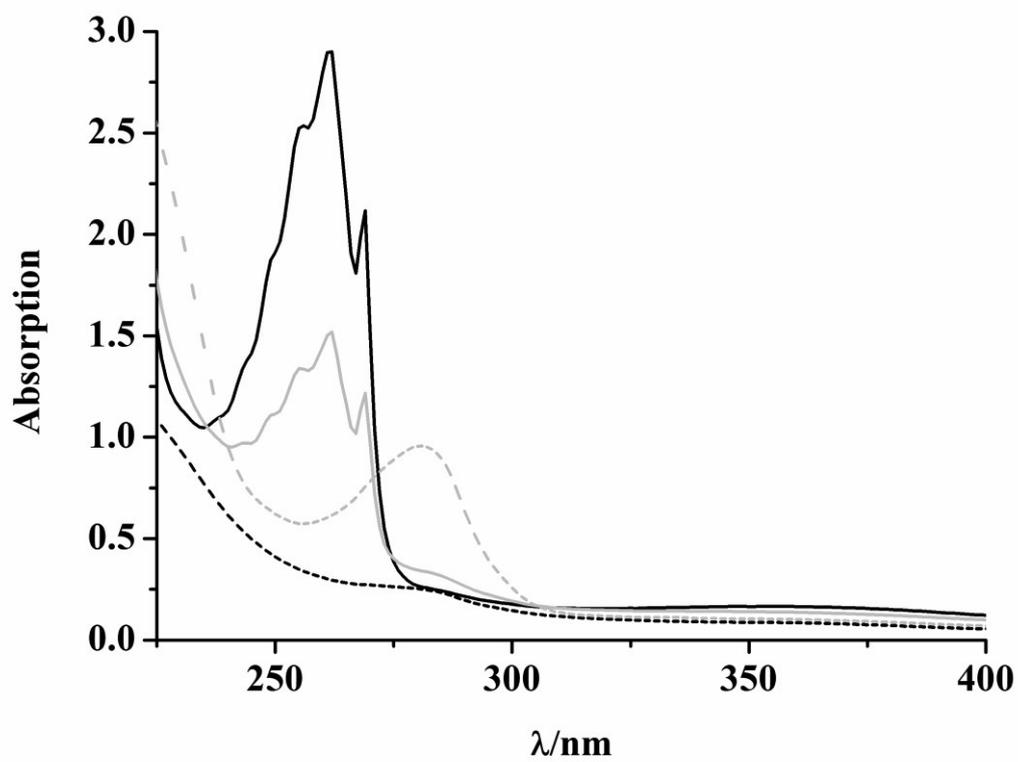


Figure 6

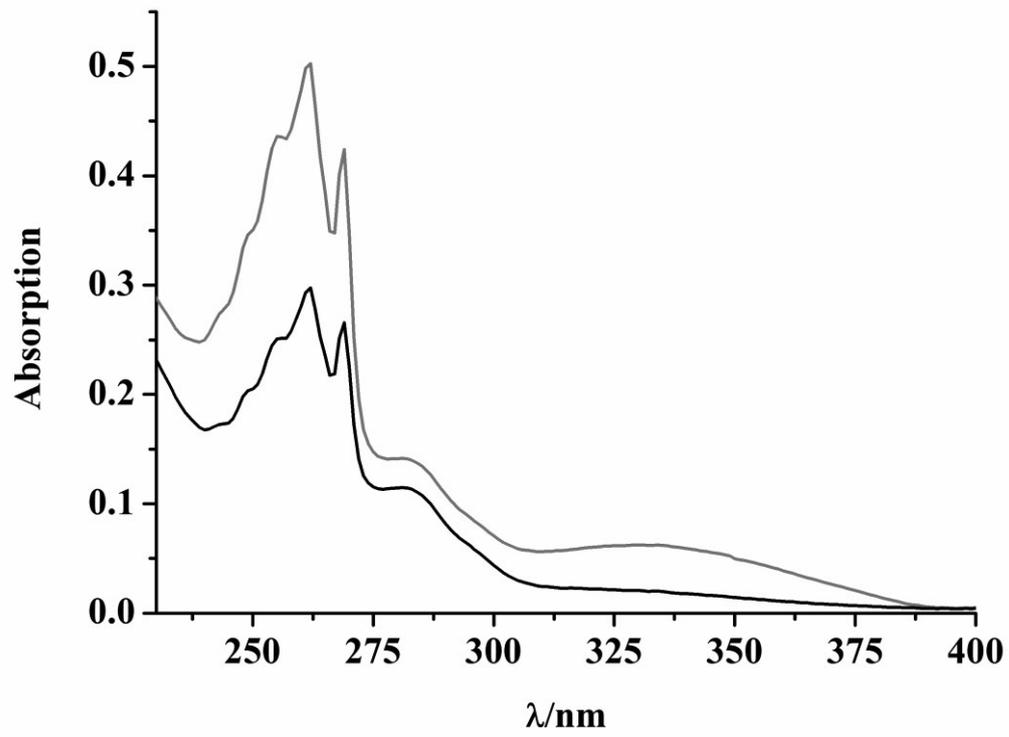


Figure 7

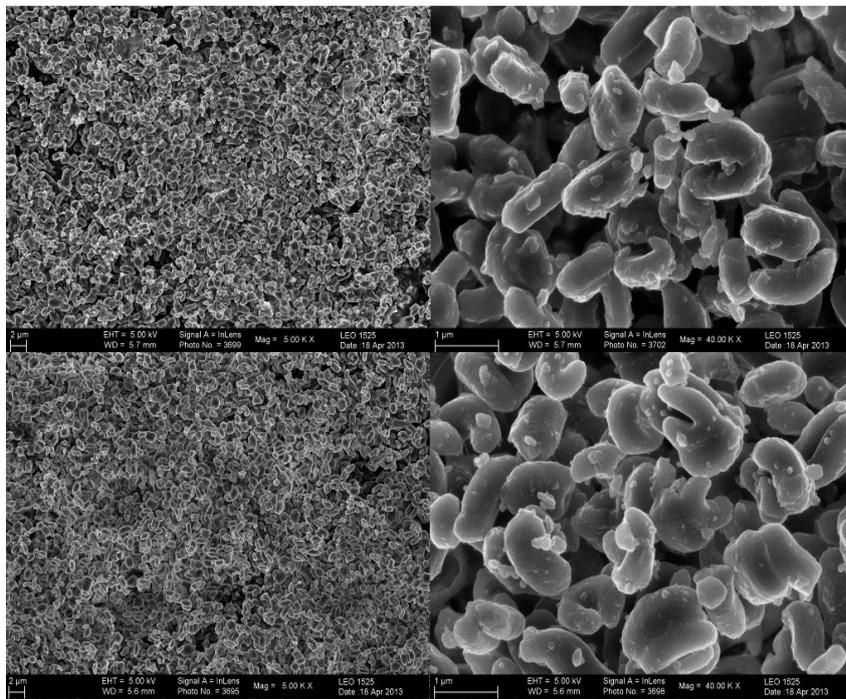


Figure 8

7.2. Weiterführende Arbeiten zur Funktionalisierung von SBA-15

Neben dem Funktionalisierungsgrad von 8 nm^2 pro Azobenzolmolekül, wie der in dem soeben vorgestellten Artikel, wurde ein zusätzliches Material mit einer niedrigeren Schaltermichte auf dem gleichen Wege wie in dem Artikel beschrieben hergestellt. Dies diente dazu, heraus zu finden, ob sich die Menge des aufgenommenen Materials durch die Dichte der Azobenzolmoleküle auf der Oberfläche steuern lässt. Die dazu verwendete Schaltermichte beträgt 22 nm^2 pro Azobenzolmolekül. Da die Synthese und Charakterisierung dieses Materials (Azo-SBA2) der des Azo-SBA sehr ähnlich ist, wird dies hier nicht näher ausgeführt. Sowohl Synthese als auch Charakterisierung sind im Anhang, Abschnitt 12.1 und 12.3 zusammengefasst. Die Releaseexperimente wurden analog zu denen des im Journal beschriebenen Azo-SBA durchgeführt. In Abbildung 7.2 sind die UV/Vis-Spektren der Experimente gezeigt.

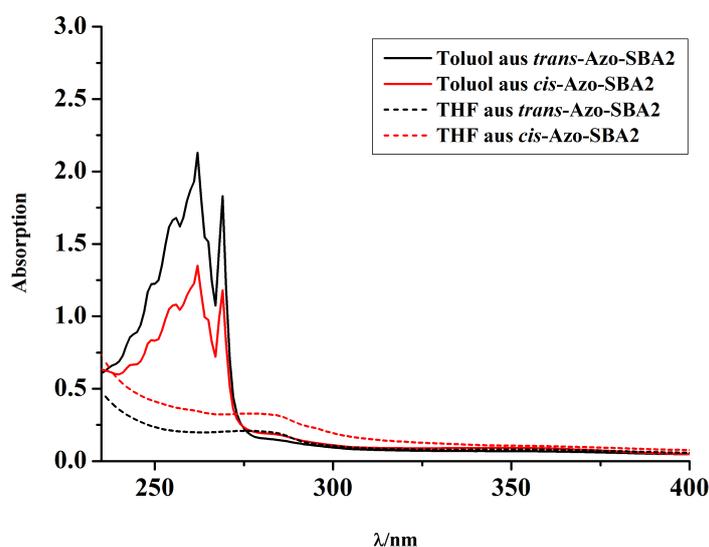


Abbildung 7.2.: UV/Vis-Spektren der Releaseexperimente mit Toluol und THF aus Azo-SBA2.

Verglichen mit den Spektren in Abbildung 7.1 zeigen die Spektren in Abbildung 7.2 die gleiche Tendenz. Jedoch sind die detektierten Mengen kleiner und es können kleinere Unterschiede zwischen den beiden Isomeren des Materials erkannt werden. Durch eigens an-

gefertigte Eichreihen konnten die freigegebenen Mengen quantitativ bestimmt werden. So wird von *trans*-Azo-SBA 10 mmol/L und von *cis*-Azo-SBA 5 mmol/L Toluol freigegeben, was einem Verhältnis von 2 zu 1 entspricht. Von *trans*-Azo-SBA2 wird jedoch 7 mmol/L und von *cis*-Azo-SBA2 4 mmol/L Toluol abgegeben, was einem Verhältnis von 1.7 zu 1 entspricht. Bei den Experimenten mit THF zeigt sich der Unterschied noch deutlicher: so wird aus *trans*-Azo-SBA 0.9 mol/L und aus *cis*-Azo-SBA 3.28 mol/L THF entlassen, was einem Verhältnis von 1 zu 3.6 entspricht. *trans*-Azo-SBA2 und *cis*-Azo-SBA2 hingegen entlassen 0.85 mol/L und 1.66 mol/L THF, was einem Verhältnis von 1 zu 1.95 entspricht. Somit lässt sich der in dem Journal beschriebene Effekt auch auf Materialien mit niedrigeren Schaltermichten übertragen, jedoch spielen bei niedrigeren Schaltermichten die OH-Gruppen auf der Oberfläche eine immer wichtigere Rolle und beeinflussen somit die Eigenschaften des Materials erheblich mit, was den geringeren Unterschied im Verhalten beiden Isomere erklärt. Somit lässt sich die Aufnahme der Lösungsmittel durch die Schaltermichte steuern, jedoch nimmt der Effekt der schaltbaren Oberfläche mit sinkender Schaltermichte ab. Neben den Releaseexperimenten sollte mit diesem Material auch versucht werden, den Schaltvorgang via Stickstoffsorptionsmessungen nachzuweisen. Dafür sollte nach Möglichkeit der Porendurchmesser je nach *cis*- oder *trans*-Konfiguration größer bzw. kleiner werden. Da bisher nur wenig über das Verhalten von Azobenzolmolekülen im Vakuum bekannt ist, wurden im Vorfeld Untersuchungen des Materials im Vakuum durchgeführt. Dazu wurde das Material vor und nach der Belichtung mit $\lambda = 365$ nm UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Im Anschluss wurde das Pulver in ein Sorptionsröhrchen überführt und im Dunkeln zwei Stunden lang evakuiert. Im Anschluss daran wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen (Abbildung 7.3).

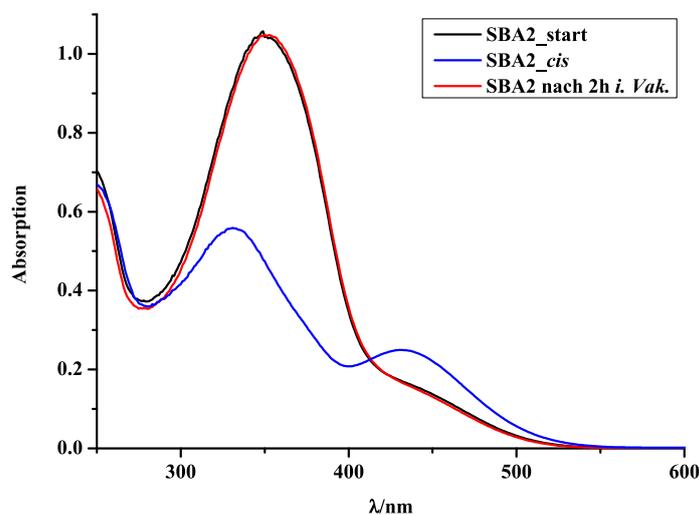


Abbildung 7.3.: UV/Vis-Spektren des Vakuumexperiments mit Azo-SBA2.

Da das Spektrum des evakuierten Materials identisch mit dem unbehandelten Azo-SBA2 ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Azobenzolmolekül in *cis*-Konfiguration im Vakuum nicht stabil ist. Um diese Aussage zu stützen, wurde die Halbwertszeit der Rückisomerisierung von *cis*- nach *trans*-Konfiguration von Azo-SBA2 bestimmt, welche bei 4.27h (± 0.36 h) (Graphen und Rechnung siehe Anhang, Abschnitt 12.5) liegt. Somit ist die 100 % Rückisomerisierung dem Verhalten der Azobenzolmoleküle in dem Material zuzuschreiben.

In dem Journal und dem ihm folgenden Kapitel wurde ein Azobenzolmolekül mit einer CF_3 -Kopfgruppe verwendet. Da Lim et al.^[174] in ihrer Arbeit, die den beiden vorherigen Abschnitten als Vorbild diente, eine OCF_3 -Kopfgruppe verwendeten, wurde ein weiteres auf SBA-15 basierendes Material mit 8 nm^2 pro Schaltermolekül hergestellt (Azo-SBA3). Dieses wurde nach Variante b) aus dem Kapitel 5 (siehe auch Abbildung 5.3) mit KOCF_3AZO funktionalisiert. In Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 sind die IR-Spektren der einzelnen Materialien und das ^{29}Si -NMR-Spektrum von Azo-SBA3 zu sehen. Die Ergebnisse weiterer analytischer Charakterisierungen, sowie die Synthesen sind im Anhang, Abschnitt 12.4 und 12.2 zu finden.

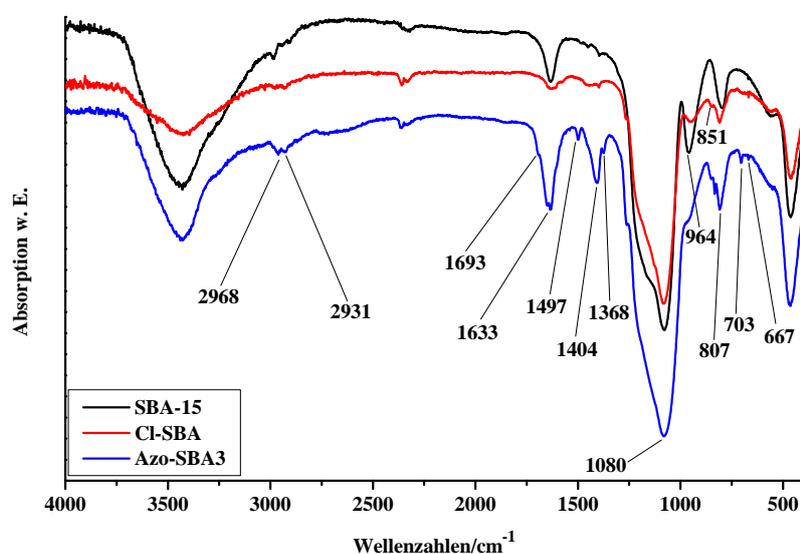
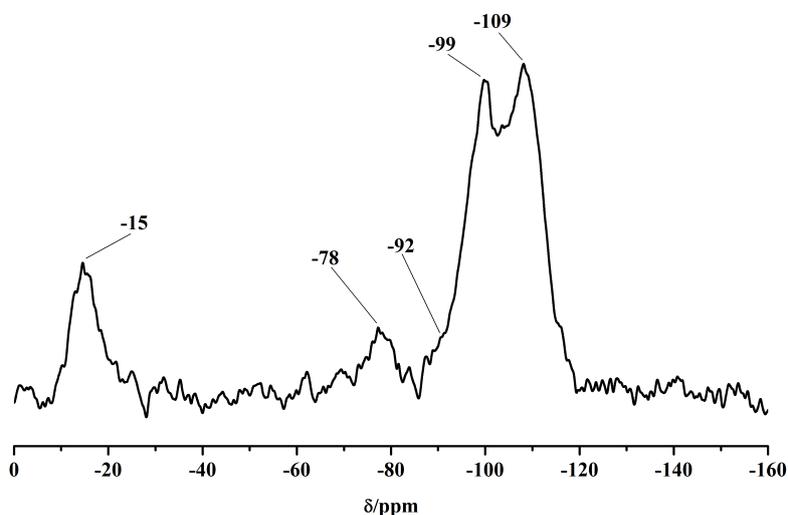


Abbildung 7.4.: IR-Spektren von SBA-15, Cl-SBA und Azo-SBA3.

Zusätzlich zu den Banden von SBA-15 bei 2968 cm⁻¹ und 2931 cm⁻¹ (CH-Schwingung), 1633 cm⁻¹ (C-C-Valenz, H₂O-Valenz), 1368 cm⁻¹ (CH-Valenz), 1080 cm⁻¹ (Si-O-Si-Schwingung), 964 cm⁻¹ (Si-OH-Valenz) und 807 cm⁻¹ (Si-O-Si-Schwingung), treten nach den einzelnen Funktionalisierungsstufen weitere Schwingungen auf bzw. nimmt die Intensität der Si-OH-Bande ab. So lassen sich in dem Spektrum von Cl-SBA bei 851 cm⁻¹ bereits eine Si-C-Schwingung und bei 667 cm⁻¹ eine Si-Cl-Schwingung detektieren, welche im ²⁹Si-NMR-Spektrum von Azo-SBA3 einen deutlichen Peak bei -15 ppm hervorruft (siehe Abbildung 7.5) und darauf hindeutet, dass der Linker nicht vollständig an das Gerüst ankondensiert ist und auch nicht weiter hydrolysiert wurde. Das Spektrum von Azo-SBA3 zeigt bei 1497 cm⁻¹ eine N-N-Valenz, bei 1404 cm⁻¹ eine CH-Schwingung und bei 703 cm⁻¹ CF₃-Valenz, welche dem eingebrachten Azobenzolmolekül zugeordnet werden können.

Abbildung 7.5.: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Azo-SBA3.

Die verbliebenen Peaks im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 7.5) lassen sich folgendermaßen zuordnen: ^{29}Si -NMR (300 MHz) $\delta = -73$ (T^2), -92 (Q^2), -99 (Q^3), -109 (Q^4) ppm. Im Vorfeld zu den geplanten Releaseexperimenten wurde das Schaltverhalten von Azo-SBA3 untersucht und damit einhergehend die Halbwertszeit der Rückisomerisierung der Azobenzolmoleküle von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration bestimmt. Diese beträgt bei Raumtemperatur 55.1h ($\pm 1.2\text{h}$) und ist ca. doppelt so lang wie die des Azo-SBA (24.7h ($\pm 1.5\text{h}$)). Die UV/Vis-Spektren und die Graphen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für beide Substanzen sind im Anhang, Abschnitt 12.5 zu finden. Die Releaseexperimente wurden analog zu den Vorherigen mit Toluol durchgeführt. Da diese am Aussagekräftigsten sind, wurde auf weitere Experimente mit THF verzichtet. In Abbildung 7.6 sind die UV/Vis-Spektren der Experimente dargestellt.

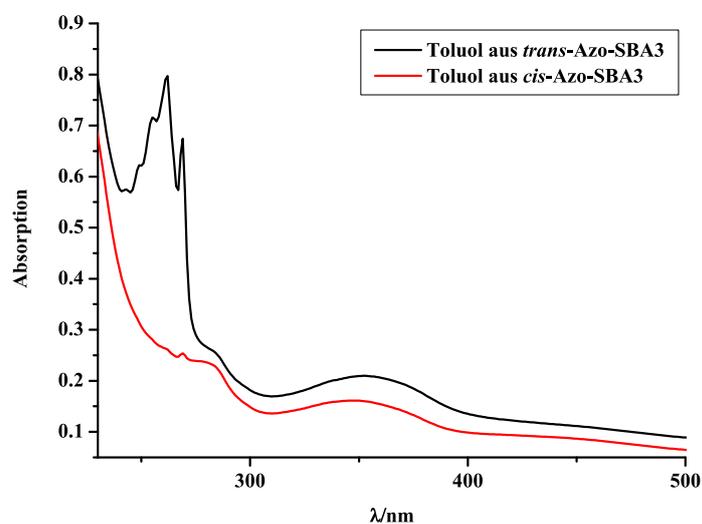


Abbildung 7.6.: UV/Vis-Spektren der Releaseexperimente mit Toluol aus Azo-SBA3.

Im Vergleich zu dem Release von Azo-SBA, wird von Azo-SBA3 zwar im Ganzen weniger Toluol aufgenommen, jedoch ist der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Isomer deutlich größer, was auf eine größere Kontaktwinkeländerung durch Schaltung schließen lässt. Das *trans*-Isomer gibt 2.6 mmol/L Toluol, das *cis*-Isomer 0.56 mmol/L Toluol frei, was einem Verhältnis von 4.6 zu 1 entspricht. Selbst das im Vergleich zu Azo-SBA kürzere und unflexiblere Linkermolekül zwischen Porenwand und Azobenzolmolekül beeinflusst den Effekt nicht negativ.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es auf verschiedenen Wegen möglich ist, eine zwischen hydrophob und hydrophil schaltbare Oberfläche in den Poren von mesoporösem SBA-15 zu generieren. Dadurch entstehen auf dem Gebiet der Molekülseparation eine Vielzahl neuer Möglichkeiten.

Synthese und Funktionalisierung von PMOs

8.1. Synthesis and Characterization of an Azobenzene Functionalized Ethene Bridged PMO

Der folgende Artikel wurde in dem Journal *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* im Jahre 2014 (mit freundlicher Genehmigung von Wiley)^[72] veröffentlicht und handelt von der Synthese und Charakterisierung des ersten mit einem Azobenzol funktionalisierten PMOs.

Für die Synthese des ethenverbrückten PMO nach Sayari et al.^[140] wurde der Precursor Bis(triethoxysilyl)ethen unter sauren Bedingungen mit P123 als Templat zu dem gewünschten Produkt umgesetzt. Nach Extraktion des Templats wurde die Funktionalisierung der Substanz durch ein Azobenzolderivat, wie in Abbildung 8.1 gezeigt, durchgeführt.

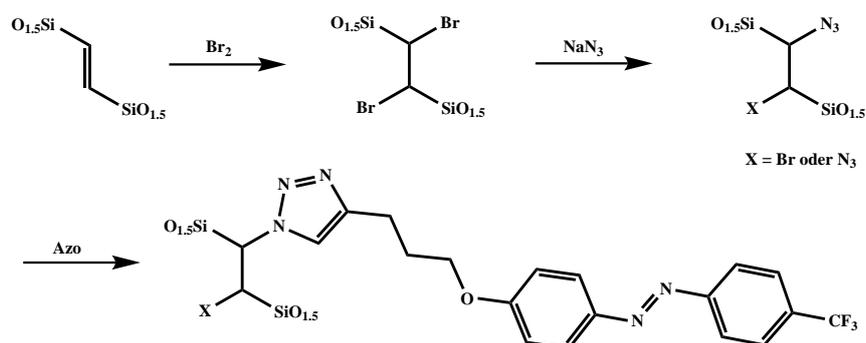


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung des ethenverbrückten PMO mit einem Azobenzolderivat.

Im ersten Schritt wurde der PMO in Dichlormethan bromiert. Anschließend wurde das Bromid durch eine nukleophile Substitution durch Azid ausgetauscht. Im letzten Schritt wurde via Huisgen Cycloaddition^[192,193] das Azobenzolmolekül an das PMO-Gerüst angebracht. Der Erfolg der Synthese wurde unter anderem mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie verifiziert. Der Schaltvorgang des Azobenzolderivats wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen.

Synthesis and Characterization of an Azobenzene-Functionalized Ethene-Bridged PMO

Lydia Gräfenstein,^[a] Sabarinathan Venkatachalam,^[b] Leo van Wüllen,^[b] and Wolfgang Bensch*^[a]

Keywords: PMO; Azobenzene; Mesoporous materials, Silica

Abstract. The azobenzene-functionalized ethene-bridged periodic mesoporous organosilica (PMO) was synthesized in a three step process. After synthesizing the pure PMO the azobenzene switch was post synthetically grafted at the ethene bridge. The successful synthesis was

verified by N₂ sorption measurements, IR spectroscopy, elemental analysis, and solid state MAS-NMR spectroscopy. The switching process of the azobenzene was proven by UV/Vis measurements.

Introduction

Mesoporous materials like the so called periodic mesoporous organosilicas (PMOs) are in focus of research due to their high specific surfaces, their tunable pore sizes and their variability in functionalization processes.^[1] The functionality and chemical properties of these materials can be altered by grafting in two different ways. The first approach is the post synthetic functionalization at the OH groups of the pore walls, which is a strategy well known from pure silica materials. The second way is the functionalization through modifying the organic part of PMOs. The synthesis and characterization of the first PMOs were reported in 1999^[2] and the first ethene-bridged PMO was synthesized by *Stein et al.*^[2c] and *Ozin et al.*^[2a] These compounds were prepared with cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) as surfactant and a pore size of 2.4 nm and 3.9 nm. A few years later the first ethene-bridged PMO using Pluronic123 (P123) with a pore diameter of 8.6 nm (KJS method^[3]) was synthesized by *Sayari et al.*^[4] After these promising results, the chemistry of ethene-bridged PMOs was systematically refined.^[5] *Yoshitake et al.* functionalized the ethene bridge in a two-step process with ethylenediamine.^[6] In the first step a bromination was realized by exposing the PMO with Br₂ gas, in the second step bromine was substituted by this amine. Functionalization with organic compounds like amines or azobenzene molecules – presented in the manuscript – is well known from pure silica materials. The first condensation of azobenzene at a surface of such materials was reported by *Brinker et al.*^[7] and very recently we demonstrated

the successful usage of azobenzene-functionalized SBA-15 in application as drug delivery system.^[8]

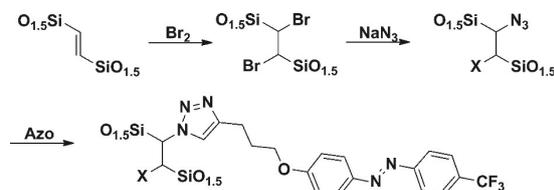
Azobenzenes are capable to isomerize from *trans* to *cis* isomers by irradiation with light (e.g. $\lambda = 365$ nm), and the reverse transition is possible either with light (e.g. $\lambda = 455$ nm) or heat. The switching process leads to a change of the dipole moment of the azobenzene for example from 0D to 3D for 1,2-diphenyldiazene^[9] and is accompanied by a change of the polarity. Attaching a suitable head group at the azobenzene it is possible to switch reversibly between super hydrophobic and super hydrophilic. This was shown by *Cho et al.* by grafting azobenzene molecules on a silicon wafer coated with a polymer.^[10] The essential advantage for using PMOs as carrier materials instead of other porous silica materials is not just the opportunity to functionalize the surface of the pore walls in two different ways but also the more inert and more hydrophobic surface due to fewer OH groups present instead of pure silica materials. Furthermore, the remaining OH groups after grafting the pore surface with azobenzene molecules may influence the preferred functionalities. The switchable molecules at the pore wall surface and those with changeable properties may lead to several application fields like molecule separation or drug delivery.

In this work an ethene bridged PMO was synthesized and functionalized with 1-[4-(pent-4-yn-1-yloxy)phenyl]-2-[4-(trifluoromethyl)phenyl]diazene in a three stage process.

Results and Discussion

A PMO material (PMO1) was synthesized according to literature data by using P123 as surfactant and bis(triethoxysilyl)ethene (BTSE) as precursor.^[4] The functionalization of PMO1 was realized in a three stage process. In the first step the ethene bridge of the PMO was brominated (PMO2). In the second step Br⁻ was replaced by N₃⁻ via nucleophilic substitution (PMO3), and in the last step the azobenzene switch was anchored via a click reaction (PMO4) (see Scheme 1).

* Prof. Dr. W. Bensch
Fax: +49-4318801520
E-Mail: wbensch@ac.uni-kiel.de
[a] Institute of Inorganic Chemistry
University of Kiel
24118 Kiel, Germany
[b] Institute of Physics
Augsburg University
86159Augsburg, Germany



Scheme 1. Synthesis of PMO4 ($X = \text{Br}$ or N_3).

In average the degree of functionalization was found to be as low as 1/40 of the total number of ethene bridges available. This was estimated on the basis of the nitrogen content determined by elemental analysis (see Table 1).

Table 1. Elemental analyses of the synthesized compounds.

Name	N	C	H	Br
PMO1	0	21.21	3.72	0
PMO2	0	15.28	2.37	19.95
PMO3	0.46	15.32	2.67	n.m.
PMO4	1.01	15.19	2.41	n.m.

All functionalization steps were analyzed with elemental analyses and IR spectroscopy. The materials PMO1, PMO2, and PMO4 were additionally characterized with N_2 sorption measurements. CPMAS-NMR spectra were recorded for PMO1 and PMO4. The sorption curves and BJH^[11] plots for PMO1, PMO2, and PMO4 are shown in Figure 1.

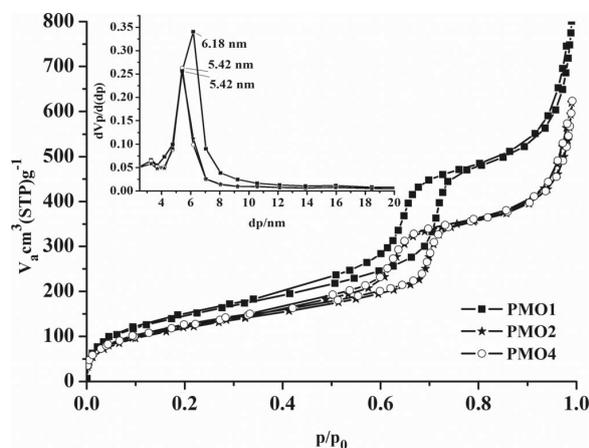


Figure 1. Sorption measurements and BJH plots of PMO1, PMO2, and PMO4.

The specific surface area (S_{BET}) decreased from $542 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for PMO1 to $439 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for PMO4, and the BJH analyses evidence a shrinkage of the main pore size from 6.18 nm to 5.41 nm. Because of the low degree of functionalization no significant changes between the sorption curves of PMO2 and PMO4 can be observed.

Figure 2 shows the ^{29}Si CPMAS-NMR spectra of PMO1 and PMO4. The signal intensities for PMO1 and PMO4 proved to be identical to those obtained after single pulse excitation.

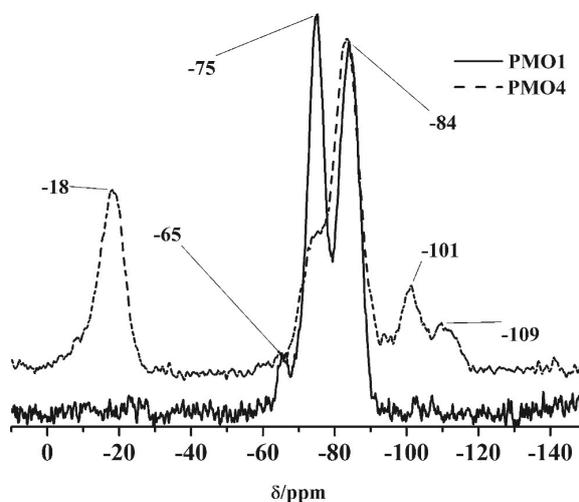


Figure 2. ^{29}Si CP-MAS NMR of PMO1 and PMO4.

For PMO1 the signals at -65 ppm , -75 ppm , and -84 ppm are assigned to T^1 , T^2 , and T^3 signals. The spectrum of PMO4 shows that the original structure is partially destroyed. The signals at -101 ppm and -109 ppm are assigned to Q^3 and Q^4 signals indicating that some of the Si-C bonds are broken. This irreversible chemical reaction occurs during the first functionalization step. At -18 ppm the signal of Si-Br can be observed suggesting that Si-C bond breaking may be caused by the β -effect.^[12] This effect describes the ability of silicon to stabilize a carbocation in the β -position. Hence the following mechanism can be invoked to explain Si-Br bond formation. Some ethene bridges are sterically not amenable to addition of both Br ions; hence the bromination at the double bond is followed by elimination of RSi-Br . Consequently, one Br atom bonds to a carbon atom (see Figure 3) while the second one has a bond to a silicon atom.

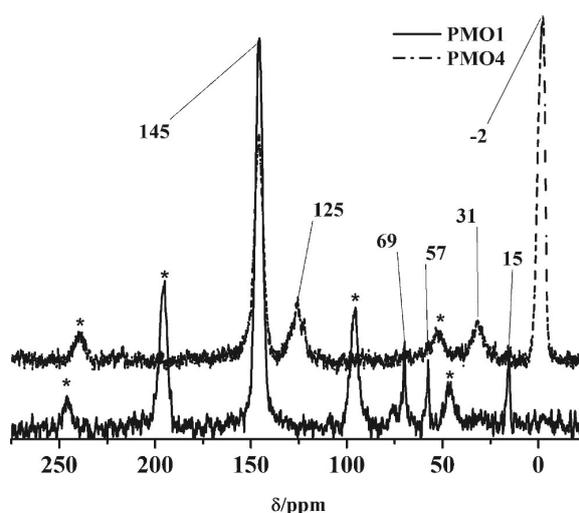


Figure 3. ^{13}C CPMAS-NMR of PMO1 and PMO4.

In the ^{13}C CPMAS-NMR spectra (cf. Figure 3), the signals at $\delta = 15$ ppm and 57 ppm can be assigned to CH_3 and CH_2 groups of the precursor and the signal located at $\delta = 69$ ppm to the template molecule applied during PMO synthesis. The signal at $\delta = 31$ ppm proves that the C–Br bond formation was successful. Analogous to the Si–Br signal a peak for Si–C=C–Br is observed at $\delta = 125$ ppm. The signal at $\delta = 145$ ppm is assigned to C=C bonds. As exemplified by a variation of the spinning speed, the quite intense signal at -2 ppm exhibits only a rather narrow static line width (one single downfield spinning sideband at $\nu_{\text{MAS}} = 4000$ Hz) and hence a rather small chemical shift anisotropy (CSA). In the ^1H MAS-NMR spectrum (not shown) three signals at 0.1 ppm, 4.4 ppm, and 7.0 ppm can be identified. In a 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CPHETCOR-MAS-NMR experiment (data not shown), the ^{13}C signal at -2 ppm shows distinct correlation to the ^1H signal at $\delta = 0.15$ ppm, whereas the ^{13}C signal at $\delta = 145$ ppm – as expected – clearly exhibits a correlation to the 7.0 ppm ^1H signal. From these data, we tentatively assign the -2 ppm ^{13}C signal to Si– CH_3 groups, which are possibly being formed during the bromination in a side reaction. In the NMR spectra the signals of the azobenzene molecule could not be clearly detected due to the low degree of functionalization.

The structural defects detected in the MAS-NMR spectra do not significantly influence the switching process of the azobenzene molecules as demonstrated with UV/Vis investigations. The sample PMO4 was first measured without any irradiation, the second measurement was conducted after 3 min irradiation with light ($\lambda = 365$ nm), followed by a measurement after irradiation with $\lambda = 455$ nm. This sequence of measurement procedure was repeated several times (see Figure 4).

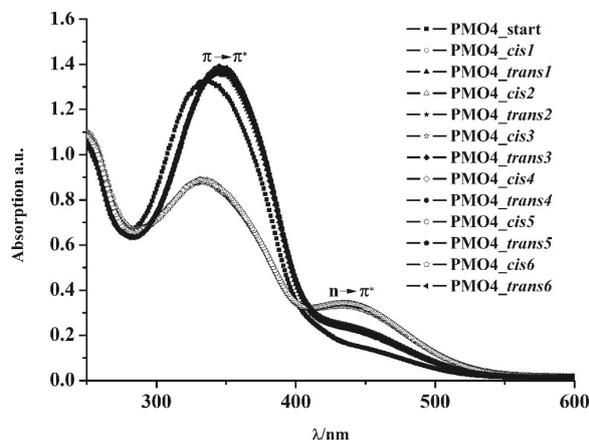


Figure 4. UV/Vis spectra of the switching process of PMO4.

After the first cycle of irradiation the intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition increases slightly and the position shifts to larger wavelength. These observations can be explained by a canting of the azobenzene molecules before irradiation. After irradiation with 365 nm the intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ transition for the *cis* isomer is increasing, while the intensity for the *trans* isomer ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition) is decreasing. In further irradiation ex-

periments the intensities of both transitions are reversibly switchable to the same level.

Conclusions

For the first time it was possible to functionalize the ethene bridge of a PMO post synthetically with an azobenzene molecule. The success of this procedure was proved by several analytical methods. In case the degree of the functionalization can be enhanced in future works, such systems are promising candidates in applications like drug delivery or molecule separation.

Experimental Section

All purchased chemicals were used without any purification. Chemical analyses (C,H,N) were performed with a HEKAtech Euro EA Elemental Analyzer, the halogen analyses with Metrom Titrimo736GP after dissolving in NaOH. The IR spectra were recorded with a Bruker Alpha P. The sorption measurements were performed with a BelsorpMAX system, the purity of nitrogen was 5.0. The UV/Vis spectra were recorded with a Varian Cary5000 Photospectrometer in reflection mode, the samples were diluted with BaSO_4 . The CPMAS-NMR spectra were collected with a Bruker Avance III spectrometer operating at 7 T using a Bruker 4 mm WVT MAS probe and with a Varian VNMRs spectrometer equipped with a 11 T magnet system, employing a Varian 1.6 mm triple resonance T 3 -MAS probe. CPMAS spectra were recorded using contact times between 200 μs and 8 ms and spinning speeds of 4–12 kHz. The liquid NMR with a Bruker Avance 400 pulse Fourier transform spectrometer, reference residual protons.

Synthesis of Bis(triethoxysilyl)ethene (E-Diastereoisomer): BTSE was synthesized following the procedure of Van der Voort et al.^[5b] Vinyltriethoxysilane (42.95 mL, 0.2038 mol) and Grubbs' first generation catalyst (0.0535 g, 0.065 mmol) were stirred under Schlenk conditions for 1 h and subsequently refluxed for an additional hour. The unreacted vinyltriethoxysilane was distilled off. The final product, a colorless liquid, was obtained after vacuum distillation. ^1H NMR (400 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 1.2$ (CH_3), 3.8 (CH_2), 6.6 (CH) ppm. ^{13}C NMR (110 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 18$ (CH_3), 53 (CH_2), 146 (CH) ppm.

Synthesis of Ethene bridged PMO (PMO1): The PMO was synthesized following the procedure of Sayari et al.^[4] P123 (2 g) was dissolved in distilled H_2O (15 g) and HCl (60 g, 2 M). The solution was stirred for 1 d at 35 °C. After adding BTSE (3.6 g, 0.0102 mol) the mixture was stirred for additional 20 h at 35 °C. The resulting gel was heated at 90 °C under static conditions for 48 h. The ratio of the mixture was: BTSE:P123:HCl:H $_2$ O = 1:0.033:11.76:81.4. The product was extracted for 12 h with a mixture of EtOH and HCl (37:1) and dried at 80 °C.

Synthesis of Br-PMO (PMO2): To a cooled (0 °C) suspension of PMO1 (1 g) and CH_2Cl_2 (50 mL), Br_2 (2.63 g, 100 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) were added. The solution was stirred at room temperature for two weeks. After suction and washing with CH_2Cl_2 and EtOH the brown powder turned to white. The powder was dried at 80 °C.

Synthesis of N $_3$ -PMO (PMO3): Under Schlenk conditions PMO2 (500 mg of) was stirred in DMF (30 mL). After adding NaN_3 (1.625 g, 50 mmol) the suspension was stirred at 60 °C for 3 d. The powder was sucked off, washed with MeOH, and dried at 80 °C.

Synthesis of Azo-PMO (PMO4): PMO3 was suspended in a solution of 1-[4-(pent-4-yn-1-yloxy)phenyl]-2-[4-(trifluoromethyl)phenyl]diazene (0.332 g, 1 mmol) in EtOH (40 mL). After that a mixture of sodiumascorbate and copper(II)sulfate in H₂O was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 48 h. After suction and washing with EtOH and ethyl acetate the product was dried at 80 °C.

Acknowledgements

We thank *Dr. Jan Krahmer* (CAU Kiel) for measuring the CPMAS-NMR of PMO1, the technical staff for analytical measurements and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB677) for financial support. *Dr. Marscha Ried* (CAU Kiel) is gratefully acknowledged for allocation of the synthesis of the azobenzene molecule.

References

- [1] a) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251; b) D. M. Ford, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 458; c) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891–908; d) B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305–312; e) F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608–620; f) W. J. Hunks, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3716–3724; g) M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1463–1475; h) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 789–800; i) H.-S. Xia, C.-H. Zhou, D. S. Tong, C. X. Lin, *J. Porous Mater.* **2010**, *17*, 225–252.
- [2] a) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871; b) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614; c) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308; d) C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539–2540.
- [3] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* **1997**, *13*, 6267–6273.
- [4] W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1756–1762.
- [5] a) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2362–2368; b) C. Vercaemst, M. Ide, B. Allaert, N. Ledoux, F. Verpoort, P. Van der Voort, *Chem. Commun.* **2007**, 2261–2263; c) C. Vercaemst, M. Ide, H. Friedrich, K. P. de Jong, F. Verpoort, P. Van der Voort, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8839–8845; d) Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1141–1148; e) Y. Xia, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 231–242; f) Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 395–400.
- [6] K. Nakai, Y. Oumi, H. Horie, T. Sano, H. Yoshitake, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 328–339.
- [7] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1731–1734.
- [8] J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, DOI 10.1002/zaac.201300477.
- [9] V. Borisenko, D. C. Burns, Z. Zhang, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6364–6370.
- [10] H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14458–14459.
- [11] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [12] a) M. A. Brook, A. Neuy, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3609–3616; b) M. A. Brook, M. A. Hadi, A. Neuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 957–958.

Received: September 26, 2013
Published Online: January 31, 2014

8.2. Weiterführende Arbeiten zur PMO-Funktionalisierung

Die in dem Artikel vorgestellte Verbindung (PMO4) konnte zwar erfolgreich hergestellt werden, jedoch war die Besetzungsdichte durch die Azobenzolmoleküle mit jeder 40sten Einheit zu niedrig um den Effekt der zwischen hydrophob und hydrophil schaltbaren Oberfläche nachzuweisen. Ein weiteres, die Funktion des molekularen Schalters nicht störendes, Problem stellte der während der Bromierung des PMO eingetretene C-C-Bindungsbruch der organischen Brücke dar. Die dadurch gebildete Si-Me-Bindung nimmt einen großen Teil des Gesamtgerüsts ein und kann somit für die niedrige Beladungsdichte verantwortlich sein. In weiter führenden Arbeiten wurde zum einen die Synthese des PMO variiert und zum anderen die Art der Bromierung verändert. Zusätzlich zu der Funktionalisierung über die Ethenbrücke wurde eine Funktionalisierung mittels Grafting an den Silanolgruppen des Gerüsts durchgeführt.

Da die Synthese des PMO im zuvor gezeigten Artikel zu einer wenig geordneten Struktur führte, wurde die Synthese nach Sayari et al.^[140] variiert. Dazu wurden zu dem Gemisch aus P123, Wasser und HCl, 1.15 mL Butanol hinzugefügt. Der restliche Verlauf der Synthese verlief analog zu dem in dem Artikel beschriebenen PMO1. Die Entfernung des Templats erfolgte jedoch mit Aceton anstatt mit einem HCl/Ethanol-Gemisch (genaue Synthese, siehe Anhang 13.1). Van Der Voort et al. zeigten, dass bei einer Extraktionszeit von 5h, die mit Aceton extrahierten Proben höhere Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser im Gegensatz zu mit Ethanol/HCl extrahierten Proben aufweisen. Dies ist bedingt durch die Entfernung von 94.2 mol% P123 mit Aceton anstatt von 71.8 mol% mit Ethanol/HCl.^[183] Zur Veranschaulichung wird im Folgenden die Charakterisierung eines auf diese Weise hergestellten PMO (LPMO31) aufgeführt. In Tabelle 8.1 sind die Werte der Elementaranalyse des Produkts im Vergleich zu den berechneten Werten gezeigt.

Tabelle 8.1.: Ergebnisse der Elementaranalyse von LPMO31 verglichen mit den für dieses Produkt berechneten Werten.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	S/%
LPMO31	0	20.19	3.02	0
Ethen-PMO Berechnet	0	18.45	1.55	0

Wie in Tabelle 8.1 zu erkennen ist, stimmen die gemessenen Ergebnisse bis auf jeweils 2 % gut mit den berechneten Ergebnissen überein. Der etwas höhere Kohlenstoffwert lässt sich durch verbliebenes Templat in den Poren erklären. Der höhere Wasserstoffwert kann durch zwei verschiedene Ursachen hervorgerufen werden. Einerseits ist auch hier das Templat involviert, andererseits ist der Precursor in dem Gerüst nicht vollständig durchkondensiert, sodass OH-Gruppen auf der Oberfläche des PMO resultieren. Die berechneten Werte beziehen sich auf ein vollständig durchkondensiertes Gerüst. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt, wie in Abbildung 8.2 zu sehen, die für die Verbindung spezifischen Valenzen bei $\tilde{\nu} = 1713$ und 1637 (C=C, H₂O), 1187 (Si-CH=CH-Si), 1037 ([RSiO_{1.5}]_x), 921 (Si-OH) und 789 (Si-O) cm⁻¹.

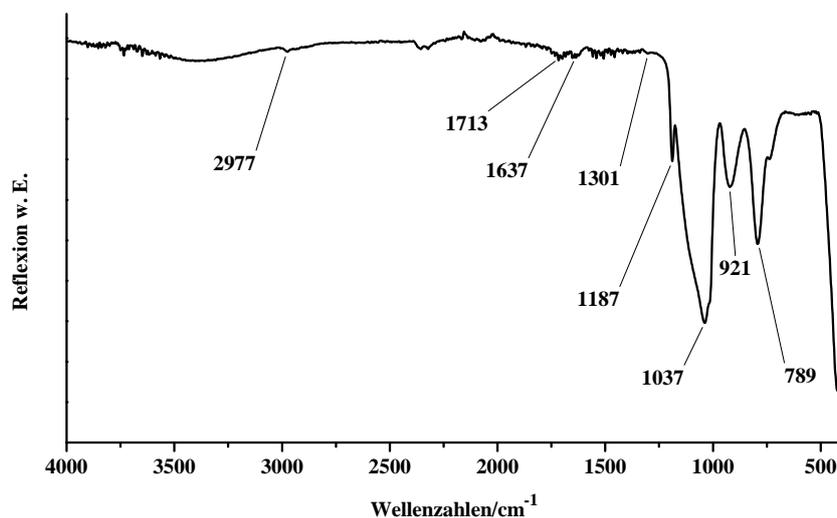
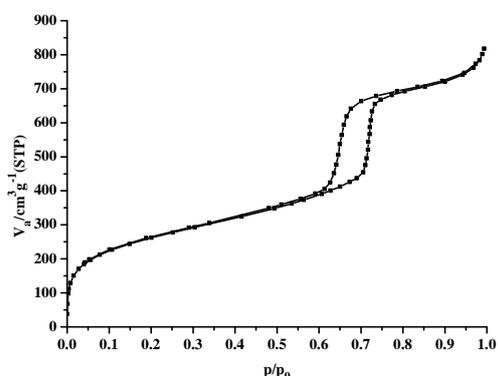
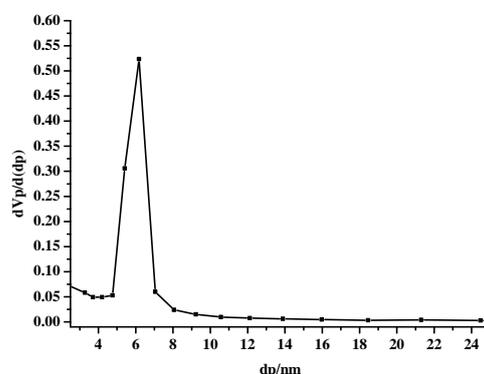


Abbildung 8.2.: IR-Spektrum von LPMO31.

Die Banden bei 2977 cm⁻¹ (CH-Valenz) und 1301 cm⁻¹ ((CH₂)_n-Valenz) bestätigen, dass das Templat nicht restlos entfernt wurde. Die Stickstoffsorptionsmessung ergab eine scheinbare spezifische Oberfläche von 957 m²/g, ein Porenvolumen von 219 cm³/g und einen Porendurchmesser nach BJH von 6.2 nm. In Abbildung 8.3 sind die dazugehörige Sorptionskurve und der BJH-Plot dargestellt.



(a) Sorptionsisotherme von LPMO31

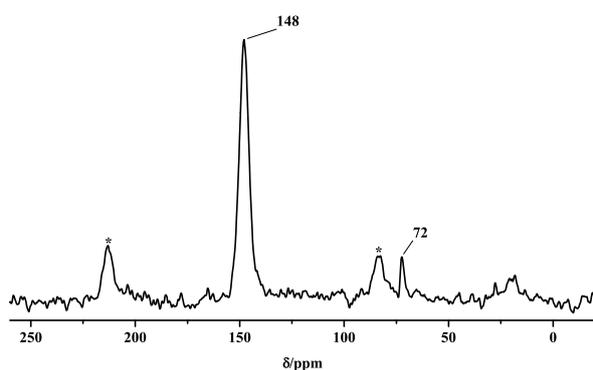
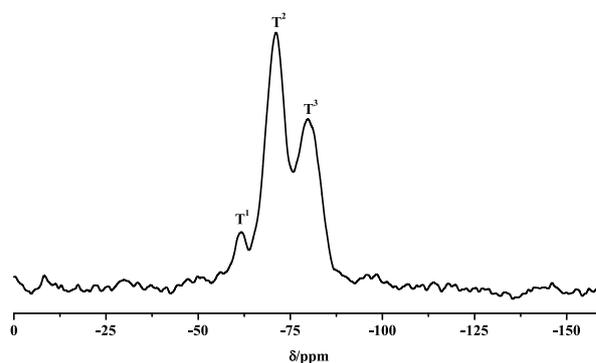


(b) BJH-Plot von LPMO31

Abbildung 8.3.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von LPMO31.

Die in Abbildung 8.3 (a) gezeigte Isotherme lässt sich dem nach IUPAC klassifizierten Typ-IV zuteilen, die Hysteresenform entspricht dem Typ-H1. Dieser symmetrische Hysteresenverlauf ist typisch für Substanzen mit wohldefinierten, zylindrischen, eindimensionalen Poren, die zu beiden Seiten offen sind und eine enge Porenradialverteilung aufweisen.^[191,199,200]

Zur weiteren Charakterisierung wurden Festkörper (FK)-Magic Angle Spinning-(MAS)-NMR-Messungen durchgeführt. In Abbildung 8.4 sind das ^{13}C -NMR und das ^{29}Si -NMR dieser Verbindung gezeigt.

(a) ^{13}C -NMR von LPMO31(b) ^{29}Si -NMR von LPMO31Abbildung 8.4.: FK-NMR-Spektren von LPMO31 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

Das ^{13}C -NMR weist einen Peak bei 148 ppm auf, welcher der C=C-Doppelbindung der Ethenbrücke zwischen zwei Siliciumatomen zugeordnet werden kann, der Peak bei 72 ppm kann in dem Gerüst verbliebenem Templat zugewiesen werden.^[199] Dem ^{29}Si -NMR sind drei T-Signale zu entnehmen ($T^1 = -61$ ppm, $T^2 = -71$ ppm, $T^3 = -79$ ppm), die die unterschiedlichen Kondensationsgrade der einzelnen Siliciumatome aufzeigen. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 8.5 die einzelnen Signale mit zugehörigem Kondensationsgrad gezeigt.

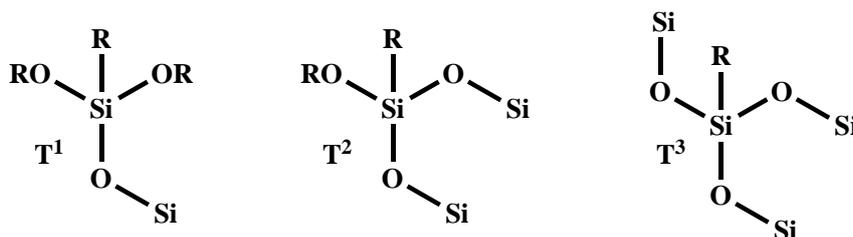


Abbildung 8.5.: Schematische Darstellung der T-Signale eines monosubstituierten Siliciumorganyls.

Um die hexagonale Ordnung des Produktes eindeutig zu verifizieren wurde ein Pulverdiffraktogramm von der Probe aufgenommen (Abbildung 8.6).

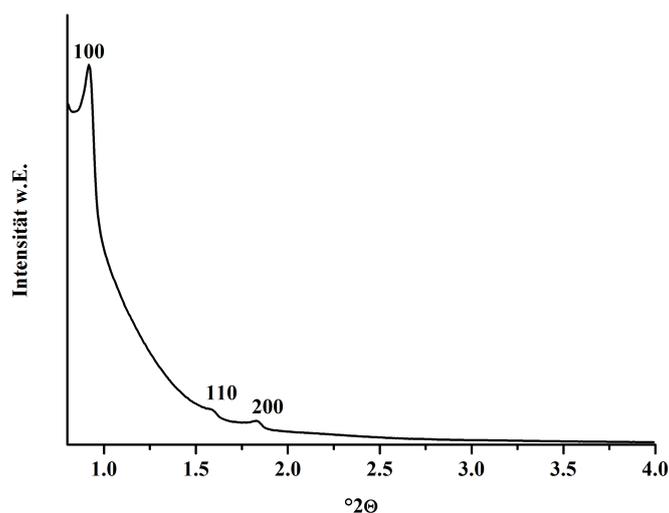


Abbildung 8.6.: Pulverdiffraktogramm von LPMO31.

Wie in Abbildung 8.6 an den drei Reflexen mit den (h k l)-Werten (100), (110) und (200) zu erkennen ist, ist eine 2D-hexagonale Ordnung in dem Gerüst vorhanden.

8.2.1. Funktionalisierung über die Ethenbrücke

Die zu funktionalisierenden Proben wurden zunächst alle nach dem gleichen Verfahren bromiert. Dazu wurde das Pulver in einem verschlossenen Glasgefäß einer Bromatmosphäre über verschiedene Zeiträume hinweg ausgesetzt (für die exakten Synthesebedingungen siehe Anhang, Abschnitt 13.1). Der maximale Funktionalisierungsgrad ist, wie Tabelle 8.2 zu entnehmen, bei einer Reaktionszeit zwischen 16h und 24h erreicht, da laut Wang et al.^[140] nur 30 % der Ethenbrücken für eine Bromierung zur Verfügung stehen.

Tabelle 8.2.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der bromierten PMOs (Br-Stufe).

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Br/%	Reaktionsdauer
LPMO32	0.06	11.67	1.94	24.3	4h
LPMO38	0	11.08	1.68	25.4	5h
LPMO42	0	11.67	2.10	30.3	16h
LPMO48	0	13.72	2.01	30.8	16h
LPMO55	0	11.13	1.71	32.34	24h
LPMO59	0	11.23	1.78	33.2	48h
LPMO63	0	11.03	2.59	32.4	24h

Durch die Funktionalisierung der Ethen-Brücke des PMO, kann im IR-Spektrum eine zusätzliche Bande bei ca. 565 cm^{-1} beobachtet werden, welche der Valenzschwingung der C-Br-Bindung zugeordnet werden kann.^[157] In Abbildung 8.7 ist das IR eines reinen PMOs (LPMO31) und das eines bromierten PMOs (LPMO32) exemplarisch gezeigt, alle weiteren IR-Spektren sind im Anhang, Abschnitt 13.2.1 zu finden.

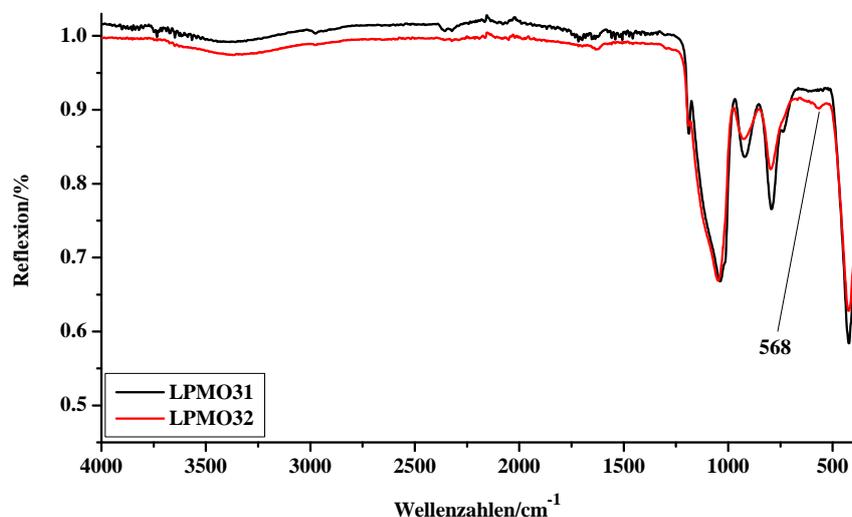
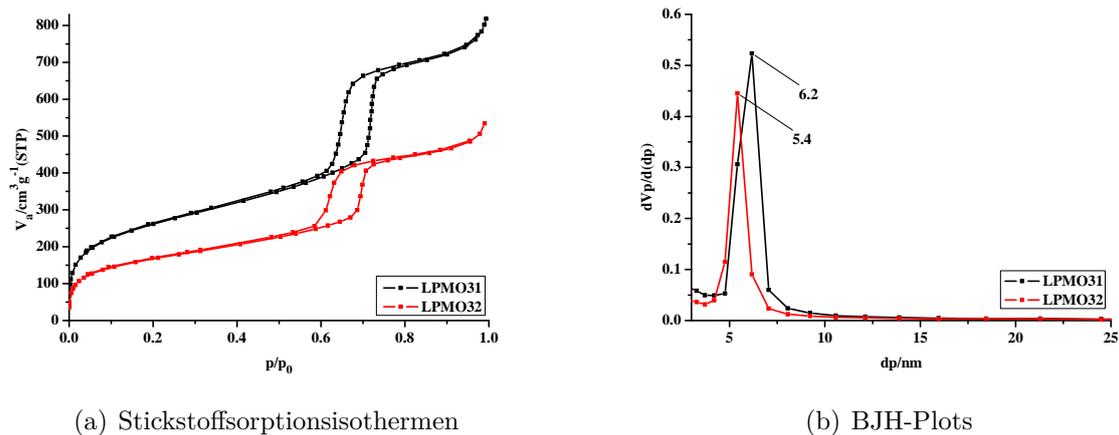


Abbildung 8.7.: IR-Spektren von LPMO31 und LPMO32.

Die Sorptionsmessungen der bromierten Verbindungen zeigen auch eindeutig eine Abnahme der scheinbaren spezifischen Oberfläche und auch des Porenvolumens. In Abbildung 8.8 sind die Stickstoffsorptionskurve und der BJH-Plot von LPMO31 und LPMO32 dargestellt, die restlichen Graphen befinden sich im Anhang, Abschnitt 13.2.2.



(a) Stickstoffsorptionsisothermen

(b) BJH-Plots

Abbildung 8.8.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO31 und LPMO32.

Die zu $957 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmte scheinbare spezifische Oberfläche von LPMO31 nimmt

nach Bromierung der Substanz (LPMO32) auf $511 \text{ m}^2/\text{g}$ ab. Das Porenvolumen verringert sich von $219.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $117.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Porendurchmesser nimmt von 6.2 nm auf 4.7 nm ab. Alle Daten deuten auf eine Funktionalisierung im Poreninneren hin. Da es bei der Bromierungsart der im Artikel^[72] vorgestellten Verbindungen (PMO4) zu einem C-C-Bindungsbruch kam und es galt, diesen durch die Variation der Synthese zu unterbinden, wurden von einigen ausgewählten PMOs FK-MAS-NMR-Messungen durchgeführt. In Abbildung 8.9 sind das ^{13}C -NMR und das ^{29}Si -NMR eines reinen PMOs (LPMO31) und eines bromierten PMOs (LPMO38) gezeigt (weitere NMR-Spektren Anhang, Abschnitt 13.2.3).

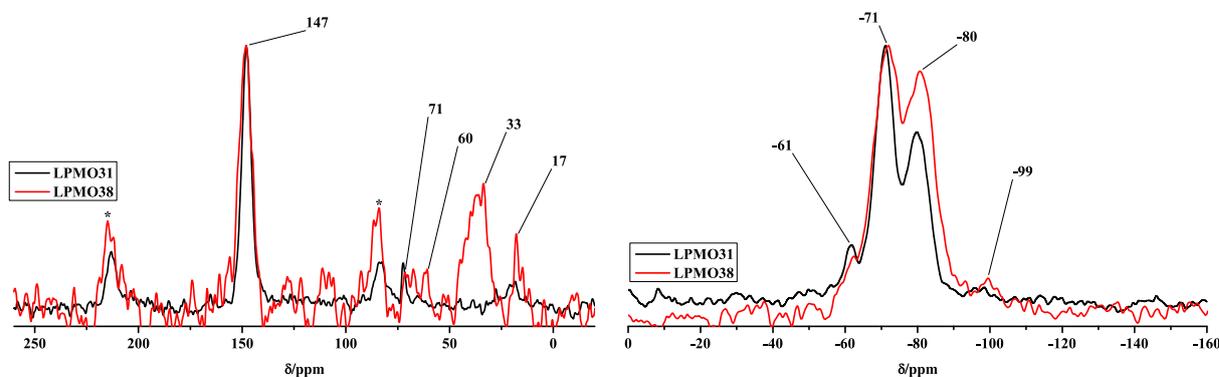
(a) ^{13}C -NMR von LPMO31 und LPMO38(b) ^{29}Si -NMR von LPMO31 und LPMO38

Abbildung 8.9.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO31 und LPMO38 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

Wie in Abbildung 8.9 (a) zu erkennen ist, findet bei dieser Bromierungsmethode kein C-C-Bindungsbruch statt. Jedoch scheint ein Teil der Si-C-Bindungen zu brechen, da im ^{29}Si -NMR ein Q^x -Signal (Q -Signale entstehen bei der Kondensation von SiO_2 , zur besseren Veranschaulichung siehe Abbildung 8.10) bei -99 ppm zu beobachten ist. Allerdings ist dieser Bindungsbruch von weitaus geringerem Ausmaß, als der im Artikel^[72] beschriebene C-C-Bindungsbruch, da die Intensität des Q -Signals im Gegensatz zu den T -Signalen ($\text{T}^1 = -61 \text{ ppm}$, $\text{T}^2 = -71 \text{ ppm}$, $\text{T}^3 = -80 \text{ ppm}$) sehr gering ist und im ^{13}C -NMR kein entsprechendes Signal zu beobachten ist, welches dem Bindungsbruch zuzuordnen wäre. Die zusätzlich zu dem Signal bei 147 ppm ($\text{C}=\text{C}$) auftretenden Signale in diesem Spektrum bei 71 ppm , 60 ppm und 17 ppm sind Templatreten und in dem Gerüst verbliebenem Ethanol, welches beim Waschen verwendet wurde, zuzuordnen.^[201]

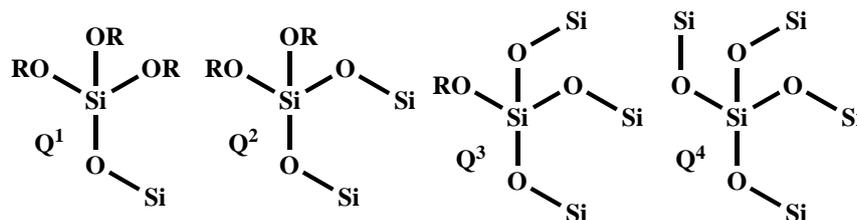


Abbildung 8.10.: Schematische Darstellung der einzelnen Kondensationsgrade von SiO_2 und deren dazugehörigen NMR-Signalbezeichnungen.

Nach erfolgreicher Bromierung sollte auch die zweite Stufe der Funktionalisierung optimiert werden, um einen höheren Besetzungsgrad mit Azobenzolmolekülen zu erreichen. Dazu wurde zum einen die Reaktionstemperatur und zum anderen die Natriumazidkonzentration variiert. Zusätzlich wurde das verwendete DMF in verschiedenen Trockenheitsgraden eingesetzt und das Reaktionsgefäß variiert. In Tabelle 8.3 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen, die Reaktionsbedingungen und das Reaktionsgefäß der einzelnen Verbindungen aufgeführt. Die in Blau gekennzeichneten Verbindungen wurden unter Inertbedingungen hergestellt. Die exakten Synthesebedingungen sind im Anhang, Abschnitt 13.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.3.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen und der Reaktionsbedingungen der Azid-Stufen der zuvor bromierten PMOs.

Substanzbez.	N/%	C/%	H/%	Reaktionstemp. / Behandlung DMF	Reaktionsgefäß
LPMO33	0.22	10.44	1.66	70 °C / destilliert	Reaktionsrohr
LPMO35	0.41	10.96	1.82	70 °C / destilliert	Reaktionsrohr
LPMO40	0.3	11.33	3.68	70 °C / Molsieb	Reaktionsrohr
LPMO44	0.55	11.32	2.34	70 °C / destilliert	Reaktionsrohr
LPMO49	0.90	13.12	2.35	70 °C / destilliert	Reaktionsrohr
LPMO56	0.40	12.21	1.82	50 °C / destilliert	Reaktionsrohr
LPMO58	0.61	10.76	2.13	60 °C / Molsieb	Schlenkkolben
LPMO60	0.55	9.79	1.70	RT / Molsieb	Rundkolben
LPMO64	0.57	11.42	2.22	70 °C / Molsieb	Reaktionsrohr

Die ursprüngliche Synthese nach Lummerstorfer et al.^[192] und Prakash et al.^[193] wur-

de bei Raumtemperatur in einer gesättigten NaN_3 -Lösung durchgeführt. Die von beiden Arbeitsgruppen eingesetzten Substanzen enthielten alle ein endständiges Bromid, welches eine geringere Stabilität als das Bromid in den hier vorgestellten PMOs aufweist und somit eine bessere Abgangsgruppe darstellt. Erste Versuche analog zu den in der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie^[72] vorgestellten Substanzen wiesen eine zu niedrige Stickstoffkonzentration auf, daher wurde die Temperatur der Reaktion und auch die Konzentration des Natriumazids variiert.

Das Grundgerüst der bereits bromierten Proben (LPMO32, 38, 42, 48, 55, 59 und 63) ist im Gegensatz zu dem von PMO2 ^[72] nahezu vollständig erhalten geblieben, daher besteht die Möglichkeit, dass diese Proben anders auf gegebene Reaktionsbedingungen reagieren. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Synthese bei ähnlichen Temperaturen, aber mit einer weitaus niedrigen Natriumazidkonzentration an Umgebungsluft, mit destilliertem, sauerstofffreien DMF durchgeführt. Zusätzlich stand die Reaktion unter leichtem Überdruck, da das Reaktionsrohr nach Befüllung fest mit einem Teflondrehverschluss verschlossen wurde. Der erhaltene Stickstoffwert der Reaktion (LPMO33 aus LPMO32) lag bei 0.22 % (Tabelle 8.3), betrug also ca. die Hälfte von dem von PMO3 ^[72]. Daher wurde in der nächsten Synthese die Natriumazidkonzentration verdoppelt. Der ermittelte Stickstoffwert aus dieser Reaktion (0.4 %, LPMO35 aus LPMO32, Tabelle 8.3) entsprach dem von PMO3 . Da die beiden Reaktionsprodukte eine leicht gelbliche Farbe aufwiesen, lag der Verdacht nahe, dass sich das DMF teilweise zersetzt hatte. Daher wurde eine Synthese mit über Molsieb getrocknetem DMF und einer etwas niedrigeren Natriumazidkonzentration durchgeführt. Um die Vermutung, welche auf Basis der Ergebnisse der Versuche der ersten beiden Verbindungen beruht zu unterstützen, dass die Menge des eingesetzten PMOs eine geringe Rolle bei der Ausbeute spielt, wurde die eingesetzte Menge des PMO, jedoch auch die Reaktionszeit erhöht. Wie erwartet, wurde ein mittlerer Stickstoffwert von 0.3 % erhalten (LPMO40 aus LPMO38, Tabelle 8.3), die gelbe Färbung blieb jedoch erhalten.

Weitere Synthesen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt, indem die Reaktionsprodukte in einer Glove-Box abgefüllt wurden. Allerdings schien auch der Einfluss von Luft nicht der Auslöser für die Gelbfärbung des Produktes zu sein (LPMO44 aus LPMO42 und LPMO49 aus LPMO48, Tabelle 8.3). Weitere Versuche bei niedrigeren Temperaturen unter Variation der Natriumazidkonzentration führten zu Produkten mit ähnlich hohen Stickstoffwerten (LPMO56 aus LPMO55 und LPMO58 aus LPMO55, Tabelle 8.3). Durch Waschen der letzten beiden Reaktionsprodukte (LPMO60 aus LPMO59 und LPMO64 aus LPMO93, Tabelle 8.3) mit H_2O und CH_2Cl_2 konnte die Gelbfärbung nahezu entfernt wer-

den.

Da keine farblosen Pulver mit Stickstoffwerten über 0.6 % erhalten werden konnten (vergl. Bromidwert ca. 30 %), wurden Versuche unternommen, den puren PMO mit IBr zu funktionalisieren. Dadurch wird mit I^- ein großes Ion eingebracht, welches im Idealfall ins Innere der Poren ragt und zudem eine bessere Abgangsgruppe als Br^- darstellt. Die Synthesen wurden in Lösung und mittels Gastransfer durchgeführt (siehe Anhang, Abschnitt 13.1). In Tabelle 8.4 sind die Werte der Elementaranalysen und die Reaktionsbedingungen der IBr-funktionalisierten Proben und der dazugehörigen Azidproben aufgeführt.

Tabelle 8.4.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der mit IBr funktionalisierten PMOs und deren dazugehörigen Azid-Stufen.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	IBr/%	Reaktionstemp. Reaktionsgefäß
LPMO20	0.09	14.85	2.22	16	Raumtemp. Schlenkkolben
LPMO22	0.05	16.21	2.36	-	Raumtemp. Schlenkkolben
LPMO43	0	13.04	2.06	23.3	Raumtemp. Glasflasche
LPMO45	0.52	14.14	1.71	-	70 °C Reaktionsrohr

Wie in Tabelle 8.4 zu erkennen ist, konnte mittels Gastransfer ein höherer Halogenidwert als bei der Reaktion in Lösung erhalten werden. Jedoch waren die Verbindungen nicht lange stabil. Schon nach einigen Stunden begann das IBr aus den Substanzen auszugasen, was sich durch eine Rot-/Orangefärbung der Pulver bemerkbar machte. Daher wurden Teile der IBr-Proben kurze Zeit nach Beendigung der Reaktion mit NaN_3 umgesetzt. Im Produkt der Reaktion bei Raumtemperatur (LPMO22, Tabelle 8.4) wurde nahezu kein Stickstoff in der Verbindung nachgewiesen. Die Reaktion bei 70 °C (LPMO45, Tabelle 8.4) resultierte in einer ähnlichen Ausbeute, wie in den Reaktionen mit zuvor bromierten Proben. Da jedoch nicht alles IBr umgesetzt wurde, gaben auch diese Proben nach kurzer Zeit wieder IBr-Gas ab. Dies zeichnete sich bereits zu Beginn der nukleophilen Substitution durch NaN_3 durch eine Rot-/Orangefärbung der Reaktionslösung ab. Daher wurde dieser Reaktionspfad nicht weiter verfolgt.

Hervorgerufen durch die nukleophile Substitution von Bromid durch Azid, verschiebt sich

die zuvor in Abbildung 8.7 gezeigte C-Br-Bande bei ca. 568 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. In Abbildung 8.11 ist dies anhand des IR-Spektrums von LPMO31, LPMO32 und LPMO33 gezeigt. Sorptionsmessungen dieser Proben wurden aufgrund der Explosionsgefahr beim Ausheizen nicht durchgeführt. Im Anhang, Abschnitt 13.2.1 sind die IR-Spektren der hier nicht aufgeführten mit Azid substituierten PMOs zusammengefasst.

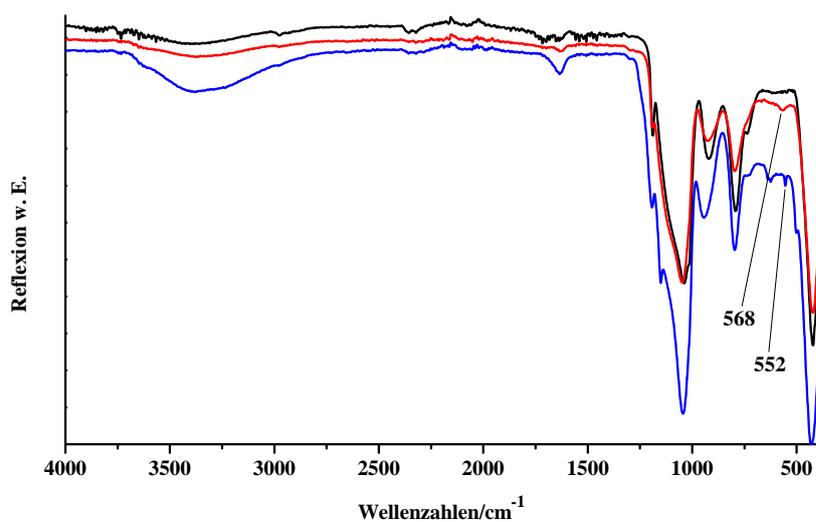


Abbildung 8.11.: IR-Spektren von LPMO31, LPMO32 und LPMO33.

Von LPMO35 wurden zusätzlich FK-MAS-NMR-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 8.12).

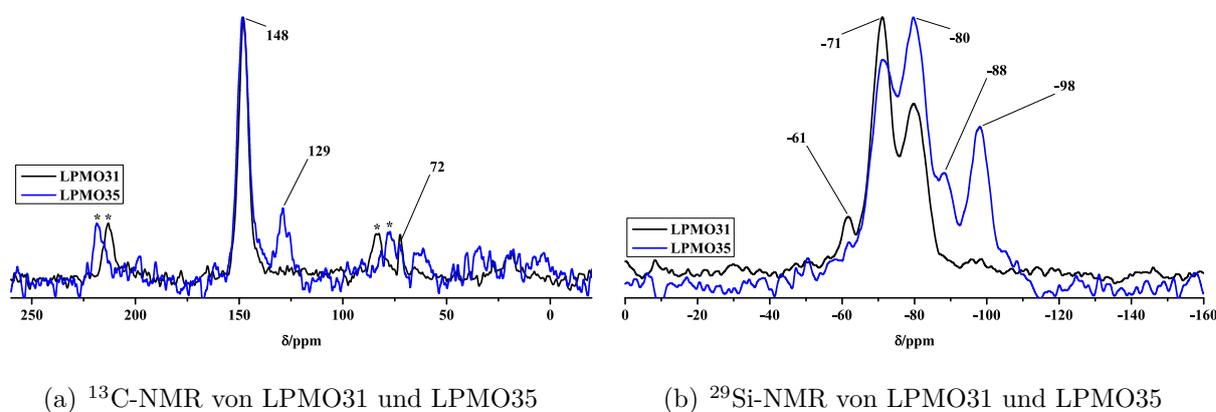


Abbildung 8.12.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO31 und LPMO35 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

Die Spektren in Abbildung 8.12 belegen, dass während der Synthese bei 70 °C ein Teil der Si-C-Bindungen des Gerüsts bricht. Durch diesen Bindungsbruch werden im ^{29}Si -NMR die beiden Q-Signale bei ca. -88 ppm und -98 ppm beobachtet. Das im ^{13}C -NMR auftretende Vinylsignal bei 129 ppm bestätigt diese Annahme. Vermutlich waren die Reaktionsbedingungen zu basisch für die Erhaltung des Gerüsts, da DMF selbst eine starke Base ist und bei höheren Temperaturen und Lichteinwirkung zu Dimethylamin und Formaldehyd zerfällt. Im Anschluss an die nukleophile Substitution wurden ausgewählte Proben via Huisgen Cycloaddition mit CF₃AZO funktionalisiert (vergl. Abbildung 8.1). Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Konzentration an Kupfersulfat und Natriumascorbat, sowie die Temperatur und das Lösungsmittel variiert (Synthesen, siehe Anhang, Abschnitt 13.1). In Tabelle 8.5 sind die Werte der Elementaranalysen der Produkte und deren Reaktionsbedingungen aufgeführt.

Da LPMO34 aus LPMO33 mit einer geringen aber annehmbaren Ausbeute erhalten werden konnte und die Synthese auch sonst problemlos verlief, wurde der nächste Versuch unter den selben Bedingungen (LPMO39 aus LPMO35, Tabelle 8.5) aufskaliert. Überraschenderweise ist bei dieser Synthese der Stickstoffwert sogar unter den von LPMO35 gefallen, was darauf hindeutet, dass das nicht abreagierte freie Azid nach der Synthese von LPMO35 nicht vollständig aus dem Gerüst entfernt werden konnte.

Da die Ausbeute der beiden Reaktionen sehr gering war, wurde im Anschluss eine Klick-Reaktion in einem THF/H₂O-Gemisch (1:1) nach Gao et al.^[68] durchgeführt (LPMO46

Tabelle 8.5.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der mit CF3AZO funktionalisierten PMOs (Azo-Stufe).

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Lösungsmittel	Reaktionstemp.
LPMO34	0.41	12.06	1.66	EtOH/H ₂ O	RT
LPMO39	0.22	12.98	3.11	EtOH/H ₂ O	RT
LPMO46	1.1	17.90	2.13	THF/H ₂ O	90 °C
LPMO61	0.19	11.62	2.15	EtOH/H ₂ O	65 °C
LPMO65	0.53	11.04	1.67	EtOH/H ₂ O	1. 65 °C 2. RT

aus LPMO44). Da CF3AZO nur sehr schlecht in dem Lösungsmittelgemisch löslich war, konnte übrig gebliebenes CF3AZO nach der Synthese selbst durch Extraktion mit EtOH nicht vollständig entfernt werden (siehe Anhang, Abschnitt 13.2.1, Abbildung 13.15). Daher wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt. Weitere Versuche in einem wässrigen Ethanolgemisch unter Variation der Temperatur (LPMO61 aus LPMO60 und LPMO65 aus LPMO65, Tabelle 8.5) führten zu ähnlichen Ausbeuten wie bei LPMO34. Die IR-Spektren der Verbindungen weisen die spezifischen Banden der eingesetzten funktionellen Gruppen auf. In Abbildung 8.13 sind die IR-Spektren der Versuchsreihe LPMO31-LPMO34 exemplarisch dargestellt. Die IR-Spektren der anderen Azo-Stufen und ihrer Vorstufen sind im Anhang, Abschnitt 13.2.1 abgebildet.

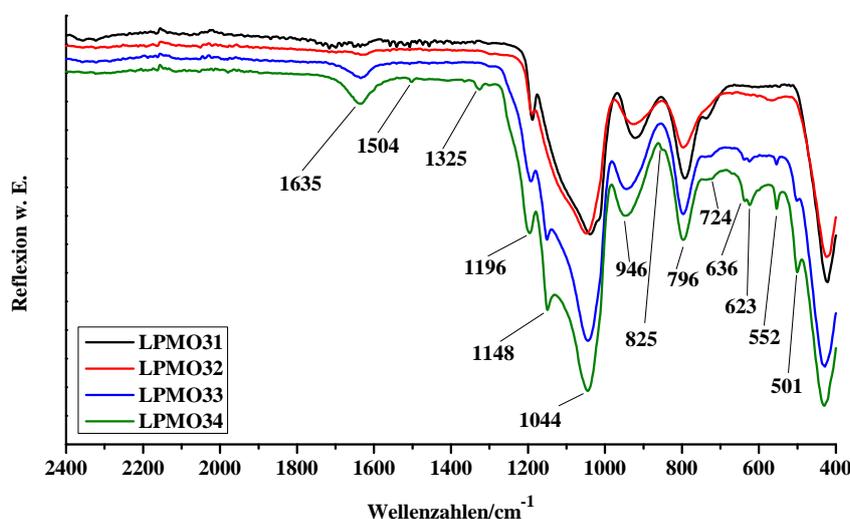


Abbildung 8.13.: IR-Spektren von LPMO31, LPMO32, LPMO33 und LPMO34.

Wie in Abbildung 8.13 zu erkennen ist, tritt bei 1504 cm^{-1} die *cis*-N=N-Schwingung und bei 1325 cm^{-1} die Ar-CF₃-Schwingung auf. Die Banden bei 1635 cm^{-1} (C=C-Valenz, H₂O-Valenz), 1196 cm^{-1} (Si-C=C-Si), $1148/1044\text{ cm}^{-1}$ ([RSiO_{1.5}]_x-Valenz), 946 cm^{-1} (Si-OH-Valenz), 796 cm^{-1} (Si-O-Valenz), $636/623\text{ cm}^{-1}$ (*cis*-C=C-Valenz) und 501 cm^{-1} (C=C-Valenz) lassen sich dem Grundgerüst des PMO zuordnen. Die Schwingungen bei 825 cm^{-1} (Si-C-Valenz, der Kohlenstoff ist einfach gebunden) und 552 cm^{-1} (C-N-Valenz, Br-substituiert) weisen auf eine erfolgreiche Anbindung der Substituenten an das Gerüst hin. Die von den Proben aufgenommenen Stickstoffsorptionsmessungen zeigen nach jeder gemessenen Stufe eine deutliche Abnahme der scheinbaren spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. In Abbildung 8.14 sind die Sorptionsisothermen und die BJH-Plots der Versuchsreihe LPMO31-LPMO34 abgebildet. Die Messungen der anderen vier Versuchsreihen können dem Anhang, Abschnitt 13.2.2 entnommen werden.

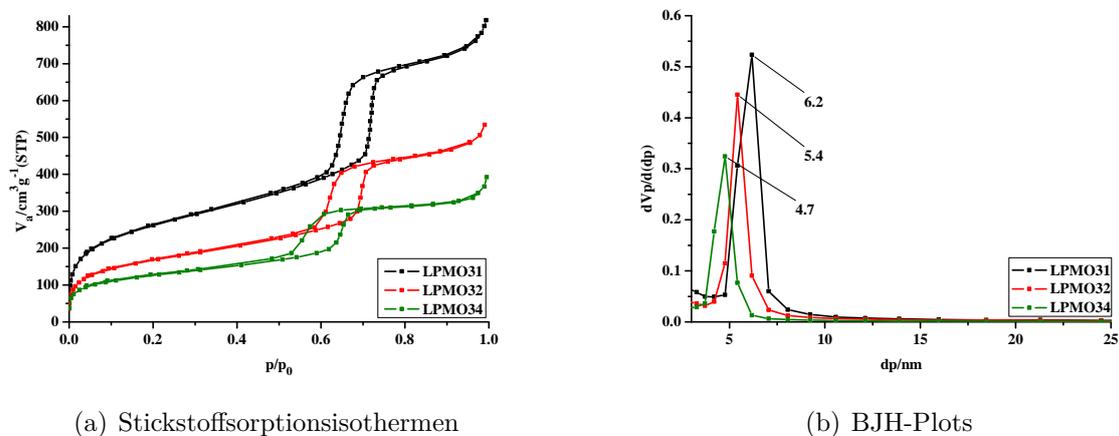


Abbildung 8.14.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO31, LPMO32 und LPMO34.

Die zuvor bestimmte scheinbare spezifische Oberfläche von $610 \text{ m}^2/\text{g}$ für LPMO32 sinkt auf $454 \text{ m}^2/\text{g}$ für LPMO34, das Porenvolumen wurde mit $104.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt. Die Porengröße nahm nach der Funktionalisierung mit CF3AZO um einen weiteren Nanometer ab und wurde mit 4.7 nm bestimmt.

Von den letzten beiden Versuchsreihen (LPMO52 (reiner PMO), LPMO59 (Br-Stufe), LPMO60 (Azid-Stufe), LPMO61 (Azo-Stufe) und LPMO62 (reiner PMO)-LPMO65 (Azo-Stufe)) wurden nach jedem Syntheseschritt FK-MAS-NMR-Spektren aufgenommen, um das Fortschreiten der Funktionalisierung zu dokumentieren. In Abbildung 8.15 sind die Spektren der Versuchsreihen LPMO62-LPMO65 gezeigt, die Spektren der Versuchsreihe LPMO52-LPMO61 sind im Anhang, Abschnitt 13.2.3 gezeigt.

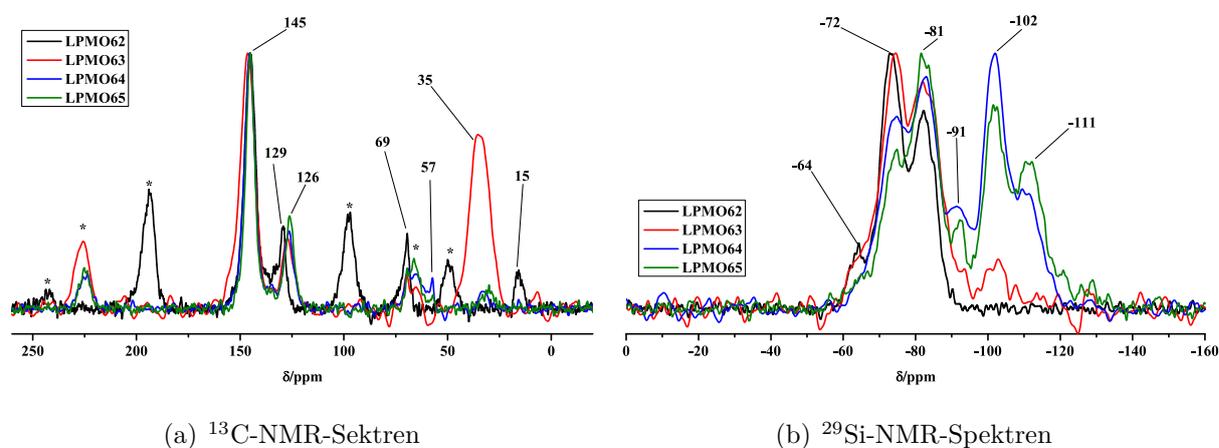


Abbildung 8.15.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO62, LPMO63, LPMO64 und LPMO65 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

^{13}C -NMR (6000 Hz (LPMO62), 7000 Hz (LPMO63,64,65)) $\delta = 145$ (C=C), 129 (Si-C=C), 126 (Si-C=C), 69 (Templat), 57 (CH_2), 35 (C-Br), 15 (CH_3 , Ethanol) ppm.

^{29}Si -NMR (300 MHz) $\delta = -64$ (T^1), -72 (T^2), -81 (T^3), -91 (Q^1), -102 (Q^2), -111 (Q^2) ppm.

Das schon nach der Synthese von LPMO62 aufgetretene Vinylsignal bei 129 ppm wird im Laufe der Funktionalisierungsschritte intensiver und shiftet um 2 ppm. Durch die Intensitätszunahme ist anzunehmen, dass das Gerüst besonders während des zweiten Funktionalisierungsschrittes bei höheren Temperaturen angegriffen wird und Si-C-Bindungsbrüche vermehrt auftreten. Dies liegt vermutlich, wie bereits oben erwähnt, an der Basizität von DMF selbst und vermutlich zusätzlich der des Natriumazids in Verbindung mit Wasser (Zerfall zu NH_3 und OH^-). Durch die Verwendung von über Molsieb getrocknetem DMF bei der Synthese von LPMO64, ist die Anwesenheit von Wasser durchaus möglich. Da die NMR-Spektren erst lange nach den durchgeführten Synthesen aufgenommen wurden, weil kein Hausgerät zur Verfügung stand, konnte dieser Umstand erst sehr spät festgestellt werden. Alle anderen bisher diskutierten Charakterisierungsmethoden gaben keinen Hinweis auf die partielle Zerstörung des Gerüsts. Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen (Abbildung 8.16) gaben ebenfalls keinen Hinweis darauf, da die hexagonale Ordnung erhalten blieb und die Abnahme der Reflexintensität auch durch eine Funktionalisierung in den Poren hervorgerufen wird.

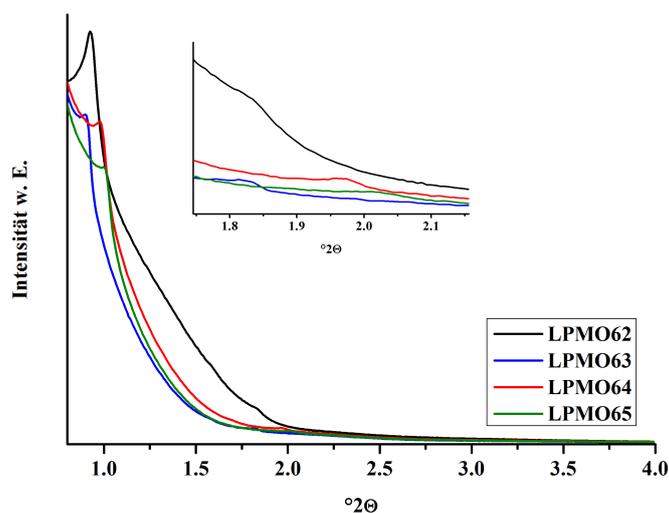


Abbildung 8.16.: Pulverdiffraktogramme von LPMO62, LPMO63, LPMO64 und LPMO65. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des Bereiches von 1.8 bis 2.15 °2θ.

Das bereits nach der Synthese von LPMO62 beobachtete Vinylsignal stammt vermutlich von Verunreinigungen durch das Edukt Vinyltriethoxysilan, des zur PMO-Synthese verwendeten Precursors, Bis(triethoxysilyl)ethen. Das Fehlen von Q-Signalen im ^{29}Si -NMR unterstützt diese Annahme.

Trotz des massiv beschädigten Grundgerüsts, ließ sich das Azobenzolmolekül in dem Material problemlos schalten (siehe Abbildung 8.17). Durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (3 Min., 115 W) konnte das Azobenzolmolekül von der *trans*-Konfiguration in die *cis*-Konfiguration überführt werden. Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 455$ nm (3 Min., 69 W) konnte das *cis*-Isomer wieder vollständig in das *trans*-Isomer überführt werden.

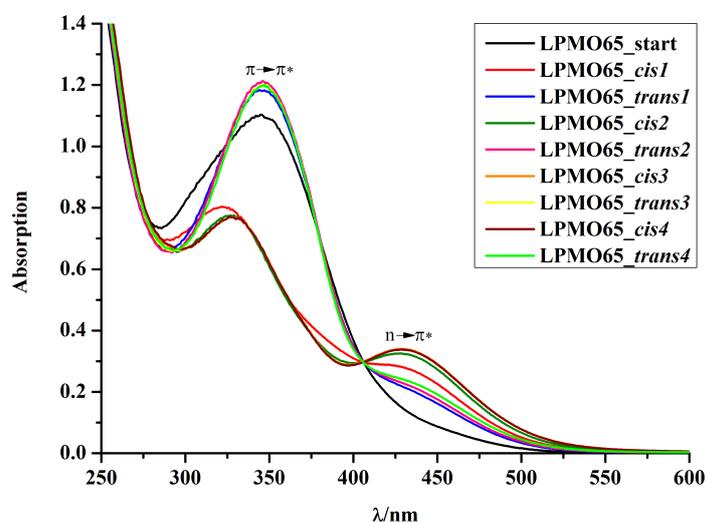


Abbildung 8.17.: UV/Vis-Spektren von LPMO65.

Nach einer anfänglichen Intensitätszunahme des Signals des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs, ist der Schaltvorgang zu 100 % reversibel.

Das Ziel dieses Teils der Arbeit, eine höhere Beladungsdichte mit CF3AZO im Gerüst der PMOs als im PMO4^[72] zu erreichen, konnte auf diesem Wege nicht realisiert werden. Durch die Basizität von DMF kann eine Funktionalisierung durch NaN₃ bei höheren Temperaturen nicht realisiert werden, ohne dass das Gerüst des PMO angegriffen wird. Ist das Lösungsmittel vordestilliert, dann scheint der bereits zum Teil eingetretene Zerfall von DMF weiter voran zu schreiten und die Substanzen gelb zu färben. Zudem wird er bei höheren Temperaturen beschleunigt. Wird über Molsieb getrocknetes Lösungsmittel verwendet, wird das Gerüst trotzdem angegriffen. Für diese Beobachtungen gibt es mehrere Erklärungen. Zu den zuvor genannten Gründen kommt der Zerfall von NaN₃ zu NH₃ und NaOH unter Einwirkung von Wasser hinzu, welches durch das Molsieb nicht vollständig entfernt wird. Werden die Synthesen bei Raumtemperatur durchgeführt, ist die partielle Zerstörung des Gerüsts etwas geringer, jedoch auch die Aufnahme von Azid in das Gerüst weitaus niedriger (vergl. Tabelle 8.3, LPMO60 und Tabelle 8.5, LPMO61). So ist es sehr schwer hier die optimalen Synthesebedingungen, wenn es sie denn gibt, zu finden. Daher kann geschlossen werden, dass eine Funktionalisierung des Ethen-PMOs über die organische Einheit auf diesem Wege für dieses System nicht funktioniert ohne dass das PMO-Gerüst massiv zerstört wird. Somit muss für eine Realisierung dieses Projektes ein

anderer Syntheseweg gefunden werden.

8.2.2. Funktionalisierung über Si-OH

Die erste Versuchsreihe verlief analog zu den Synthesen der funktionalisierten SBA-15 Proben (Synthesen, siehe Anhang, Abschnitt 14.1). Für die Synthesen der einzelnen Verbindungen wurde der in der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie^[72] beschriebene PMO1 (hier LPMO5) verwendet. In Tabelle 8.6 sind die Werte der Elementaranalysen der einzelnen Stufen (LPMO10 (LPMO5 umgesetzt mit 11-Bromundecyltrichlorosilan), LPMO11 (LPMO10 umgesetzt mit NaN₃), LPMO12 (LPMO11 umgesetzt mit CF₃AZO)) im Vergleich zum unfunktionalisierten PMO aufgelistet.

Tabelle 8.6.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der einzelnen Funktionalisierungsstufen im Vergleich zum reinen PMO.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Br/%
LPMO5	0	21.21	3.72	0
LPMO10	0	18.66	2.81	5.04
LPMO11	1.08	19.18	2.94	-
LPMO12	2.55	28.25	2.88	-

Wie Tabelle 8.6 zu entnehmen ist, nehmen nach jedem Funktionalisierungsschritt die für die weiterführende Funktionalisierung relevanten Werte zu. Für LPMO10 der Bromidwert, für LPMO11 und LPMO12 der Stickstoffwert. In den IR-Spektren können zusätzlich zu den Signalen des reinen PMO (1187 cm⁻¹ (Si-C=C-Si), 1102, 1039 cm⁻¹ ([RSiO_{1.5}]_x), 926 cm⁻¹ (Si-OH) und 792 cm⁻¹ (Si-O)) auch die für die funktionellen Gruppen charakteristischen Banden beobachtet werden. In Abbildung 8.18 sind die Spektren der einzelnen Stufen vergleichend dargestellt.

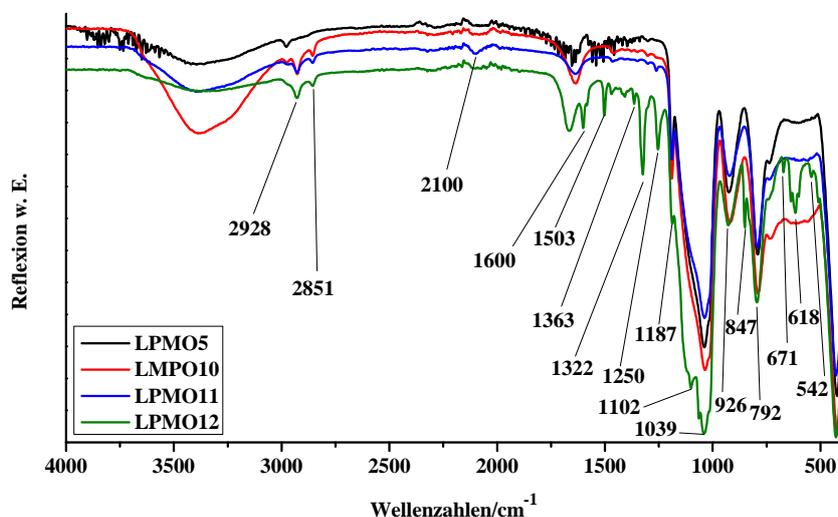


Abbildung 8.18.: IR-Spektren von LPMO5, LPMO10, LPMO11 und LPMO12.

Bereits nach der ersten Stufe ist eine Zunahme der Intensität der Banden bei 2928 cm^{-1} und 2851 cm^{-1} (CH_2 -Valenz) zu verzeichnen. Nach der Reaktion mit NaN_3 ist bei 2100 cm^{-1} die Organo-Azid-Schwingung zu beobachten. Die aus der Klick-Reaktion resultierenden bzw. bis zu dem Schritt wenig intensiven Banden sind folgendermaßen zuzuordnen: 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -Valenz), 1503 cm^{-1} (*cis*- $\text{N}=\text{N}$ -Valenz), 1363 cm^{-1} (CH -Valenz), 1322 cm^{-1} (Ar-CF_3 -Valenz), 1250 cm^{-1} (Si -Vinylschwingung), 847 cm^{-1} (Si-C -Valenz, C nicht doppelt gebunden), 671 cm^{-1} (Vinylschwingung), 635 , 618 , 600 cm^{-1} (*cis*-Alken, zwei Banden bzw. 1,4-substituierte Aromaten), 542 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -Valenz). Die auftretenden Vinylschwingungen deuten auf einen Si-C -Bindungsbruch während der Synthese hin. Die vergleichsweise intensiven Banden von LPMO12 weisen auf einen sehr hohen Belegungsgrad mit Azobenzolmolekülen im Gerüst hin. Die Stickstoffsorptionsmessungen unterstützen diese Vermutung (Abbildung 8.19). Mit LPMO11 wurde aufgrund der Explosionsgefahr beim Ausheizen der Probe keine Messung durchgeführt.

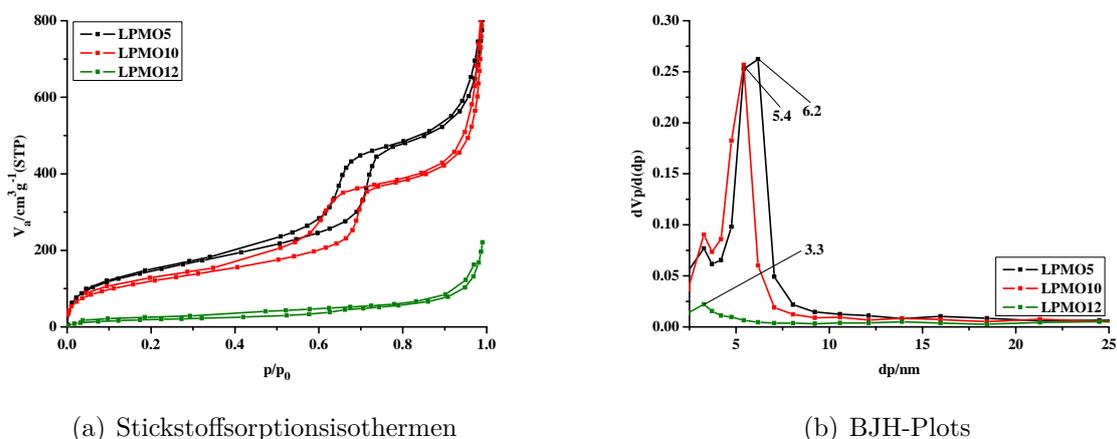


Abbildung 8.19.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO5, LPMO10 und LPMO12.

Die Sorptionsisotherme von LPMO5 (Abbildung 8.19 (a)) lässt sich wie auch die Isotherme von LPMO31 (Abbildung 8.3 (a)) dem Typ-IV zuordnen. Da der Hysteresenverlauf in diesem Fall nicht symmetrisch ist, kann er nicht dem Typ-H1 zugeordnet werden. Dieser unsymmetrische Verlauf deutet auf eine weniger einheitliche Porengröße hin, was durch den BJH-Plot der Messung (Abbildung 8.19 (b)) bestätigt wird. Wie in Abbildung 8.19 (a) durch das Verschwinden der Hysterese zu erkennen ist, sind die Poren nach der letzten Synthesestufe (LPMO12) nahezu vollständig gefüllt. Der Verlauf dieser Isotherme ähnelt am ehesten der Typ-I-Isotherme, welche vorwiegend für mikroporöse Substanzen beobachtet wird. Der ermittelte Porendurchmesser von 3.3 nm (Abbildung 8.19 (b)) liegt dem schon sehr nahe. Die scheinbare spezifische Oberfläche der Materialien nimmt von 542 m²/g für LPMO5, über 438 m²/g für LPMO10 auf 73 m²/g für LPMO12 ab. Das Porenvolumen verringert sich von 124.6 cm³/g über 100.8 cm³/g auf 16.8 cm³/g. Durch die Messung von FK-NMR-Spektren konnte eine kovalente Bindung der zur Funktionalisierung des PMOs eingesetzten Moleküle an den PMO nachgewiesen werden (siehe Abbildung 8.20).

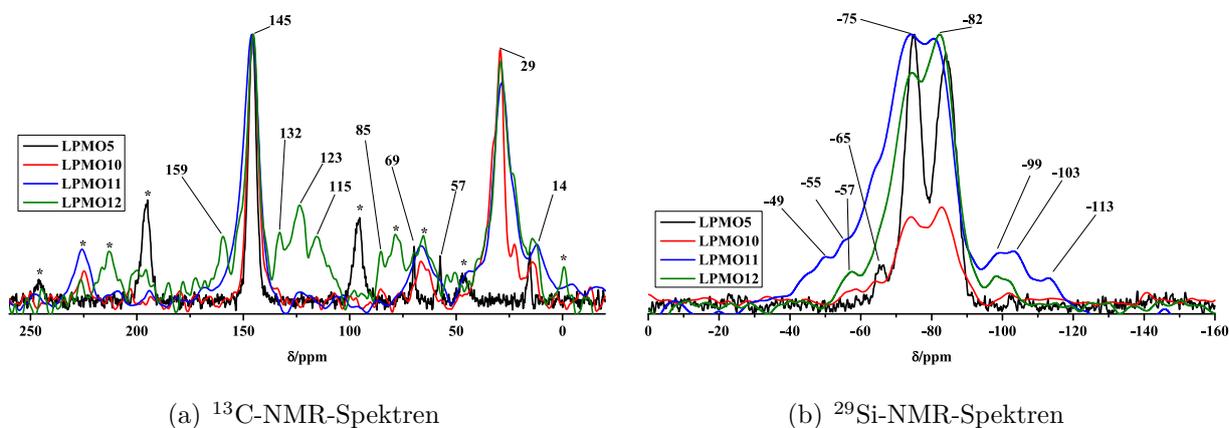


Abbildung 8.20.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO5, LPMO10, LPMO11 und LPMO12 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von LPMO5 zeigt bei 145 ppm die C=C-Bindung der Ethenbrücke und drei zusätzliche Signale bei 69 ppm, 57 ppm (CH_2) und 14 ppm (CH_3), welche Templatresten und in der Struktur verbliebenem Ethanol zugewiesen werden können. Nach der Funktionalisierung mit 11-Bromundecyltrichlorosilan ist ein weiteres Signal bei 29 ppm in dem Spektrum zu erkennen, welches einer $(\text{CH}_2)_x$ -Kette zugeordnet werden kann. Die kleine Schulter dieses Signals bei ca. 32 ppm lässt sich dem $\text{CH}_2\text{-Br}$ -Signal zuordnen. Diese Schulter ist nach der Reaktion mit NaN_3 weniger intensiv. Die durch die Reaktion mit CF3AZO zusätzlich beobachteten Signale lassen sich folgendermaßen zuordnen: 159 ppm (C-N (arom.) und C-O (arom.)), 132 ppm (Vinyl bzw. Triazol), 123 ppm (Triazol), 115 ppm (Aromat) und 85 ppm (CF_3).

In dem ^{29}Si -NMR-Spektrum von LPMO5 lassen sich drei Signale erkennen. Die Signale bei -65 ppm, -75 ppm und -82 ppm lassen sich dem T^1 -, dem T^2 - und dem T^3 -Signal zuordnen. Nach der ersten Funktionalisierungsstufe sind zwei weitere T-Signale bei ca. -58 ppm und -55 ppm zu erkennen, welche dem ankondensierten Siliciumorganyl zuzuordnen sind. LPMO11 weist zusätzlich zu den drei originalen T-Signalen zwei weitere T-Signale bei -49 ppm und -55 ppm auf, welche auf eine Veränderung der Umgebung des Siliciumatoms im Siliciumorganyl hinweisen. Weiterhin sind bei -99 ppm, -103 ppm und -113 ppm die Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Signale zu erkennen, welche gut mit dem Vinylsignal im ^{13}C -NMR-Spektrum und den Vinylschwingungen im IR-Spektrum übereinstimmen und somit einen teilweisen Si-C-Bindungsbruch bestätigen. Das Spektrum von LPMO12 zeigt nur noch ein zusätzliches

T-Signal bei 57 ppm, welches auf eine regelmäßige Ankondensation des Siliciumorganyls an den PMO hindeutet. Die Intensität der Q-Signale hat im Gegensatz zu den T-Signalen im Vergleich zu LPMO11 abgenommen bzw. das Q^3 -Signal ist nicht mehr zu sehen. Dies weist auf eine teilweise Entfernung von SiO_2 aus dem Gerüst hin. Wahrscheinlicher jedoch ist, dass das Q^3 -Signal von LPMO11 kein wirkliches Signal darstellt, sondern zum Untergrund gehört, da das Spektrum generell ein schlechtes Signal zu Rauschverhältnis aufweist. Obwohl die Poren von LPMO12 nahezu vollständig gefüllt (siehe Abbildung 8.19 (a)) sind, wurden Untersuchungen zum Schaltverhalten des Materials mittels UV/Vis durchgeführt. In Abbildung 8.21 sind die UV/Vis-Spektren des Pulvers vor der Belichtung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm (3 Min., 115 W), nach der Belichtung mit diesem UV-Licht und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 455 nm (3 Min., 69 W) mit mehreren Wiederholeinheiten gezeigt.

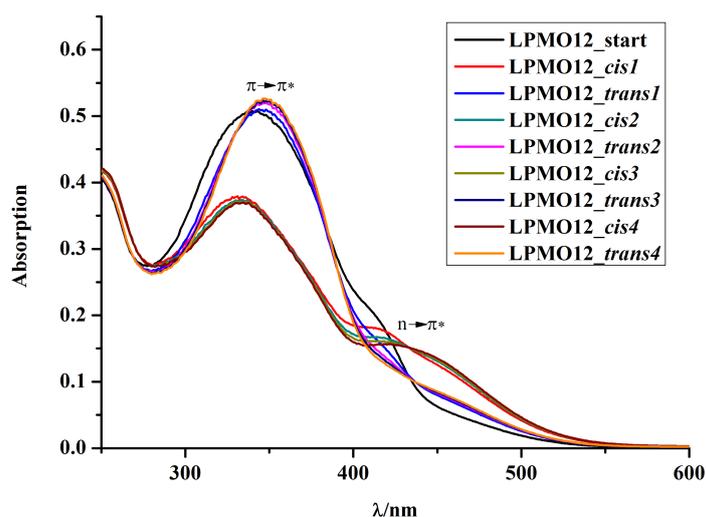


Abbildung 8.21.: UV/Vis-Spektren von LPMO12.

Nach dem ersten Schaltzyklus ist die Intensität des Signals des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auf Höhe des Materials im unbelichteten Zustand. Nach der zweiten Belichtung von LPMO12 mit $\lambda = 365$ nm nimmt die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs merklich ab und ist weniger intensiv als nach dem ersten Schaltzyklus. Nach Rückschaltung von dem *cis*- zu dem *trans*-Isomer nimmt die Intensität des Signals etwas zu und bleibt nach jedem weiteren Schaltzyklus konstant. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist nach den Schaltvorgängen zum *trans*-Isomer wenig intensiv, was auf den geringen freien Platz in den Poren zurückzuführen ist.

Da die Poren von LPMO12 nach der Funktionalisierung nahezu vollständig besetzt waren, wurde ein Molekül mit einer kürzeren Kohlenstoffkette für die Synthese der ersten Stufe gewählt. In Tabelle 8.7 sind die Werte der Elementaranalysen der mit 3-Brompropyltrichlorosilan funktionalisierten Proben im Vergleich zum unfunktionalisierten PMO gezeigt (Synthesebedingungen, siehe Anhang Abschnitt 14.1).

Tabelle 8.7.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der mit Siliciumorganyl funktionalisierten PMOs (Br-Stufe) verglichen mit den ursprünglich puren PMOs.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Br/%
LPMO31 (Pur)	0	20.19	3.02	0
LPMO36	0	20.53	3.105	5.2
LPMO41 (Pur)	0	20.70	3.03	0
LPMO47	0.04	20.75	3.19	4.8
LPMO51	0	21.86	3.14	3.3

Auf Basis von Tabelle 8.7 kann geschlossen werden, dass die Synthesen von LPMO36, LPMO47 und LPMO51 erfolgreich verlaufen sind. Nun sollte getestet werden, ob sich die Ausbeute der nächsten Reaktion im Vergleich zur Synthese von LPMO11 aus LPMO10 verbessern lässt. Dazu wurde die Reaktion mit NaN_3 bei 70 °C mit über Molsieb getrocknetem DMF (LPMO37 aus LPMO36) und mit absolutem DMF unter Inertbedingungen (LPMO50 aus LPMO47) durchgeführt. Eine weitere Reaktion bei Raumtemperatur wurde mit über Molsieb getrocknetem DMF durchgeführt (LPMO53 aus LPMO51). Die Werte der Elementaranalysen dieser Produkte sind in Tabelle 8.8 zusammengefasst.

Tabelle 8.8.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der Azid-Stufen und der dazugehörigen Reaktionsbedingungen.

Substanzbez.	N/%	C/%	H/%	Reaktionstemp. / Behandlung DMF	Reaktionsgefäß
LPMO37	1.6	21.27	3.11	70 °C / Molsieb	Reaktionsrohr
LPMO50	1.97	21.72	3.15	70 °C / destilliert	Reaktionsrohr
LPMO53	1.09	20.58	3.03	Raumtemp. / Molsieb	Schlenkkolben

Die beiden bei 70 °C hergestellten Pulver wiesen eine starke gelbe Färbung auf und

wurden aus den im vorherigen Abschnitt erwähnten Gründen nicht weiter verwendet. IR-Spektren der Verbindungen im Vergleich zu den vorherigen Stufen der Funktionalisierung sind im Anhang, Abschnitt 14.2.1 gezeigt. LPMO53 wurde im Anschluss, wie im Anhang, Abschnitt 14.1 beschrieben, mit CF3AZO umgesetzt. Die Werte der Elementaranalyse dieser Verbindung sind in Tabelle 8.9 dargestellt.

Tabelle 8.9.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen des mit Azobenzolmolekülen funktionalisierten PMO (Azo-Stufe).

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%
LPMO54	1.15	21.24	2.91

Zur Charakterisierung der Produkte dieser Versuchsreihe wurden IR-Spektren der einzelnen Verbindungen aufgenommen (Abbildung 8.22).

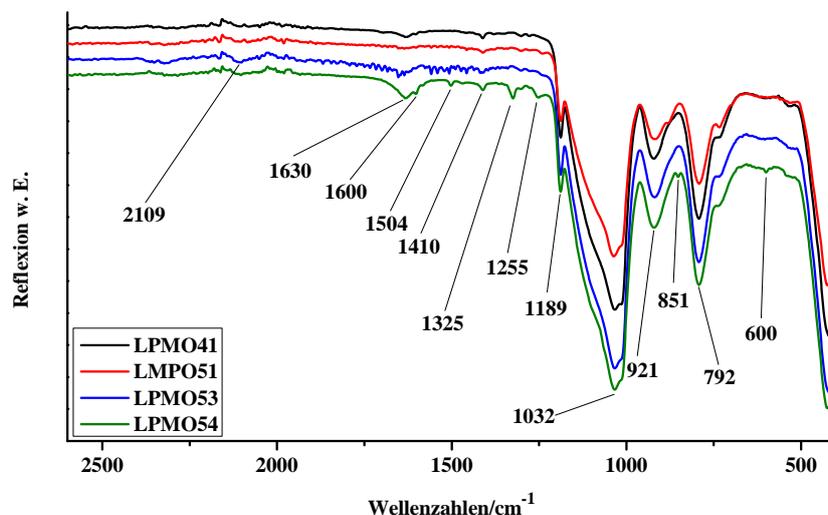


Abbildung 8.22.: IR-Spektren von LPMO41, LPMO51, LPMO53 und LPMO54.

Da aufgrund der kurzen Kohlenstoffkette von 3-Brompropyltrichlorosilan in dem für CH_2 -Valenzen relevanten Bereich keine besonderen Unterschiede in den Signalintensitäten zu sehen sind, sind die Spektren der Übersicht halber ab 2600 cm^{-1} dargestellt. Die vollständigen Spektren sind im Anhang, Abschnitt 14.2.1, Abbildung 14.3 gezeigt. Zusätzlich zu den vom PMO verursachten Schwingungen bei 1410 cm^{-1} (Vinylschwingung),

1189 cm^{-1} (Si-C=C-Si-Valenz), 1032 cm^{-1} ($[\text{RSiO}_{1.5}]_x$ -Valenz), 921 cm^{-1} (Si-OH-Valenz), 792 cm^{-1} (Si-O-Valenz) sind bei 2109 cm^{-1} für LPMO53 die Organoazidschwingung, bei 1630 cm^{-1} die Wasser- bzw. C=C-Valenz, bei 1600 cm^{-1} die C=C-Valenz, bei 1325 cm^{-1} die Ar- CF_3 -Schwingung, bei 1255 cm^{-1} die Si-Vinylschwingung, bei 851 cm^{-1} die Si-C-Schwingung und bei 600 cm^{-1} die CF_3 -Valenz für LPMO54 zu sehen. Untersuchungen via Stickstoffsorptionsmessungen belegen eine Funktionalisierung in den Poren. In Abbildung 8.23 sind die Isothermen und die BJH-Plots der Reaktionsprodukte im Vergleich zum Puren PMO (LPMO41) gezeigt.

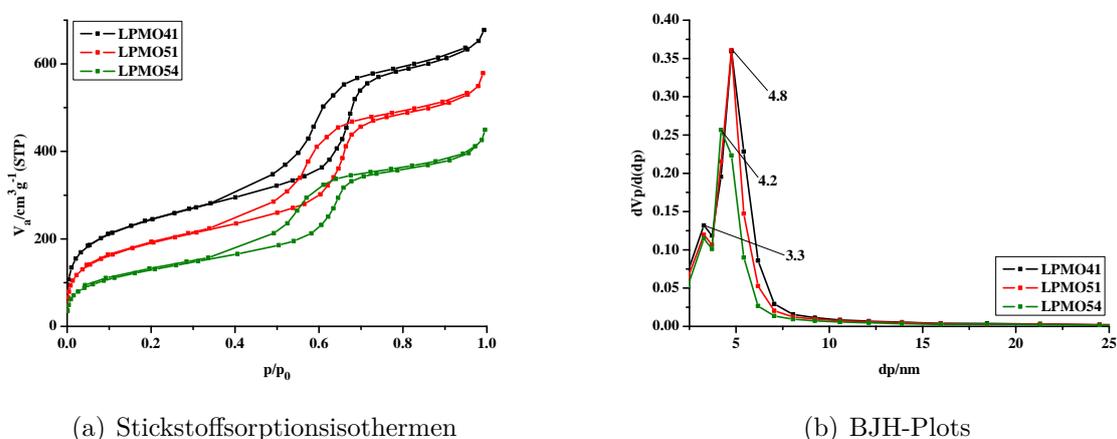


Abbildung 8.23.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO41, LPMO51 (Br-Stufe) und LPMO54 (Azo-Stufe).

Wie auch LPMO5 kann die Hystereseform von LPMO41 nicht dem Typ H1 zugeordnet werden. Da auch hier trotz der engen Porenradienverteilung keine einheitlichen Poren, vermutlich verursacht durch die Verunreinigung des Precursors (Bis(triethoxysilyl)ethen) durch Vinyltriethoxysilan, vorliegen.

Die Auswertung der Sorptionskurven Abbildung 8.23 (a) belegt, dass die scheinbare spezifische Oberfläche und damit auch das Porenvolumen der einzelnen Materialien kontinuierlich abnimmt. Für LPMO41 wurde eine scheinbare spezifische Oberfläche von $878 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $201,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt. Bei LPMO51 nehmen diese Werte auf $690 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. auf $158,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ab. Nach der Funktionalisierung durch CF_3AZO weist das Material eine scheinbare spezifische Oberfläche von $472 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $108,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Während die spezifische Oberfläche kontinuierlich mit jedem Syntheseschritt abnimmt, wird der Porendurchmesser erst nach der Funktionalisierung durch CF_3AZO kleiner (Abnahme von 4,8 nm auf 4,2 nm, siehe Abbildung 8.23 (a)).

Um die Bindungsverhältnisse der organischen Moleküle mit der Porenwand besser nachvollziehen zu können, wurden von dieser Versuchsreihe FK-NMR-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 8.24).

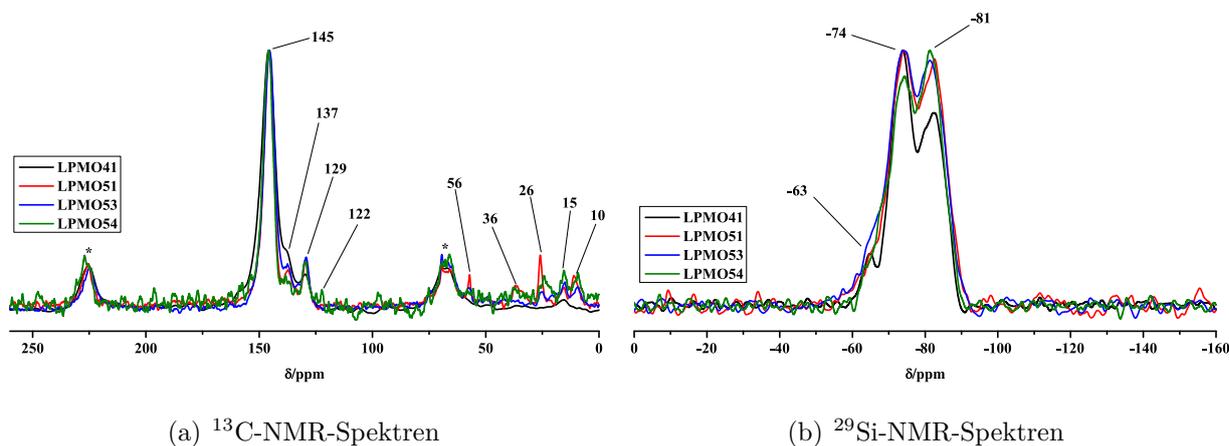


Abbildung 8.24.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO41, LPMO51, LPMO53 und LPMO54 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

Wie an den Intensitäten der zusätzlichen Peaks in den ^{13}C -NMR-Spektren (122, 36, 26 und 10 ppm) zu sehen ist, ist der Belegungsgrad mit CF₃AZO sehr gering. Die Peaks in den ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich folgendermaßen zuordnen: 145 ppm (C=C, *trans*-Isomer), 137 ppm (C=C, *cis*-Isomer), 129 ppm (Si-C=C), 122 ppm (Aromat), 56 ppm (CH₂, EtOH), 36 ppm (C-Br), 26 ppm (CH₂, Si-Organyl), 15 ppm (CH₃, EtOH), 10 ppm (CH₂, Si-Organyl). In den ^{29}Si -NMR-Spektren sind nur die 3 T-Signale sichtbar, -63 ppm (¹T), -74 ppm (²T) und -81 ppm (³T). Obwohl im ^{13}C -NMR-Spektrum die Intensität des Signals bei 129 ppm zunimmt, ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum kein Q-Signal zu erkennen. Daher ist auch das Fehlen eines weiteren T-Signals aufgrund der niedrigen Funktionalisierungsdichte nicht überraschend.

Im Anschluss an die Charakterisierung der Materialien wurde das Schaltverhalten von LPMO54 mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 8.25). Die Proben wurden jeweils 3 Minuten mit LEDs der Wellenlängen 365 nm (115 W) und 455 nm (69 W) belichtet.

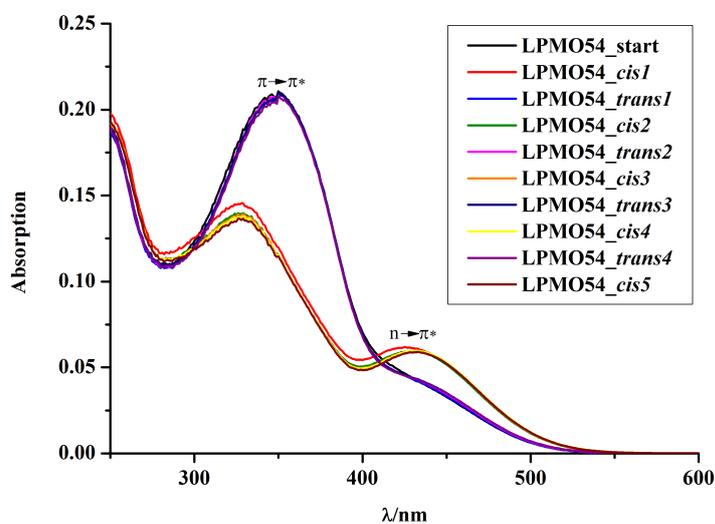


Abbildung 8.25.: UV/Vis-Spektren von LPMO54.

Nach dem ersten Schaltvorgang vom *trans*-Isomer zum *cis*-Isomer nimmt die Intensität des Signals des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ab und die des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs steigt merklich. Nach der Rückschaltung liegen die jeweiligen Kurven wieder übereinander, d.h. die an dem Schaltvorgang beteiligten Azobenzolmoleküle lassen sich zu 100 % wieder in die Ausgangsposition zurück schalten. Nach dem zweiten Schaltzyklus ist die Schaltung in beide Richtungen komplett reversibel. Analog zu den mit den Azo-SBA-15-Proben durchgeführten Releaseexperimenten wurden mit LPMO54 Experimente mit Toluol durchgeführt. In Abbildung 8.26 sind die UV/Vis-Spektren der Lösungen dieser Versuche gezeigt.

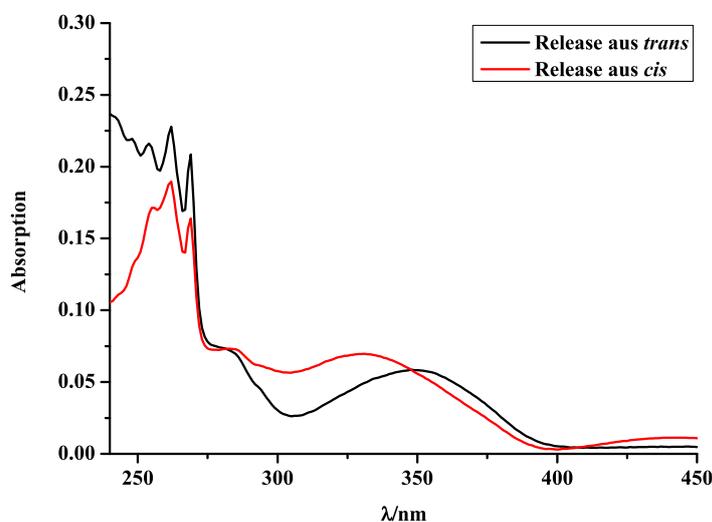


Abbildung 8.26.: UV/Vis-Spektren der Releaseexperimente von LPMO54.

Von dem Material mit überwiegend *trans*-Isomer wird im Gegensatz zu dem Pulver mit überwiegend *cis*-Isomer etwas mehr Toluol frei gegeben (Abbildung 8.26). Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren ist jedoch sehr gering, was auf eine sehr niedrige Besetzungsdichte zurückgeführt werden kann. Dennoch lässt sich für diese Materialien eine Schaltung zwischen Hydrophobie und Hydrophilie nachweisen.

Wie in dem bei Microporous Mesoporous Materials eingereichten Manuskript bereits erwähnt (siehe Kapitel 7), haben Pei et al.^[202] und Demirel et al.^[177] bewiesen, dass die Änderung der Hydrophilie nicht nur von der Änderung des Dipolmoments (für 1,2-Diphenyldiazene von 0D in *trans*-Konfiguration zu 3D in *cis*-Konfiguration^[82]) abhängt, sondern maßgeblich von der Kopfgruppe des Azobenzolmoleküls gesteuert wird. Um zu testen, ob diese Eigenschaft auch auf mit Azobenzolmolekülen funktionalisierte mesoporöse Materialien übertragbar ist, wurde ein ethenverbrückter PMO mit 4-((4-(Prop-2-in-1-yl)phenyl)diazenyl)benzoesäure (COOHAZO) funktionalisiert. Die Synthese der Verbindung wurde analog zu den bisherigen Synthesen durchgeführt (siehe Anhang, Abschnitt 14.1). In Tabelle 8.10 sind die Werte der Elementaranalysen dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Die Werte der Elementaranalysen (Tabelle 8.10) belegen, dass die einzelnen Stufen der Synthese erfolgreich verlaufen sind. LPMO14 weist einen Bromidwert von 8.09 % auf. Dies deutet somit auf einen hohen Funktionalisierungsgrad durch 3-Brompropyltrichlorosilan

Tabelle 8.10.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen des mit COOHAZO funktionalisierten PMOs verglichen mit dem ursprünglich puren PMO.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Br/%
LPMO5 (Pur)	0	21.21	3.72	0
LPMO14 (Br-Stufe)	0	14.31	1.93	8.09
LPMO15 (Azid-Stufe)	1.60	18.97	2.76	-
LPMO17 (Azid-Stufe)	1.67	23.61	2.99	-

hin. Die Stickstoff- bzw. Kohlenstoffwerte der nachfolgenden Stufen weisen auf die gelungene Funktionalisierung durch NaN_3 bzw. COOHAZO hin. Mittels IR-Spektroskopie konnte der Syntheserfolg bestätigt werden, da zusätzliche Banden nach dem jeweiligen Funktionalisierungsschritt beobachtet werden. In Abbildung 8.27 sind die Spektren der Versuchsreihe gezeigt. Da die Spektren zu kleineren Wellenzahlen hin immer unübersichtlicher werden, sind diese erst ab 2250 cm^{-1} dargestellt. Die vollständigen Spektren sind im Anhang, Abschnitt 14.2.1 abgebildet.

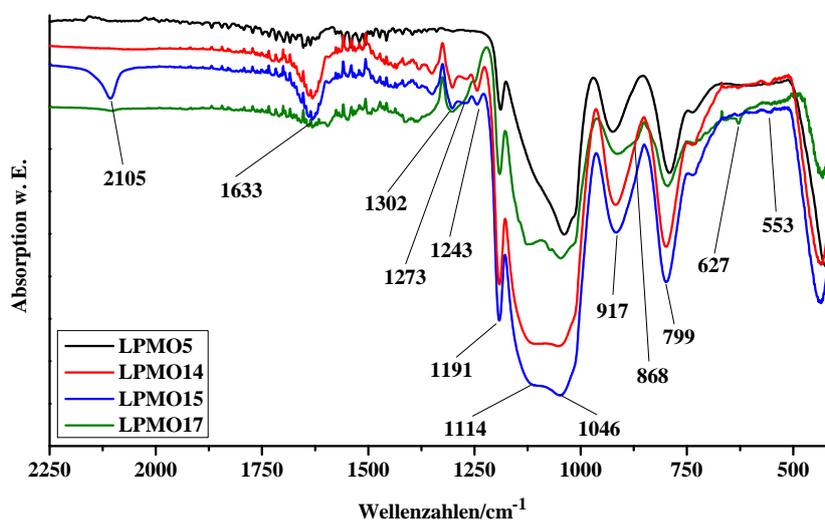


Abbildung 8.27.: IR-Spektren von LPMO5, LPMO14, LPMO15 und LPMO17.

Die Intensität der beiden Schwingungen (nicht abgebildet) bei 2984 cm^{-1} und 2884 cm^{-1} (CH_2 -Valenz) nimmt nach dem ersten Funktionalisierungsschritt zu. Eine zusätzliche durch

CH₂-Valenzen verursachte Bande ist bei 1302 cm⁻¹ zu erkennen. Die Schwingung bei 1243 cm⁻¹ lässt sich einer Si-C-Einfachbindung zuordnen. Nach der zweiten Funktionalisierungsstufe ist bei 2105 cm⁻¹ deutlich eine Organoazid-Schwingung zu erkennen. LPMO17 weist in dem Spektrum drei wesentliche Schwingungen auf. Die Banden bei 1273 cm⁻¹, 868 cm⁻¹ und 627 cm⁻¹ können der COOH-Kopfgruppe des Azobenzolmoleküls zugeordnet werden. Alle weiteren Schwingungen können wie folgt zugeordnet werden: 1633 cm⁻¹ (C=C-Valenz, H₂O), 1191 cm⁻¹ (Si-C=C-Si-Valenz), 1114/1046 cm⁻¹ ([RSiO_{1.5}]_x-Valenz), 917 cm⁻¹ (Si-OH-Valenz), 799 cm⁻¹ (Si-O-Valenz), 553 cm⁻¹ (C=C-Valenz). Durch Stickstoffsorptionsmessungen sollte die Funktionalisierung innerhalb der Poren bewiesen werden (Abbildung 8.28).

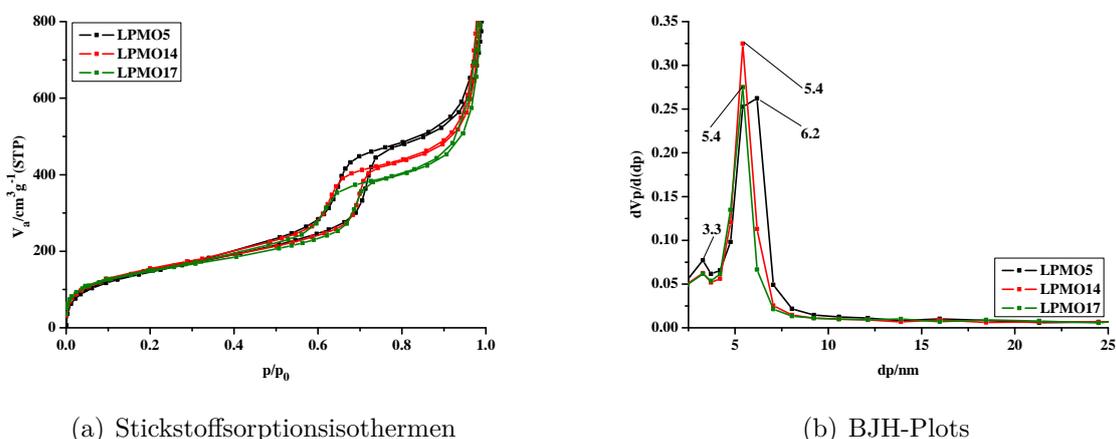


Abbildung 8.28.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO5, LPMO14 und LPMO17.

Die BJH-Plots (Abbildung 8.28 (b)) deuten darauf hin, dass die großen Poren während der Reaktionen zuerst belegt wurden. Die Sorptionsisothermen (Abbildung 8.28 (a)) belegen diese Vermutung, weil vor Beginn der Kapillarkondensation keine nennenswerten Änderungen im Kurvenverlauf der einzelnen Substanzen zu verzeichnen sind. Da die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina aus diesem Teil der Kurve bestimmt werden, werden für die Werte keine signifikanten Änderungen beobachtet. (LPMO5, LPMO14 und LPMO17: $S_{BET} = 542, 546, 534 \text{ m}^2/\text{g}$ und $V_m = 124.6, 125.5, 122.9 \text{ cm}^3/\text{g}$). Der Porendurchmesser nimmt nach der ersten Stufe von 6.2 nm auf 5.4 nm (LPMO14) ab und bleibt nach der Funktionalisierung durch COOHAZO bei diesem Wert. Um einen genaueren Überblick über die Bindungsverhältnisse in den Systemen zu erhalten wurden von jeder Stufe FK-MAS-NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 8.29).

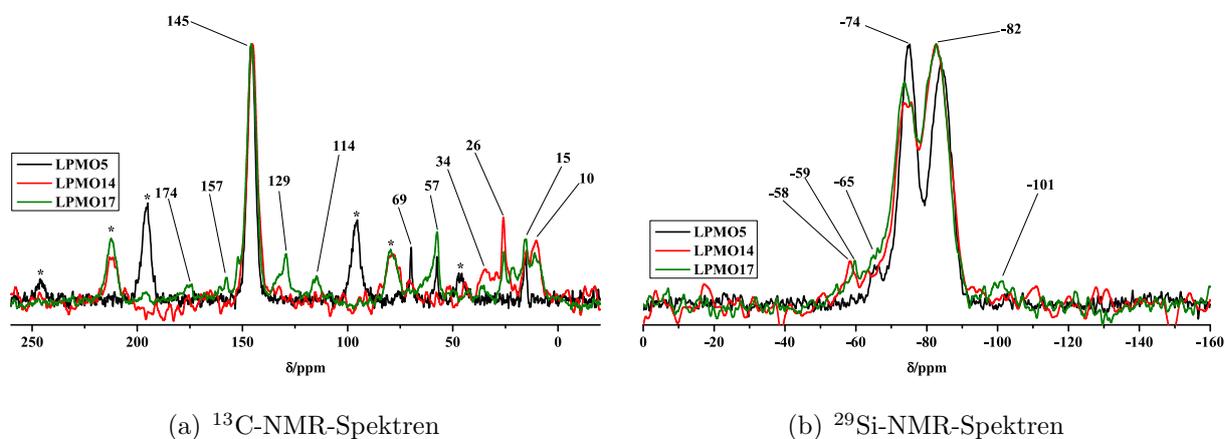


Abbildung 8.29.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO5, LPMO14 und LPMO17 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

Zusätzlich zu den bereits bekannten Signalen von LPMO5 im ^{13}C -NMR-Spektrum (145 ppm (C=C), 79 ppm (Templat), 57 ppm (CH_2 , Ethanol) und 15 ppm (CH_3 , Ethanol)) weist das Spektrum von LPMO15 weitere Signale bei 34 ppm (C-Br), 26 ppm (CH_2), 10 (CH_2) auf, die auf eine kovalente Anbindung von 3-Brompropyltrichlorsilan hinweisen. Für LPMO17 werden zusätzlich bei 174 ppm ein COOH-Signal und Aromatensignale bei 157 ppm und 129 ppm beobachtet. Da das Signal bei 129 ppm zwei Schultern aufweist besteht die Möglichkeit, dass sich darunter noch ein Vinylsignal befindet. Das Q-Signal bei -101 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum von LPMO17 belegt diese Annahme. Zusätzlich zu den drei T-Signalen (65 ppm (^1T), -75 ppm (^2T) und -82 ppm (^3T)) ist ein weiteres T-Signal (-58 ppm, LPMO14 und -59 ppm, LPMO17) in den Spektren zu erkennen. Dieses belegt die kovalente Anbindung des Siliciumorganyls an das PMO-Gerüst.

Da LPMO17 auf die reversibel schaltbare Änderung der Hydrophilie untersucht werden sollte, wurden im Vorfeld Schaltexperimente mittels UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt (Spektren, Abbildung 8.30). Dazu wurde das Pulver analog zu den bisherigen Proben jeweils 3 Minuten mit LEDs der Wellenlängen 365 nm (115 W) und 455 nm (69 W) belichtet.

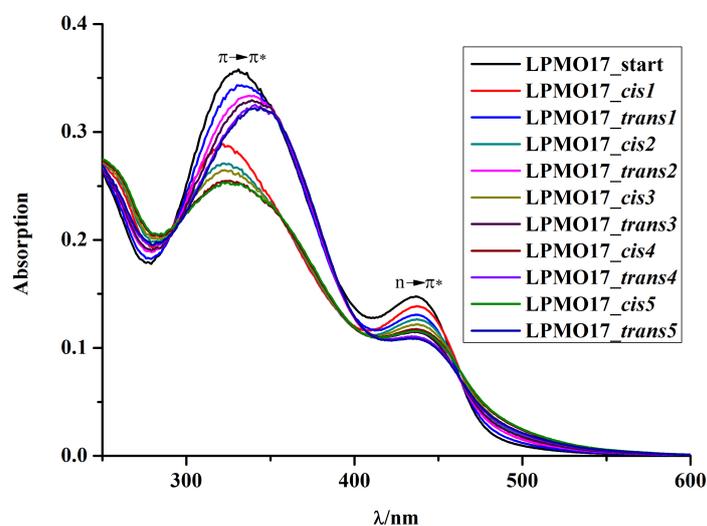


Abbildung 8.30.: UV/Vis-Spektren von LPMO17.

Während der ersten drei Schaltzyklen nimmt die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ab. Im Anschluss daran belegen die Intensitäten für die beiden Übergänge, dass der Schaltvorgang vollständig reversibel ist. Die Schwankung der Intensitäten lässt sich durch Wechselwirkungen der Kopfgruppe des Azobenzolmoleküls mit dem Gerüst durch Wasserstoffbrücken erklären. Da das Material problemlos schaltbar war, wurden im Anschluss analog zu LOMO54 und Azo-SBA-15 Releaseexperimente mit Toluol durchgeführt (UV/Vis-Spektren: Abbildung 8.31).

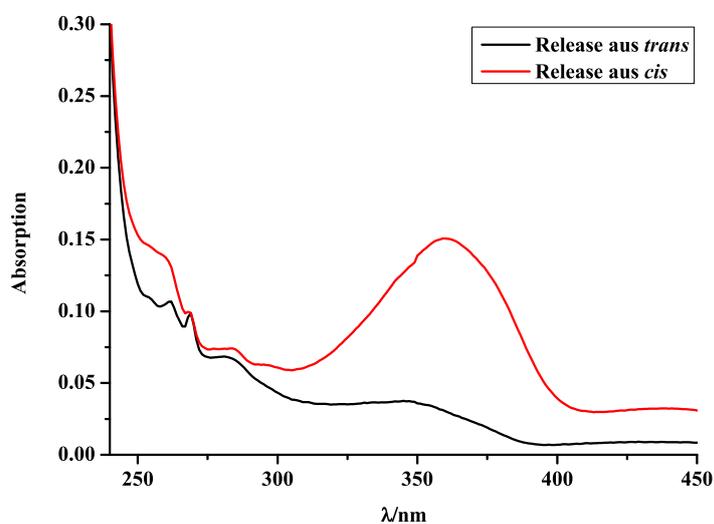


Abbildung 8.31.: UV/Vis-Spektren der Releaseexperimente von LPMO17.

Wie in Abbildung 8.31 zu erkennen ist, ist das Toluolsignal bei ca. 268 nm für beide Substanzen sehr schwach. Zudem liegen die Signale sehr nah beieinander, sodass kein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Komponenten (mit überwiegend *cis*- oder *trans*-Isomer) festgestellt werden kann. Dies kann durch eine ungenügend raue Oberfläche und dadurch eine zu niedrige Differenz in den Kontaktwinkeln der beiden Isomere oder durch einen zu geringen Belegungsgrad durch die Azobenzolmoleküle erklärt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

9.1. Poröses Silicium

In diesem Teil der Arbeit wurden poröse Siliziumplatten mit unterschiedlichen Dicken (zwischen 100 μm und 300 μm) und Porendurchmessern (3.7 nm - 6.2 nm) mit zwei sich leicht unterscheidenden Azobenzolderivaten, mit gleicher Kopfgruppe (KOCF₃AZO und OCF₃AZO) auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen (nukleophile Substitution und Huisgen Cycloaddition) funktionalisiert (siehe Abbildung 9.1), wobei sich der Weg der Klickchemie als vielversprechender herausgestellt hat.

Diese funktionalisierten Platten sollten im Falle einer gelungenen Synthese, wie in Abschnitt 1 beschrieben, als Membran zur Molekültrennung genutzt werden. Der Erfolg der Synthesen wurde mittels Elementaranalysen, IR-Spektroskopie und Stickstoffsorptionsmessungen nachgewiesen. Somit ist eine Funktionalisierung mit organischen Molekülen im Prinzip möglich, aber eine Anwendung als Membran hat sich als äußerst schwierig erwiesen. Je dünner die Platte ist, desto eher wird diese während der Synthese zerstört. Einzig die Siliciumplatten mit einer Dicke von ca. 300 μm bleiben nach der Synthese nahezu unversehrt. Bedingt durch den Ätzzvorgang während der Synthese der Platten, werden bei dickeren Platten weitere Porenradialverteilungen ermittelt, und unter Umständen sind die Poren nicht beidseitig geöffnet. Je dicker die Platte, desto deutlicher weicht der gemessene Porendurchmesser von dem bei der Herstellung angestrebten ab. Außerdem konnte der

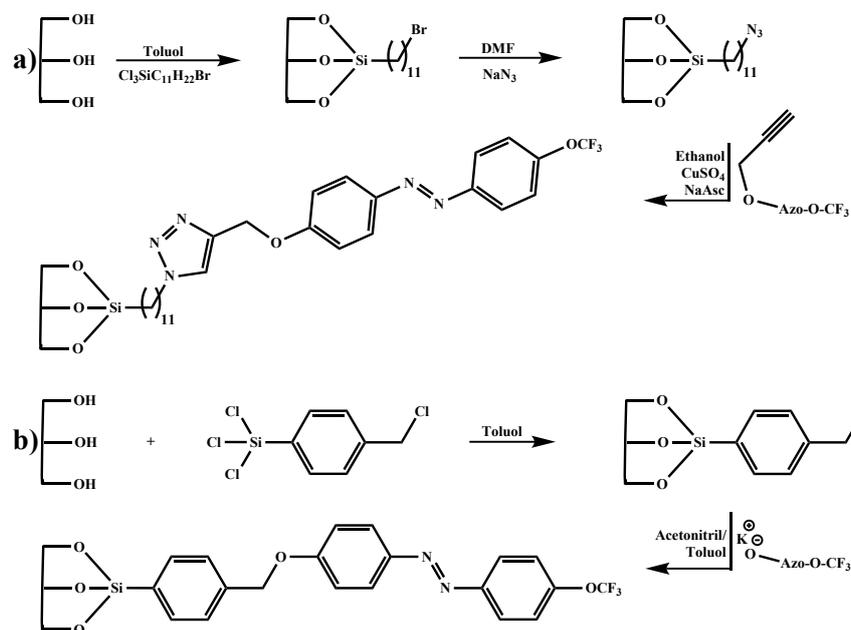


Abbildung 9.1.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von porösem Silicium mittels a) Klick-Reaktion über drei Stufen und b) nucleophiler Substitution über zwei Stufen.

Schaltvorgang der Azobenzolmoleküle mit den vorhandenen analytischen Techniken nicht verfolgt werden. Daher fehlt eine wichtige Voraussetzung für weitere Arbeiten mit dem porösen Silicium als Membran.

9.2. Poröses Siliciumdioxid

In diesem Teil der Arbeit wurden poröse Siliciumdioxidmembranen mit einer Dicke von 2 mm und einem Porendurchmesser von 3.7 nm in drei Stufen mittels Klickchemie mit OCF3AZO funktionalisiert (siehe Abbildung 9.2).

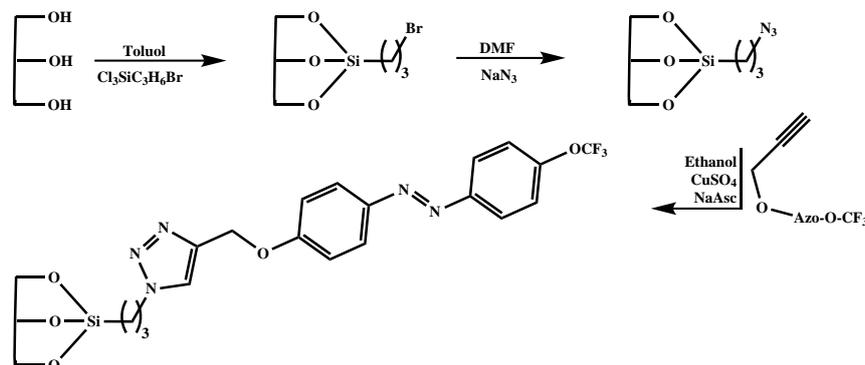


Abbildung 9.2.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von porösem Siliciumdioxid über drei Stufen.

Diese Membranen sollten nach erfolgter Synthese als Fritte in eine Chromatographiesäule eingesetzt werden. Jedes Produkt wurde hauptsächlich mittels Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Stickstoffsorptionsmessungen charakterisiert. Das poröse Siliciumdioxid konnte erfolgreich funktionalisiert und der Schaltvorgang der Azobenzolmoleküle erfolgreich nachgewiesen werden. Allerdings traten bei den Synthesen einige Probleme auf. So können die Materialien nicht im Vakuum getrocknet werden und auch Temperaturen ab ca. 70 °C führen zum Verlust der Integrität. Vermutlich sind die Kapillarkräfte zu stark, um siedendes Lösungsmittel ohne Bruchstellen zu verursachen aus den Poren zu entlassen. Dennoch hat dieses Projekt hohes Potential und sollte weiterverfolgt werden. Da die Herstellung von dünneren Scheiben mit größeren Poren problemlos möglich ist, sollte daher eine Funktionalisierung von Siliciumdioxid mit 1 mm und 0.5 mm Dicke und einem Porendurchmesser von 6 nm durchgeführt werden. Enke et. al.^[196] zeigten, dass 0.5 mm dicke Membranen nach Ankondensation von Aminopropyltriethoxysilan bei 120 °C im Hochvakuum ausgeheizt werden konnten. Zudem fand die Synthese bei 120 °C statt. Um die Platten zu schonen sollte nach Möglichkeit auch die Anzahl der Syntheseschritte reduziert werden. Eine Möglichkeit, dies zu verwirklichen, besteht darin, die im Arbeitskreis Bensch ebenfalls etablierte zweistufige Funktionalisierung mit 4-Phenylazobenzoylchlorid einzusetzen (siehe Abbildung 9.3).^[96]

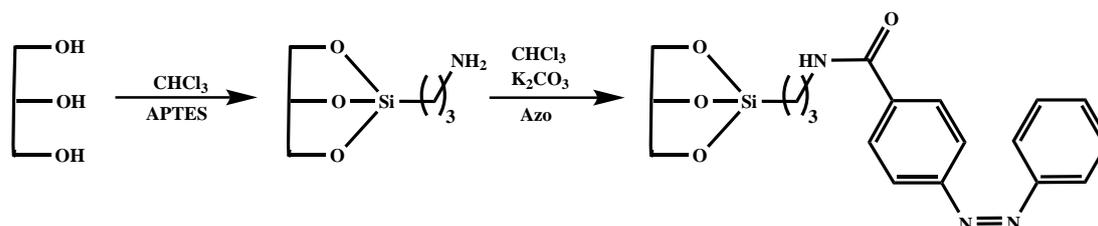


Abbildung 9.3.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von porösem Siliciumdioxid über zwei Stufen.

Dabei wird in der ersten Stufe Aminopropyltriethoxysilan eingebracht, welches in der zweiten Stufe mit der Säurechlorideinheit des Azobenzolmoleküls zu einem Amid reagiert. Da im Zeitraum dieser Arbeit nur 2 mm dicke Membranen vorlagen, wurde dies nicht durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Synthese des Säureamids vor der Einlagerung in die Poren dar.

9.3. SBA-15

In diesem Teil der Arbeit wurde SBA-15 mit 6 nm Porendurchmesser mit zwei unterschiedlichen Azobenzolderivaten funktionalisiert. Die Synthesen mit CF_3AZO (Klickchemie) wurden in drei Stufen durchgeführt (Schema, siehe Abbildung 9.1 a)). Die Materialien Azo-SBA (8 nm^2 pro Schaltermolekül) und Azo-SBA2 (22 nm^2 pro Schaltermolekül) unterscheiden sich chemisch nur in der Schaltermoleküldichte voneinander. Azo-SBA3 wurde in einer zweistufigen Synthese (Nukleophile Substitution) mit KOCF_3AZO hergestellt (Schema, siehe Abbildung 9.1 b)). Die Schaltermoleküldichte dieses Materials beträgt 8 nm^2 pro Schaltermolekül. Zur besseren Veranschaulichung sind die beiden Moleküle in Abbildung 9.4 dargestellt.

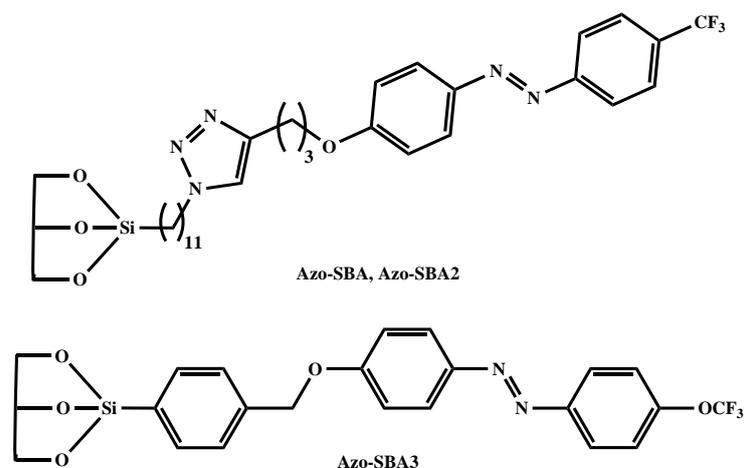


Abbildung 9.4.: Schematische Darstellung von Azo-SBA, Azo-SBA2 und Azo-SBA3.

Das Ziel dieser Arbeit, eine zwischen hydrophob und hydrophil schaltbare innere Oberfläche zu generieren, wurde mit diesen Materialien erreicht. Um den Effekt nachzuweisen, wurden eigens entwickelte Releaseexperimente mit Toluol und THF durchgeführt. Diese ergaben, dass Azo-SBA und Azo-SBA2 aufgrund der unterschiedlichen Schaltdichten verschieden viel Lösungsmittel mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen *cis*- und *trans*-Isomer abgaben. Für Azo-SBA wird ein Verhältnis von 2:1 (*trans*:*cis*) für die Abgabe von Toluol und ein Verhältnis von 1:3.6 (*trans*:*cis*) für die Abgabe von THF erhalten. Azo-SBA2 hingegen zeigte die Verhältnisse 1.7:1 (*trans*:*cis*) für Toluol und 1:1.95 (*trans*:*cis*) für THF. Da in den Poren von Azo-SBA2 mehr freie OH-Gruppen als in Azo-SBA aufgrund der niedrigeren Schaltdichte vorhanden sind, spielen diese bei der Aufnahme und Abgabe der Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Aufgrund der Hydrophilie der OH-Gruppen macht sich dies besonders bei den THF-Experimenten bemerkbar. Auf diese Weise lässt sich durch die Schaltdichte der Moleküle in dem Material die Menge des aufgenommenen Lösungsmittels steuern. Die Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Isomer werden jedoch mit abnehmender Schaltdichte aufgrund der Zunahme der OH-Gruppen kleiner. Daher ist es in weiterführenden Experimenten von Vorteil mit hohen Schaltdichten zu arbeiten. Die Experimente mit Azo-SBA3 wurden nur mit Toluol durchgeführt, da die UV/Vis-Spektren dieses Lösungsmittels aussagekräftiger sind, als die von THF und da die noch vorhandenen OH-Gruppen weniger Einfluss auf Toluol als auf THF ausüben. Azo-SBA3 gibt zwar weniger Toluol ab als Azo-SBA, zeigt aber ein größeres Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Isomer (1:4.6) als Azo-SBA, was auf eine größere Kontaktwinkeländerung zwi-

schen den beiden Isomeren hinweist. Aus diesem Grund lässt sich mit diesem Hybridssystem ein noch größerer Effekt erzielen, was Azo-SBA3 zu einem aussichtsreicheren Kandidaten zur Molekültrennung macht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Herstellung einer zwischen hydrophob und hydrophil schaltbaren Oberfläche in einem porösen Silica erfolgreich war. Um das Potential des Materials z.B. bezüglich der Molekültrennung zu erforschen, könnte eine Chromatographiesäule mit Azo-SBA gefüllt werden. Durch Schaltung von *trans*- nach *cis*-Isomer (und vice versa) könnte die Trennung hydrophiler/hydrophober Moleküle gelingen. Allerdings erfordert der Aufbau einer solchen Säule viel Optimierungsbedarf, was während der vorliegenden Arbeit nicht möglich war.

9.4. Ethenverbrückter PMO

In diesem Teil der Arbeit wurde ein durch Ethen verbrückter PMO auf zwei verschiedene Weisen funktionalisiert. Zum einen wurde das Material über die Ethenbrücke (siehe Abbildung 9.5), zum anderen über die durch die unvollständige Kondensation des Precursors resultierenden OH-Gruppen in drei Stufen mit CF₃AZO kovalent verknüpft (Schema, siehe Abbildung 9.1 a)).

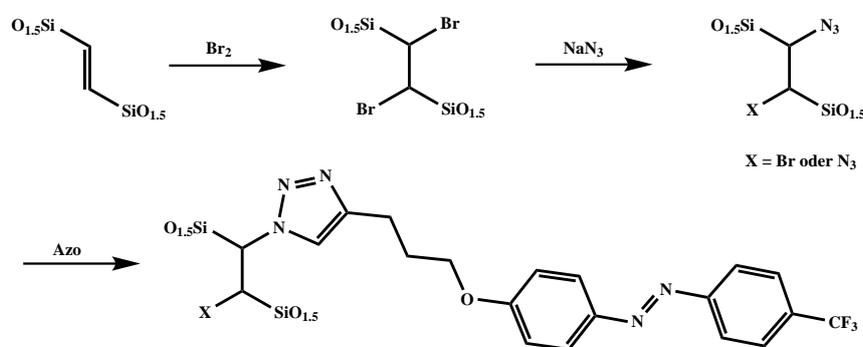


Abbildung 9.5.: Schematische Darstellung der Funktionalisierung des ethenverbrückten PMO mit einem Azobenzolderivat.

Beide Synthesewege konnten erfolgreich durchgeführt werden. Jedoch sind die Synthesbedingungen der zweiten Stufe für diese Art von Silica nicht geeignet. In dem stark basischen Medium wird das Gerüst des PMO beschädigt. Es kommt vermehrt zu Si-C-Bindungsbrüchen und dadurch zu SiO₂-Anhäufungen (identifiziert durch Q-Signale im ²⁹Si-NMR) auf der äußeren und inneren Oberfläche. Dennoch ist es gelungen, den ersten

postsynthetisch, mit einem Azobenzolderivat funktionalisierten, PMO herzustellen. Das Derivat wurde an ca. jeder 40sten Einheit des PMO angebracht. Weiterhin ist es in ersten Releaseexperimenten mit über Si-OH funktionalisierten Proben gelungen, den schaltbaren Hydrophil/Hydrophob-Effekt nachzuweisen. Um weitere Untersuchungen bezüglich der Hydrophilie-/Hydrophobieänderung durchzuführen, sollte ein anderer, weniger basischer, Syntheseweg zur Funktionalisierung der PMO-Materialien entwickelt werden. Eine Möglichkeit stellt der Syntheseweg dar, der für die Herstellung von Azo-SBA3 eingeschlagen wurde. Auch hier besteht die Notwendigkeit mit einer Base (KOCF₃AZO) arbeiten zu müssen. Da jedoch zu der Vorstufe äquivalente Mengen KOCF₃AZO eingesetzt werden, ist das Risiko einer Schädigung des Gerüsts sehr gering. Wie bereits durch die Experimente mit Azo-SBA3 gezeigt, kann davon ausgegangen werden, dass die Kontaktwinkeländerung in einem KOCF₃AZO enthaltendem System im Vergleich zu dem anderen in dieser Arbeit getesteten System, welches mit CF₃AZO funktionalisiert wurde, am größten ist. Die Einführung dieses Azobenzolschalters über die OH-Gruppen des PMO reduziert außerdem die Zahl der OH-Gruppen. Dadurch sollte das hergestellte Material im Idealfall einen noch größeren Effekt als Azo-SBA3 aufweisen. Eine andere Möglichkeit stellt die Synthese des Zielmoleküls vor der Kondensationsreaktion mit dem Silicamaterial dar, sodass eine Synthese des Hybridmaterials in einer Stufe möglich ist. Durch die Größe des Moleküls ist es aber schwieriger die Schaltdichte zu kontrollieren.

9.5. Allgemeiner Ausblick

Zusätzlich zu den bisher genannten Vorschlägen und Ideen sind der Synthese neuer Azobenzolderivate keine Grenzen gesetzt. Durch Variation der Kopfgruppe lassen sich neben den in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften auch neue Eigenschaften generieren. So ließe sich beispielsweise, wie in Abbildung 9.6 unter (A) dargestellt, eine EDTA-Kopfgruppe an das Azobenzolmolekül anbringen, welche in der Lage wäre, Metallionen aus einer Lösung zu komplexieren. Durch den Schaltvorgang könnte der Komplex durch die Wechselwirkungen mit den an der Porenwand verbliebenen OH-Gruppen an der Porenwand fixiert werden, sodass eine Dekomplexierung erschwert wird. Durch das Einbringen einer Thiolkopfgruppe (Abbildung 9.6 (B)), könnten beispielsweise Quecksilberionen aus Abwässern entfernt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Auswirkungen der Kopfgruppen auf die Hydrophobie-/Hydrophilieänderung zu untersuchen, wäre die Fluorierung des gesamten nach oben ragenden Benzolrings im Azobenzolmolekül (Abbildung 9.6 (C)).^[203] Untersuchungen mit

solch einem Azobenzolkopf wurden bereits auf SiO₂-Substraten in der Doktorarbeit von Michelle Holz durchgeführt.^[184]

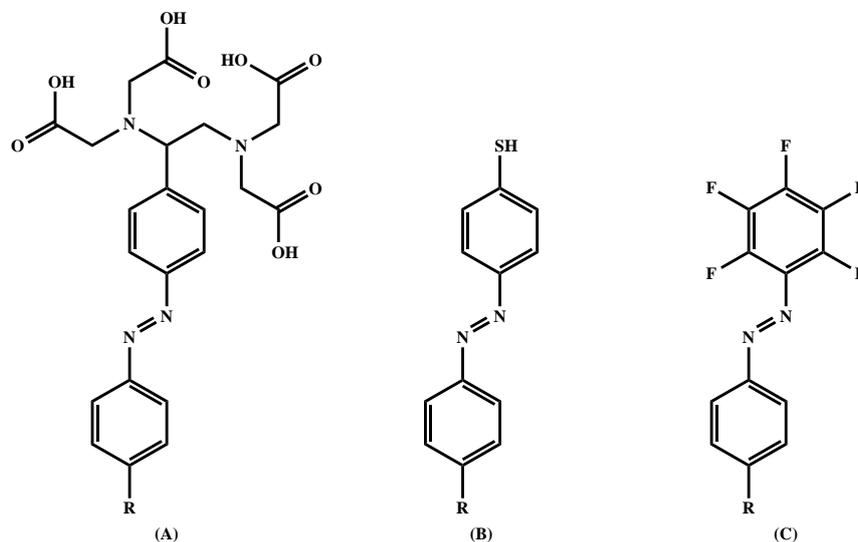


Abbildung 9.6.: Schematische Darstellung neuer Azobenzolderivate.

Die bereits synthetisierten Materialien könnten zusätzlich auf ihre Drugreleseeigenschaften untersucht werden. So könnte das hydrophile Molekül Butylscopolaminbromid (Buscopan, Abbildung 9.7) in das hydrophile Material eingelagert werden und der zeitabhängige Release durch Rückschaltung untersucht werden.

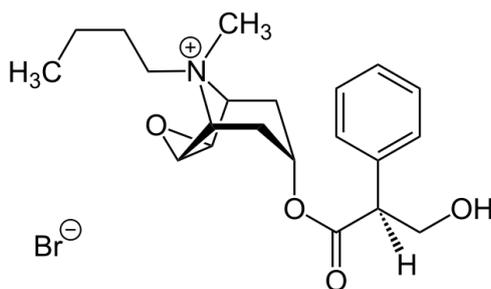


Abbildung 9.7.: Schematische Darstellung von Butylscopolaminbromid.

Teil III.

Anhang

10.1. Synthesen, 3 Stufen

10.1.1. Funktionalisierung mit 11-Bromundecyltrichlorosilan (1)

Die Siliziumplatten wurden in einer 500 mL Glasflasche unter Inertbedingungen in 30 mL abs. Toluol eingelegt, dieses mit 0.3 mL (1.03 mmol) 11-Bromundecyltrichlorosilan versetzt und über Nacht stehen gelassen. Zur besseren Durchmischung der Flüssigkeiten wurde auf der Seite der Flasche ohne Siliziumplatte ein langsames Rühren induziert. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Siliziumplatten in Toluol und Ethanol jeweils 5 Min. im Ultraschallbad behandelt und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

10.1.2. Funktionalisierung mit NaN_3 (2)

In einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz wurden die Siliziumplatten in 20 mL abs. DMF eingelegt. Nach Zugabe von 60 mg NaN_3 (0.92 mmol) wurde das Gemisch bei 70 °C 2 Tage lang getempert. Anschließend wurden die Siliziumplatten mit DMF, dest. Wasser, Isopropanol und Ethanol jeweils 5 Min. im Ultraschallbad behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

10.1.3. Funktionalisierung mit OCF₃AZO (3)

In einer 500 mL Glasflasche wurden 30 mg (0.094 mmol) (4-Prop-2-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethoxy-phenyl)diazen in 30 mL Ethanol gelöst. Nach hinzufügen der Platten wurde ein Gemisch aus 2.5 mg ($9.3 \cdot 10^{-3}$ mmol, 10 mol/%) CuSO₄·5H₂O und 3.7 mg (0.02 mmol, 20 mol/%) Natriumascorbat in 1 mL dest. Wasser hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf einer Seite der Flasche vorsichtig 2 Tage lang gerührt. Im Anschluss an die Reaktion wurden die Siliciumplatten in Ethanol, Ethylacetat, H₂O und Ethanol jeweils 5 Min. im Ultraschallbad behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

10.1.4. Funktionalisierung mit (4-(Chloromethyl)phenyl)trichlorosilan (4)

Die Siliciumplatten wurden in einer 500 mL Glasflasche unter Inertbedingungen in 20 mL abs. Toluol eingelegt, dieses mit 0.2 mL (4-(Chloromethyl)phenyl)trichlorosilan (1.05 mmol) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Zur besseren Durchmischung der Flüssigkeiten wurde auf der Seite der Flasche ohne Siliciumplatte ein langsames Rühren induziert. Nach erfolgter Reaktion wurden die Siliciumplatten mit Toluol und Ethanol jeweils 5 Min. im Ultraschallbad behandelt und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

10.1.5. Funktionalisierung mit KOCF₃AZO (5)

Die Siliciumplatten wurden unter Inertbedingungen in einem Stahllautoklaven mit Tefloneinsatz in 20 mL abs. Toluol/Acetonitril (1:1) eingelegt und mit 32 mg (0.1 mmol) Kalium-4-((4-(trifluoromethoxy)phenyl)diazenyl)phenolat versetzt. Der verschlossene Autoklav wurde für 5 Tage bei 70 °C getempert. Nach beendeter Reaktionszeit wurden die Platten mit Acetonitril und Ethanol jeweils 5 Min. im Ultraschallbad behandelt und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

10.2. Charakterisierung

10.2.1. IR-Spektren

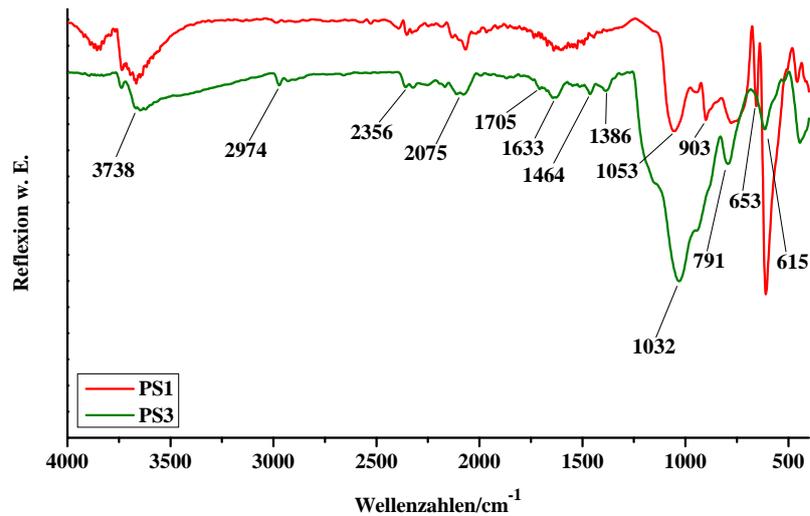


Abbildung 10.1.: IR-Spektren von PS1 und PS3.

$\tilde{\nu} = 3738$ (Si-OH-Valenz), 2974 (C-H-Valenz), 2356 (N-H-Valenz, Si-H-Valenz), 2075 (Si-H-Valenz), 1633 (H₂O-Valenz), 1454, 1386 (C-H-Valenz), 1053 (Si-O-Si-Valenz), 1032 (Si-O-Si-Valenz), 901, 791, 653, 615 (Si-H-Valenz) cm⁻¹.

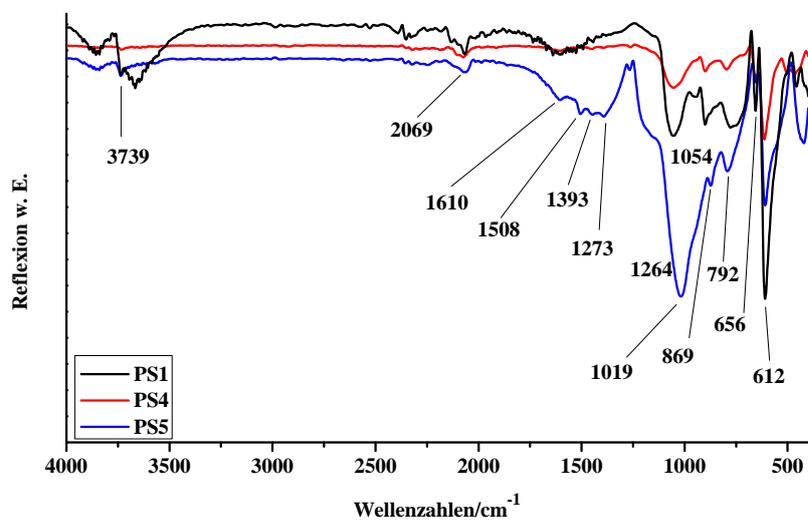


Abbildung 10.2.: IR-Spektren von PS1, PS4 und PS5.

$\tilde{\nu} = 3739$ (Si-OH-Valenz), 2069 (Si-H-Valenz), 1610, 1508 (C-C-Valenz), 1393 (C-H-Valenz), 1273, 1264 (Si-C-Valenz), 1054 (Si-O-Si-Valenz), 1019 (Si-O-Si-Valenz), 869, 792, 656, 612 (Si-H-Valenz) cm^{-1} .

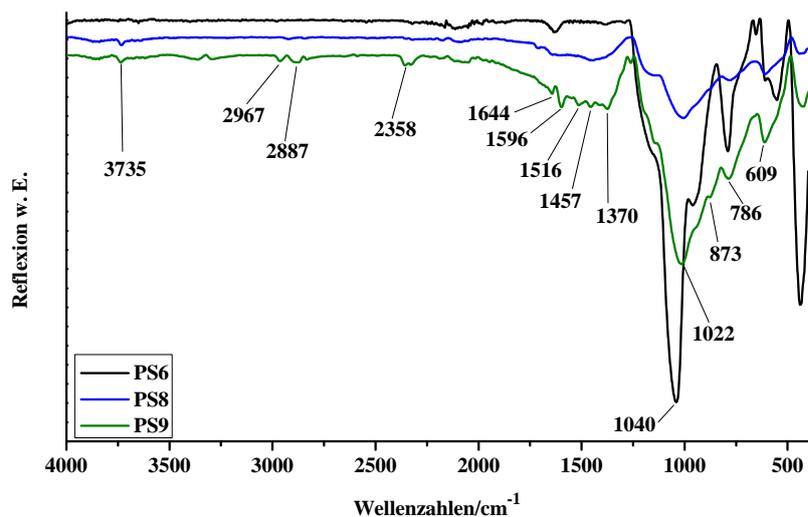


Abbildung 10.3.: IR-Spektren von PS6, PS8 und PS9.

$\tilde{\nu} = 3738$ (Si-OH-Valenz), 2967, 2887 (C-H-Valenz), 2358 (N-H-Valenz), 1644 (H₂O-Valenz), 1596, 1516 (C-C-Valenz), 1457, 1370 (C-H-Valenz), 1040 (Si-O-Si-Valenz), 1022 (Si-O-Si-Valenz), 873, 786, 609 (Si-H-Valenz) cm⁻¹.

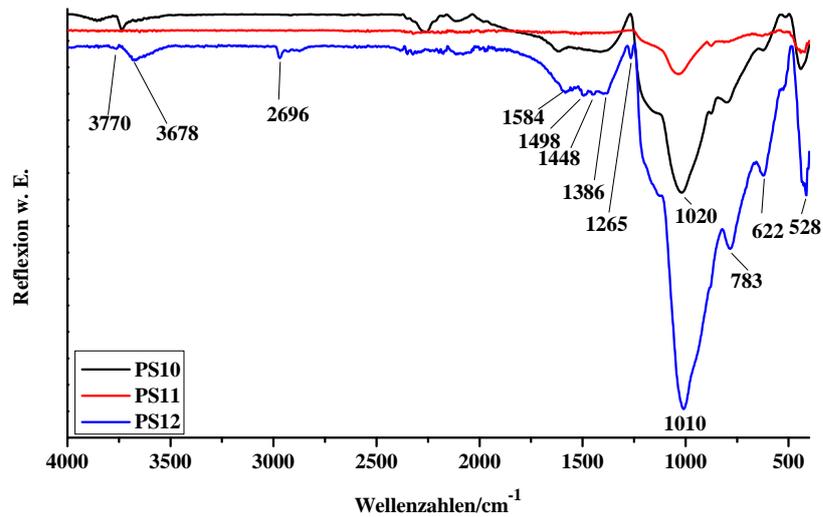


Abbildung 10.4.: IR-Spektren von PS10, PS11 und PS12.

$\tilde{\nu} = 3770$ (Si-OH-Valenz), 3678, 2696 (OH-Valenz), 1584, 1498 (C-C-Valenz), 1448, 1386 (C-H-Valenz), 1265 (Si-C-Valenz), 1010, 1020 (Si-O-Si-Valenz), 783, 622 (Si-H-Valenz), 528 (C-C-Valenz) cm⁻¹.

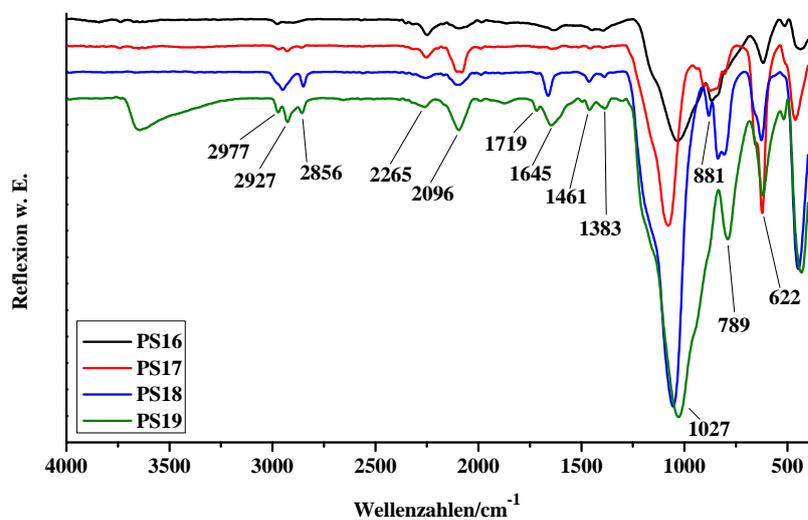


Abbildung 10.5.: IR-Spektren von PS16, PS17, PS18 und PS19.

$\tilde{\nu} = 2977, 2927, 2856$ (C-H-Valenz), $2268, 2096$ (Si-H-Valenz), 1719 (N-H-Valenz), 1645 (H₂O-Valenz), $1461, 1383$ (C-H-Valenz), 1027 (Si-O-Si-Valenz), $881, 789, 622$ (Si-H-Valenz) cm^{-1} .

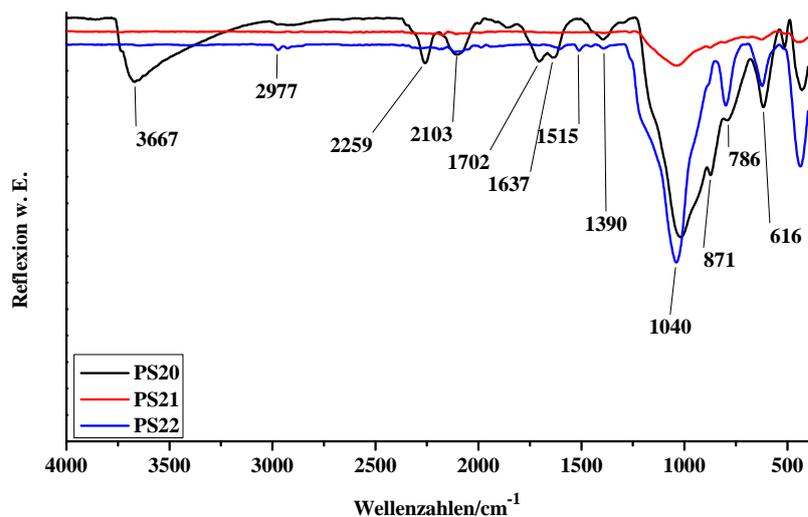


Abbildung 10.6.: IR-Spektren von PS20, PS21 und PS22.

$\tilde{\nu} = 3667$ (H₂O-Valenz), 2977 (C-H-Valenz), 2259, 2103 (Si-H-Valenz), 1702 (C-C-Valenz), 1637 (H₂O-Valenz), 1515, 1390 (C-H-Valenz), 1040 (Si-O-Si-Valenz), 871, 786, 616 (Si-H-Valenz) cm⁻¹.

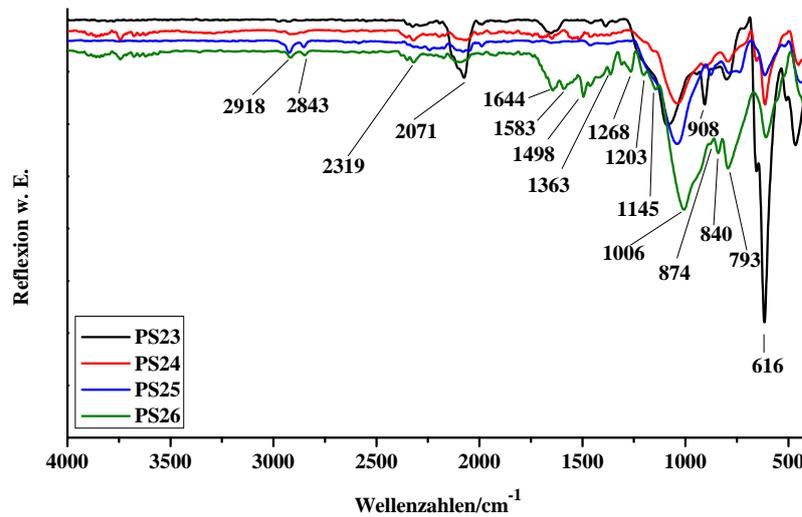


Abbildung 10.7.: IR-Spektren von PS23-PS26.

$\tilde{\nu} = 2918, 2843, 2319$ (C-H-Valenz), 2071 (Si-H-Valenz), 1644 (H₂O-Valenz), 1583, 1498, (C-C-Valenz), 1363 (C-H-Valenz), 1268 (Si-C-Valenz), 1203 (C-H-Valenz), 1145 (Si-O-C-Valenz) 1006 (Si-O-Si-Valenz), 908, 874, 840, 793, 616 (Si-H-Valenz) cm⁻¹.

10.2.2. UV/Vis-Spektren

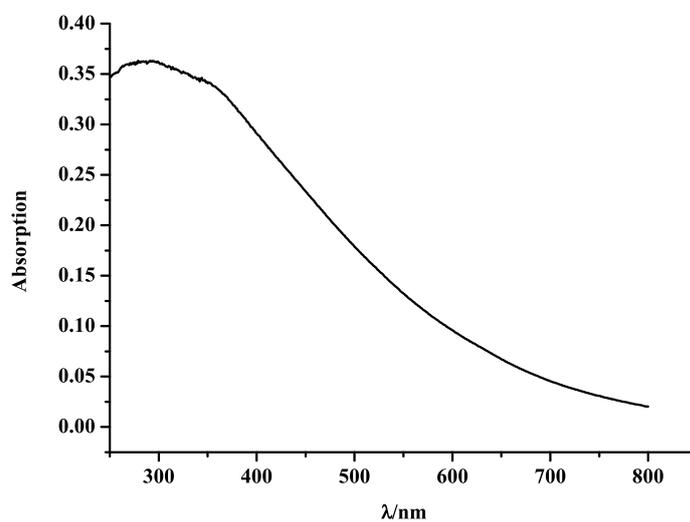


Abbildung 10.8.: UV/Vis-Spektrum von PS3 verrieben mit BaSO₄.

11.1. Synthesen

11.1.1. Synthese von PG1

Das poröse Siliziumdioxid wurde 1h mit Piranha-Lösung (konz. Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid 30 %, 7:3) gereinigt, zehn Mal mit dest. Wasser gewaschen und dann für 45 Min. in eine Lösung aus Ammoniumhydroxid, Wasserstoffperoxid 30 % und dest. Wasser 1:1:5 im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das SiO₂ in je 6 mL Lösung 2 Mal mit dest. Wasser, 2 Mal mit bidest. Wasser, drei Mal mit Isopropanol für 5 Min. im Ultraschallbad behandelt, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend 3h bei 80 °C *i. Vak.* ausgeheizt.

11.1.2. Synthese von PG2

In einer Glasflasche wurden 700 mg von PG1 in der Glove-Box mit 30 mL abs. Toluol und 0.12 mL (0.7 mmol, 1 mmol/g) 3-Bromtrichlorsilan versetzt. Die Lösung wurde 12h auf der membranfreien Seite der Glasflasche gerührt und drei Mal mit je 6 mL Toluol, ein Mal mit Ethanol und ein Mal mit Isopropanol für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das SiO₂ im Stickstoffstrom getrocknet.

11.1.3. Synthese von PG3

In einem Überdruckrohr wurden 500 mg der Glasmembran mit 20 mL über Molsieb getrocknetem DMF und 93 mg (1.4 mmol, 2.8 mmol/g) NaN_3 versetzt und unter Lichtausschluss bei 70 °C für 48h zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Membran mit Methanol gespült, je 2 Mal mit 6 mL DMF, 6 mL dest. H_2O und 6 mL Isopropanol für 10 Min. im Ultraschallbad behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

11.1.4. Synthese von PG4

Das poröse Siliziumdioxid wurde 1h mit Piranha-Lösung (konz. Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid 30 %, 7:3) gereinigt, zehn Mal mit dest. Wasser gewaschen und dann für 45 Min. in eine Lösung aus 2M NaOH, Wasserstoffperoxid 30 % und dest. Wasser 0.5:1:5 im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das SiO_2 in je 6 mL Lösung 2 Mal mit dest. Wasser, 2 Mal mit bidest. Wasser (nach jedem Waschen wurde der pH-Wert kontrolliert), drei Mal mit Isopropanol für 5 Min. im Ultraschallbad behandelt, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend bei 80 °C getempert.

11.1.5. Synthese von PG5

In einer Glasflasche wurden 870 mg von PG1 in der Glove-Box mit 30 mL abs. Toluol und 0.15 mL (0.87 mmol, 1 mmol/g) 3-Bromtrichlorsilan versetzt. Die Lösung wurde 12h gerührt und in je 6 mL Lösung drei Mal mit Toluol, ein Mal mit Ethanol und ein Mal mit Isopropanol für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das SiO_2 im Stickstoffstrom getrocknet.

11.1.6. Synthese von PG6

In einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz wurden 710 mg der Glasmembran mit 20 mL über Molsieb getrocknetem DMF und 150 mg (2.3 mmol, 3.2 mmol/g) NaN_3 versetzt und bei 80 °C für 72h zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde die Membran mit Methanol gespült, je 2 Mal mit 6 mL DMF, 6 mL dest. Wasser und 6 mL Isopropanol für 10 Min. im Ultraschallbad behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

11.1.7. Synthese von PG7

516 mg der Glasmembran wurden in einer Glasflasche mit einer Lösung aus 165 mg (0.49 mmol, 0.96 mmol/g) 1-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluoromethoxy)phenyl)-diazen in 30 mL Ethanol versetzt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 13.75 mg (0.05 mmol, 10 mol%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 20.35 mg (0.1 mmol, 20 mol%) Natriumascorbat in 2 mL dest. H_2O versetzt und 48h lang gerührt. Anschließend wurde die Membran mit Ethanol gespült und je 2 Mal mit Ethanol, dest. Wasser und Isopropanol für 10 Min. im Ultraschallbad behandelt. Die gereinigte Membran wurde anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

11.2. Charakterisierung von PG1-PG3

11.2.1. Elementaranalysen

Tabelle 11.1.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen des funktionalisierten porösen Siliziums.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%
PG0 (pure Membran)	0	0.07	0.2
PG1 (Membr. gereinigt)	0.37	0.04	0.3
PG2 (1. Stufe)	0.43	0.61	0.37
PG3 (2.Stufe)	1.18	1.74	0.5

11.2.2. IR-Spektroskopie

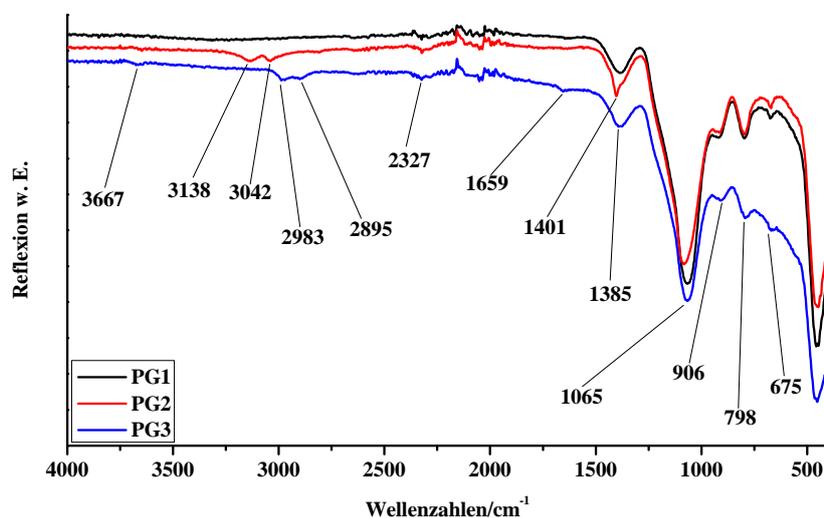


Abbildung 11.1.: IR-Spektren von PG1, PG2 und PG3.

$\tilde{\nu} = 3667$ (H_2O -Valenz), 3138, 3042 (Ammoniumspezies, NH-Valenz), 2983, 2895 (Ammoniumspezies, NH-Valenz, andere Umgebung), 2327 (NH-Schwingung), 1659 (Amidschwingung), 1401 (CH_2 -Valenz, Br- CH_2 -R), 1385 (B_xO_x -Valenz), 1065 (Si-O-Si-Valenz), 906 (Si-OH-Valenz), 798 (Si-O-Si-Valenz), 675 (Si-O-Valenz) cm^{-1} . Da nach der Aufreinigung der Membranen ein Rest Ammoniak/Ammonium in den Poren des Materials verblieben ist, scheint eine Nebenreaktion stattgefunden zu haben. Dadurch, dass das Bromid am 3-Bromtrichlorsilan eine sehr gute Abgangsgruppe darstellt, hat das Amin unter Bildung mehrerer Ammoniumspezies mit dem Molekül reagiert. Durch die Änderung des pH-Wertes in der nächsten Stufe, veränderte sich auch die Umgebung/Art der Spezies und führte vermutlich zu dem Shift der beiden Banden bei 3138 cm^{-1} und 3042 cm^{-1} .

11.2.3. Sorptionsmessungen

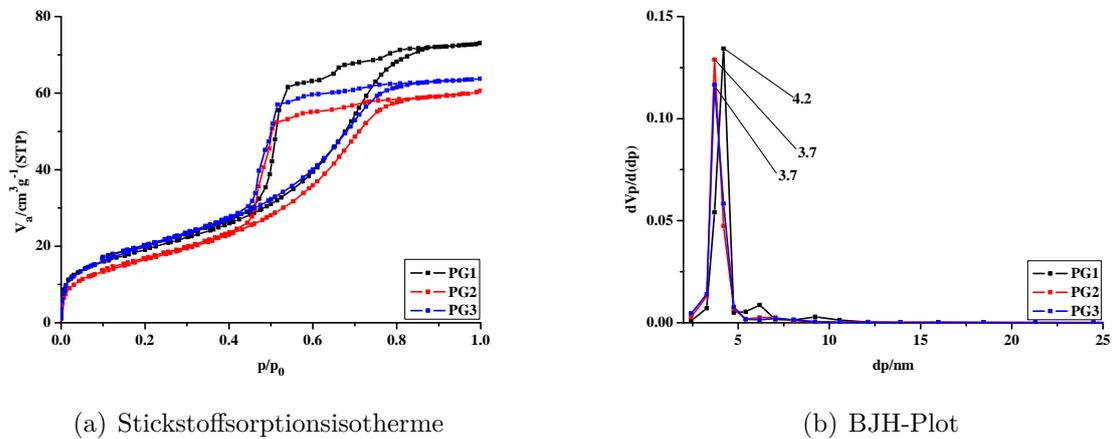


Abbildung 11.2.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von PG1, PG2 und PG3.

Für die einzelnen Membranen wurden folgende Werte für die scheinbare spezifische Oberfläche und die Porenvolumina bestimmt. $S_{BET} = 70$ (PG1), 61 (PG2), 74 (PG3) m^2/g . $V_m = 16.1$ (PG1), 14.1 (PG2), 17.0 (PG3) cm^3/g . Die Porendurchmesser der Membranen ergaben 6.2 nm für PG1, 3.7 nm für PG2 und 3.7 nm für PG3. Die Oberfläche und das Porenvolumen nehmen nach der zweiten Stufe wieder etwas zu, was durch eine Reaktion der Base mit SiO_2 hervorgerufen werden kann, da durch die Löslichkeit in Base Teile der Oberfläche abgetragen werden können.

12.1. Synthesen, Azo-SBA2

12.1.1. SBA-15

Zur Synthese von SBA-15 mit einem Porendurchmesser von ca. 6 nm wurden 600 mL Wasser mit 61 mL konz. HCl gemischt und auf 35 °C erwärmt. Anschließend wurden 20 g Triblockcopolymer P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), welches zuvor auf 60 °C erwärmt wurde, hinzugegeben und für weitere 16h bei 35 °C gerührt. Nach Zugabe von 40 g TEOS (Tetraethylorthosilikat) wurde weiterhin für 20h bei 35 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine Teflonflasche überführt und 24h bei 80 °C gealtert, das entstandene SBA-15 abfiltriert und mit salzsaurem Ethanol (37 mL konz. HCl auf 1L Ethanol) für 12h extrahiert.

12.1.2. Funktionalisierung mit 11-Bromundecyltrichlorosilan (Br-SBA2)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg SBA-15 in 10 mL abs. Toluol suspendiert. Anschließend wurden 0.14 mL (0.5 mmol, 1 mmol/g) 11-Bromundecyltrichlorosilan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24h bei Raumtemp.

gerührt. Das entstandene Produkt wurde abgesaugt, mit abs. Toluol und Ethanol gewaschen und *i. Vak.* getrocknet.

12.1.3. Funktionalisierung mit NaN_3 (Azid-SBA2)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 400 g Br-SBA2 unter Schlenkbedingungen in 20 mL abs. DMF suspendiert. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 26 mg (0.4 mmol, 1 mmol/g) Natriumazid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 48h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Produkt wurde abgesaugt, mit viel Methanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

12.1.4. Funktionalisierung mit 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen (CF₃AZO) (Azo-SBA2)

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden unter Stickstoffschutzgas 300 mg Azid-SBA2 vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung aus 99 mg (0.3 mmol, 1 mmol/g) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen in 40 mL Ethanol hinzugegeben. Nachdem die Suspension homogen war, wurden je 2 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.008 mmol, 2.6 mol%) und Natriumascorbat (0.01 mmol, 3.4 mol%) in 1 mL Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48h bei Raumtemp. gerührt, das entstandene Produkt abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

12.2. Synthesen, Azo-SBA3

12.2.1. Funktionalisierung mit 4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilan (Cl-SBA)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg SBA-15 in 20 mL abs. Toluol suspendiert. Anschließend wurden 0.24 mL (1.25 mmol, 2.5 mmol/g) 4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Produkt wurde abgesaugt, mit abs. Toluol und abs. Ethanol gewaschen, *i. Vak.* getrocknet und unter Stickstoff gelagert.

12.2.2. Funktionalisierung mit Kalium-4-((4-(trifluoromethoxy)-phenyl)diazenyl)phenolat (Azo-SBA3)

400 mg von Cl-SBA wurden in der Glovebox in einem Reaktionsrohr in 20 mL Toluol/Acetonitril (1:1) vorgelegt und mit 320 mg (1 mmol, 2.5 mmol/g) Kalium-4-((4-(trifluoromethoxy)phenyl)diazenyl)phenolat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in dem verschlossenen Reaktionsrohr für 5 Tage bei 70 °C gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt und mit Acetonitril und Ethanol gewaschen und *i. Vak.* getrocknet.

12.3. Charakterisierung, Azo-SBA2

12.3.1. Elementaranalysen

Tabelle 12.1.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der funktionalisierten SBA-15-Spezies.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Br/%
SBA-15	0	5.61	1.89	0
Br-SBA2	0	5.83	2.01	3.61
Azid-SBA2	0.98	4.94	1.66	-
Azo-SBA2	1.16	7.99	2.11	-

12.3.2. IR-Spektroskopie

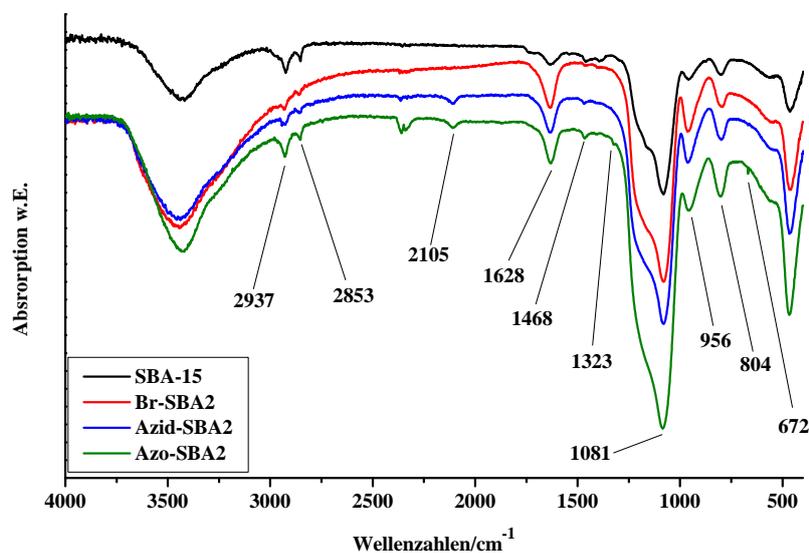


Abbildung 12.1.: IR-Spektren von SBA-15, Br-SBA2, Azid-SBA2 und Azo-SBA2.

$\tilde{\nu} = 2937, 2853$ (CH-Valenz), 2105 (Organoazidschwingung), 1628 (C=C-Valenz, H₂O-Valenz), 1468 (CH-Valenz), 1323 (Ar-CF₃-Valenz), 1081 (Si-O-Si-Valenz), 956 (Si-OH-Valenz), 804 (Si-O-Si-Valenz), 672 (CF₃-Valenz) cm⁻¹.

12.3.3. Stickstoffsorptionsmessungen

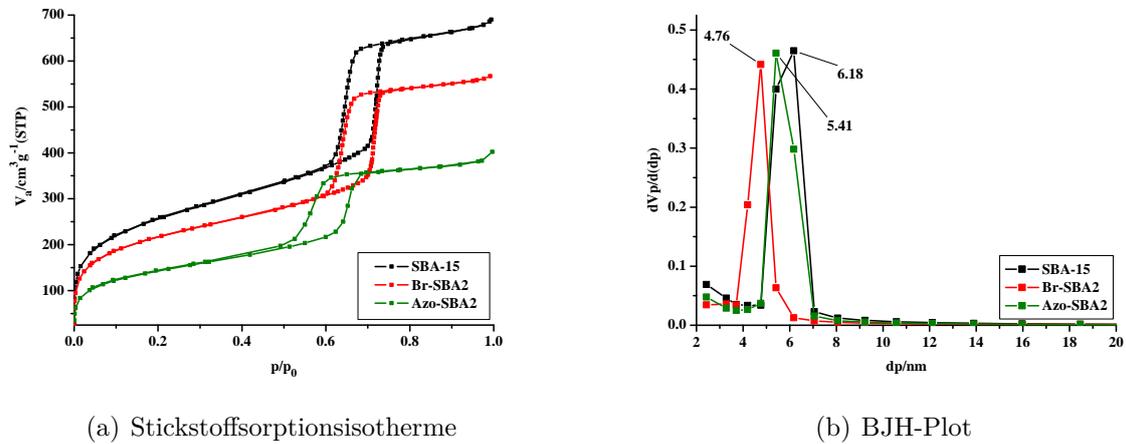


Abbildung 12.2.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von SBA-15, Br-SBA2 und Azo-SBA2.

Die scheinbare spezifische Oberfläche und das Porenvolumen betragen für SBA-15, Br-SBA2 und Azo-SBA folgende Werte: $S_{BET} = 931, 546, 510 \text{ m}^2/\text{g}$ und $V_m = 213.9, 125.5, 117.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porendurchmesser wurden mit 6.2 nm, 4.8 nm und 4.8 nm bestimmt.

12.3.4. FK-NMR-Spektroskopie

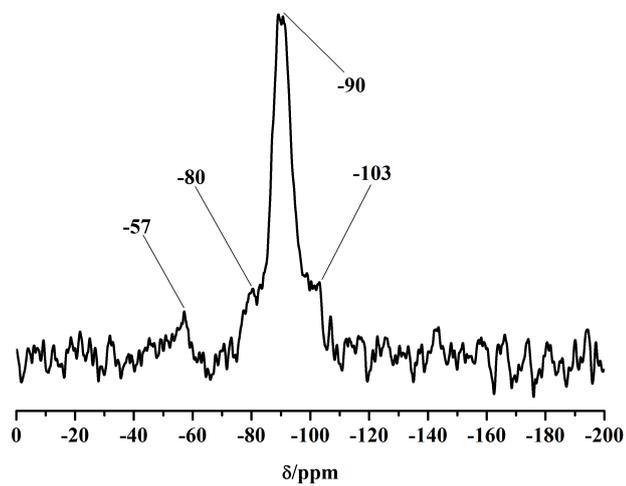


Abbildung 12.3.: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Azo-SBA2.

^{29}Si -NMR (300 MHz) $\delta = -57$ (T^2), -80 (Q^2), -90 (Q^3), -103 (Q^4) ppm.

12.3.5. Pulverdiffraktometrie

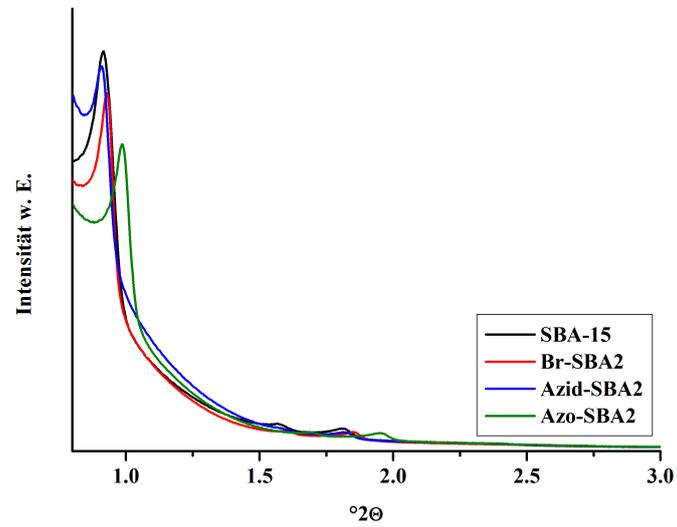


Abbildung 12.4.: Röntgenpulverdiffraktogramme von SBA-15, Br-SBA2, Azid-SBA2 und Azo-SBA2.

12.3.6. UV/Vis-Spektroskopie

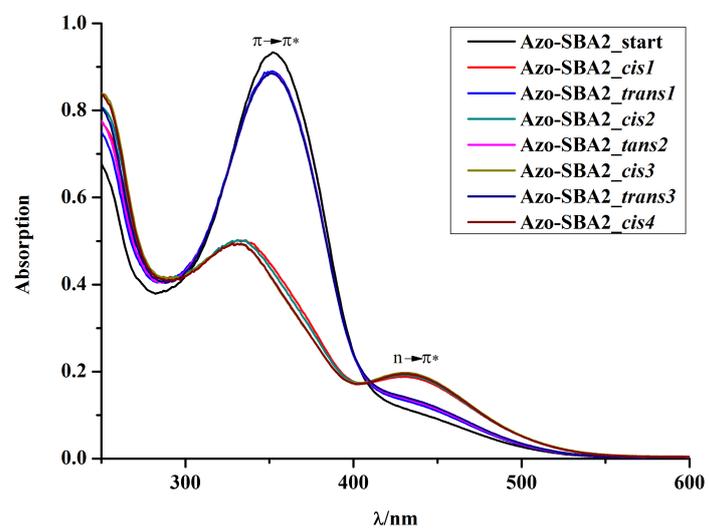


Abbildung 12.5.: UV/Vis-Spektren der *cis/trans*-Isomerie von Azo-SBA2 vor und nach 3 minütiger Belichtung mit LEDs der Wellenlänge 365 nm (115 W) und 455 nm (69 W).

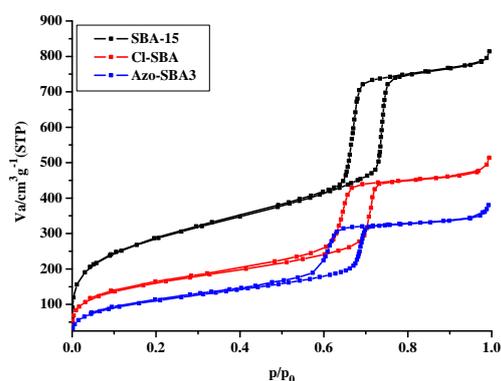
12.4. Charakterisierung, Azo-SBA3

12.4.1. Elementaranalysen

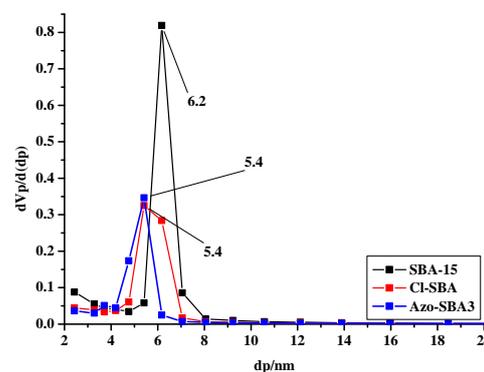
Tabelle 12.2.: Zusammenstellung der Werte der Elementaranalysen der funktionalisierten SBA-15-Spezies.

Substanzbezeichnung	N/%	C/%	H/%	Cl/%
SBA-15	0	5.99	2.03	0
Cl-SBA	0	9.97	1.73	2.06
Azo-SBA3	0.49	11.99	1.66	-

12.4.2. Stickstoffsorptionsmessungen



(a) Stickstoffsorptionsisotherme



(b) BJH-Plot

Abbildung 12.6.: Stickstoffsorptionsisotherme (a) und BJH-Plot (b) von SBA-15, Cl-SBA und Azo-SBA3.

Die scheinbare spezifische Oberfläche und das Porenvolumen betragen für SBA-15, Cl-SBA und Azo-SBA: $S_{BET} = 1033, 579, 412 \text{ m}^2/\text{g}$ und $V_m = 237.4, 133.0, 94.9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porendurchmesser wurden mit 6.2 nm, 5.4 nm und 5.4 nm bestimmt, wobei Cl-SBA noch einen fast so großen Anteil an 6.2 nm großen Poren aufweist wie 5.4 nm große Poren.

12.4.3. Pulverdiffraktometrie

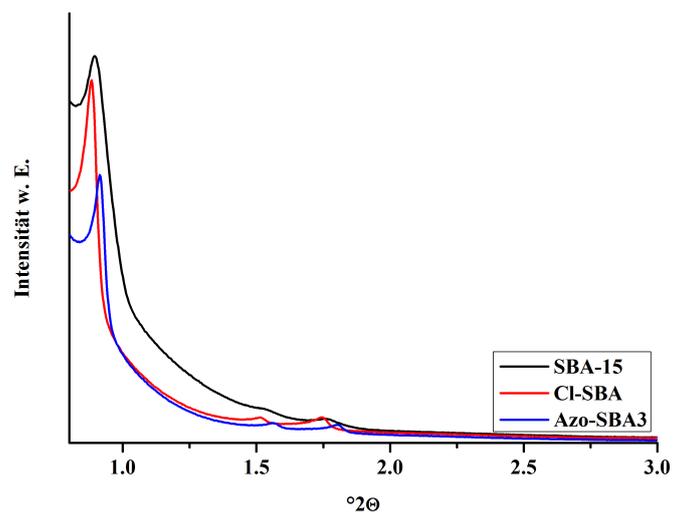


Abbildung 12.7.: Röntgenpulverdiffraktogramme von SBA-15, Cl-SBA und Azo-SBA3.

12.4.4. UV/Vis-Spektroskopie

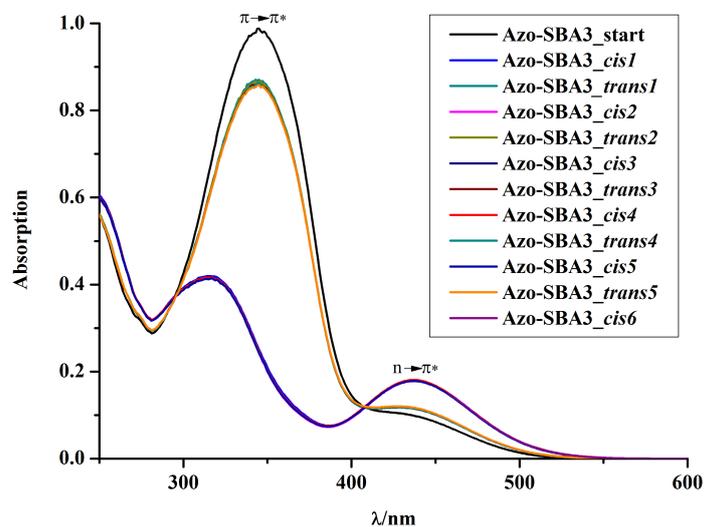


Abbildung 12.8.: UV/Vis-Spektren der *cis/trans*-Isomerie von Azo-SBA3 vor und nach 3 minütiger Belichtung mit LEDs der Wellenlänge 365 nm (115 W) und 455 nm (69 W).

Supplementary Information

Lydia Gräfenstein, Marscha Ried, Isabell Köhl, Rainer Herges and Wolfgang Bensch, Micropor. Mesopor. Mater 2014, submitted

1. Calculation of switcher density

All used amounts for calculation were determined with elemental analyses.

$$S_m = \frac{P_s N_A}{n M_N} \quad (1)$$

S_m : number of molecular switches per g (1/g); P_s : nitrogen amount of Azo-SBA; N_A : Avogadro number (1/mol); n : amount of nitrogen atoms in the switching molecule; M_N : molar amount of nitrogen (g/mol).

$$A_m = P_{SBA-15} \alpha_{BET} \quad (2)$$

A_m : specific surface of Azo-SBA (nm²/g); P_{SBA-15} : amount SBA-15 in the sample (the organic content has to be subtracted); α_{BET} : specific surface of used SBA-15 calculated with BET method (nm²/g).

$$F_s = \frac{A_m}{S_m} \quad (3)$$

F_s : area between two azobenzene units (nm²)

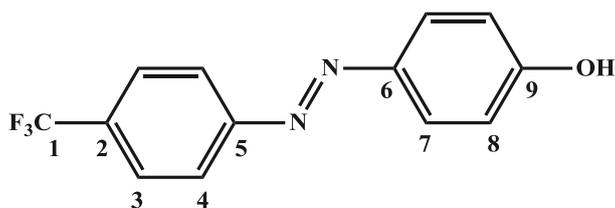
2 Syntheses

2.1 Synthesis of Azobenzene

2.1.1 4-(2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)diazenyl)phenole^[1]

To a mixture of 14 mL deion. H₂O, 8.50 mL conc. HCl, 7 mL acetone and 2.50 mL (20 mmol) *p*-trifluoromethylaniline at 0-5 °C, 1.65 g (24 mmol) sodium nitrite in 10 mL deion. H₂O were added drop wise. Afterwards 60 mL of an aqueous solution from 1.90 g (20 mmol) phenole, 800 mg (20 mmol) sodium hydroxide and 8.40 g (100 mmol) sodium hydrogenecarbonate were added drop wise while the reaction mixture was cooled with ice water. The solution was stirred at room temperature for three hours. Then the solution was carefully acidified with 2 N HCl until all solid precipitated. The precipitate was filtered off and the sample was dried under vacuum. The raw product was purified by chromatography (silica gel, grain size 0.040-0.063 mm, cyclohexene:ethylacetate = 1:1, R_f = 0.50). Yield ~ 77%

Melting point: 122 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 4-H), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 7-H), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 3-H), 6.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 8-H), 5.42 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.9 (C_q , C-9), 154.5 (C_q , C-5), 147.0 (C_q , C-6), 131.8 (C_q , C-1), 131.5 (C_q , C-2), 126.2 (C_t , C-3), 125.4 (C_t , C-7), 122.7 (C_t , C-4), 115.9 (C_t , C-8).

IR (ATR): (cm^{-1}) = 3258 (m) (O-H-stretch), 1588 (m) (arom. C=C-valence), 1322, 1139, 1118 (s) (C-F-stretch).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 (100) $[\text{M}]^+$, 145 (63) $[\text{M}]^+$, 121 (78) $[\text{M}]^+$.

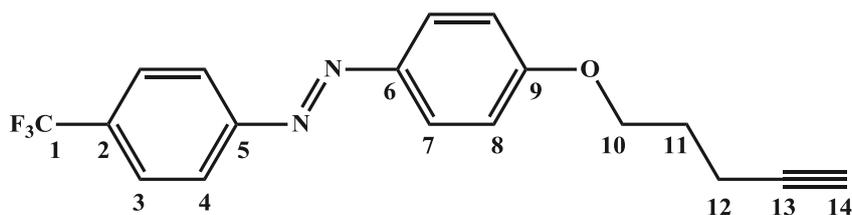
MS (CI, isobutane): m/z (%) = 267 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.1.2 (4-pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)diazene

This synthesis was performed under nitrogen atmosphere.

1.34 g (5.06 mmol) of 4-(2-(4-(trifluoro-methyl)phenyl)diazenyl)phenole, 0.70 mL (7.56 mmol) of 5-hydroxy-1-pentene and 1.33 g (5.06 mmol) of triphenylphosphine were dissolved in 40 mL of dried tetrahydrofuran. After cooling at 0°C , 1.5 mL (7.63 mmol) diisopropylazodicarboxylate were slowly added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 18 h. Afterwards 2 mL of 2 N sodium hydroxide and 15 mL deion. water were added and the mixture was stirred for additional 30 min. The aqueous phase was extracted two times with diethylether. The unified organic phases were washed with 30 mL of saturated sodium chloride solution and dried over magnesia sulfate. The solvent was evaporated and the raw product was purified by chromatography (silica gel, grain size 0.040-0.063 mm, cyclohexene:ethylacetate = 2:1, R_f = 0.53). The insoluble triphenylphosphineoxide was filtered off before chromatography. Yield ~57%

Melting point: 77°C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.94 (m, 4H, 4-H, 7-H), 7.75 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, 3-H), 7.03 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 8-H), 4.18 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, 10-H), 2.44 (td, $J = 6.9, 2.7$ Hz, 2H, 12-H), 2.10 – 2.01 (m, 2H, 11-H), 1.99 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H, 14-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.1 (C_q , C-9), 154.6 (C_q , C-5), 146.8 (C_q , C-6), 131.7 (C_q , C-1), 131.4 (C_q , C-2), 126.2 (C_t , C-3), 125.2 (C_t , C-7), 122.9 (C_t , C-4), 114.8 (C_t , C-8), 83.1 (C_q , C-13), 69.1 (C_t , C-14), 66.5 (C_s , C-10), 28.0 (C_s , C-12), 15.1 (C_s , C-11).

IR (ATR): (cm^{-1}) = 3312 (m) ($\text{C}\equiv\text{C-H}$ -valence), 2954, 2872 (w) (aliph. C-H-valence), 1602, 1581 (m) (arom. C=C-valence), 1319 (s) (C-F-valence).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (100) $[\text{M}]^+$, 187 (40) $[\text{M-C}_7\text{H}_4\text{F}_3]^+$, 159 (88) $[\text{MC}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_2]^+$, 145 (75) $[\text{M-C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]^+$.

MS (CI, isobutane): m/z (%) = 333 (100) $[\text{M+H}]^+$.

2.2 Functionalization of SBA-15

2.2.1 Step 1 (Br-SBA (3))

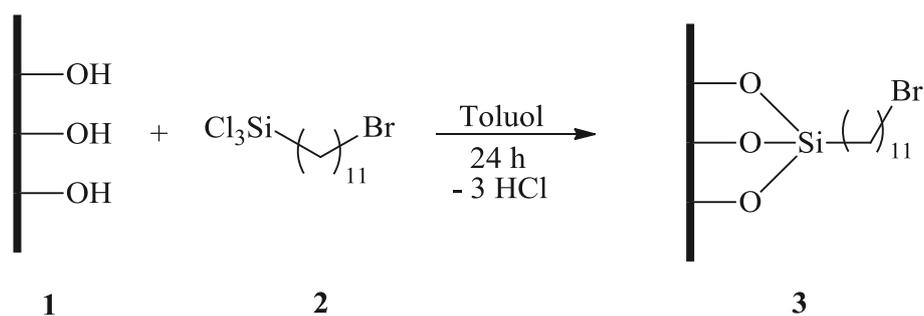


Fig.1: Functionalization of SBA-15 (1) with 11-Bromoundecyltrichlorosilane (2).

2.2.2 Step 2 (Azide-SBA (4))

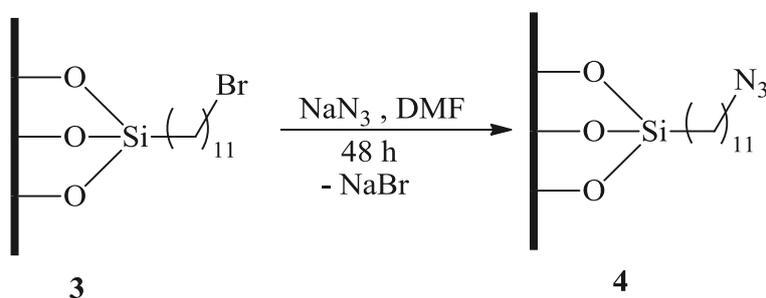


Fig.2: Azide functionalization of 3.

2.2.3 Step 3 (Azo-SBA (6))

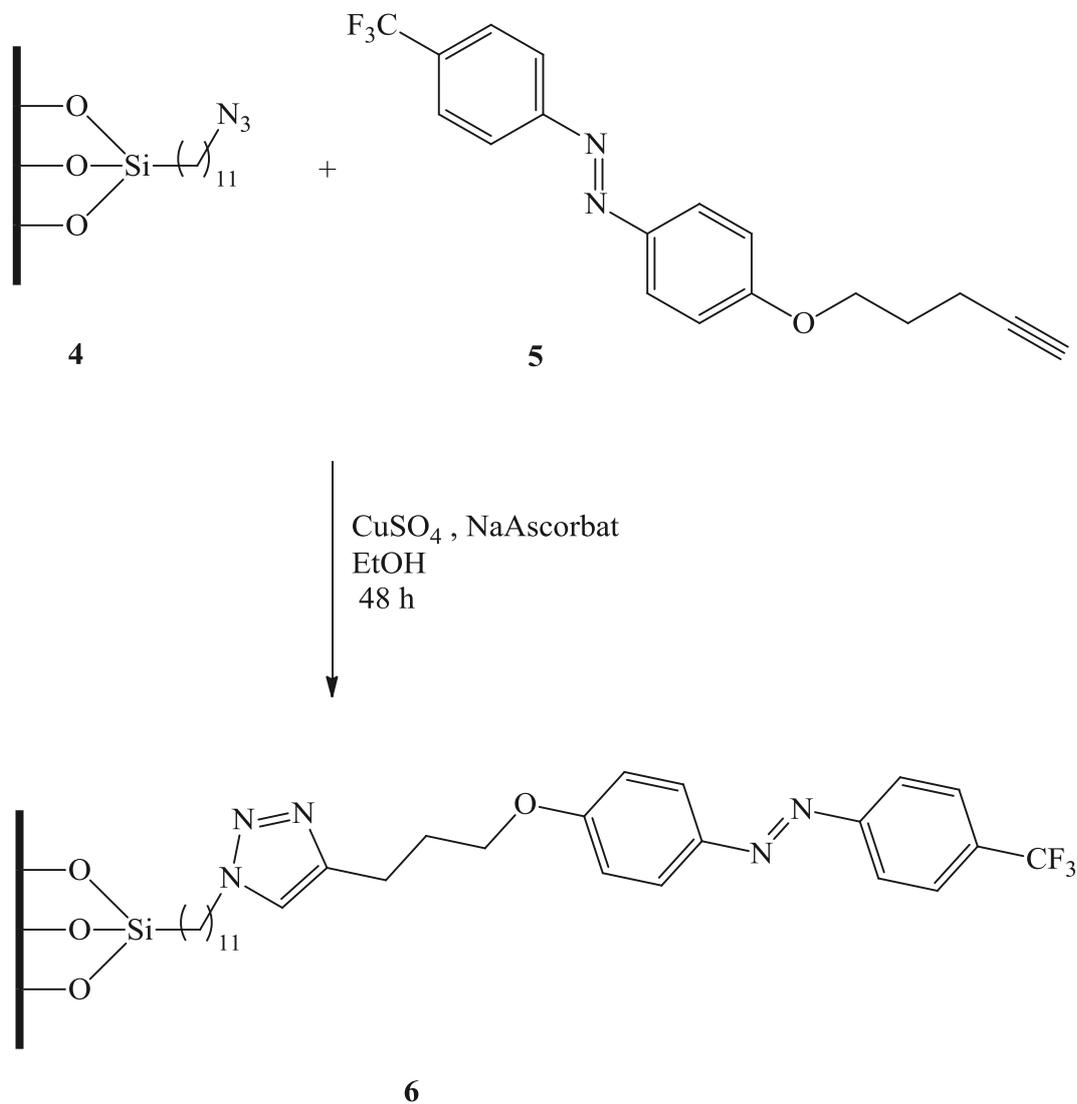


Fig.3: Reaction of **4** with (4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)diazene (**5**).

3 Characterization

3.1 Elemental analyses

Tab.1: Summary of elemental analyses (Br-SBA, Azide-SBA and Azo-SBA in comparison to pure SBA-15)

Name	N/%	C/%	H/%	Br/%
SBA-15	0	5.61	1.89	not determined
Br-SBA	0	8.02	2.05	3.24
Azide-SBA	1.65	7.16	1.67	not determined
Azo-SBA	2.05	12.70	2.29	not determined

Density of azobenzene in Azo-SBA: 8 nm² per molecular switch

3.2 ²⁹Si-MAS-NMR of Azo-SBA

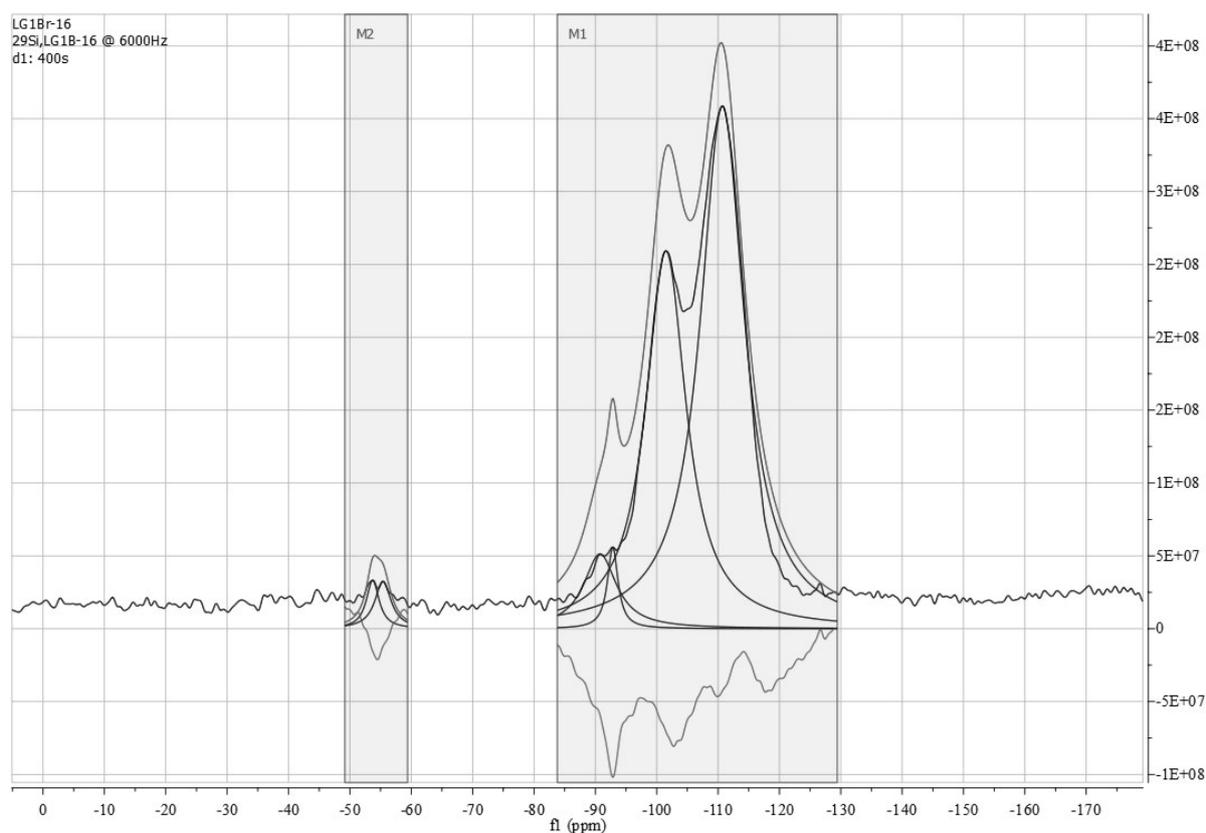


Fig. 4: ²⁹Si-MAS-NMR of Br-SBA.

²⁹Si-NMR (600 MHz, 300K): δ (ppm) = -55.39 (T²), -92.84 (Q²), -101.51 (Q³), -110.71 (Q⁴).

Name: M1

From: -129.432 ppm

To: -83.807 ppm

Residual Error:2.26e+15

#	ppm	Height	Width(Hz)	L/G	Area
1	-90.770	51314872.05	642.9	1.00	54336693528.412
2	-92.845	56083111.12	205.0	1.00	18940167153.165
3	-101.508	259314527.61	794.0	1.00	339111472783.182
4	-110.717	358791648.54	865.6	1.00	511558182698.987

Name: M2

From: -59.406 ppm

To: -49.184 ppm

Residual Error:1.3e+14

#	ppm	Height	Width(Hz)	L/G	Area
1	-53.723	33365678.00	249.9	1.00	13731389795.592
2	-55.391	32568407.25	316.6	1.00	16984307883.748

4 Release Experiments

4.1 Pure SBA-15 and toluene

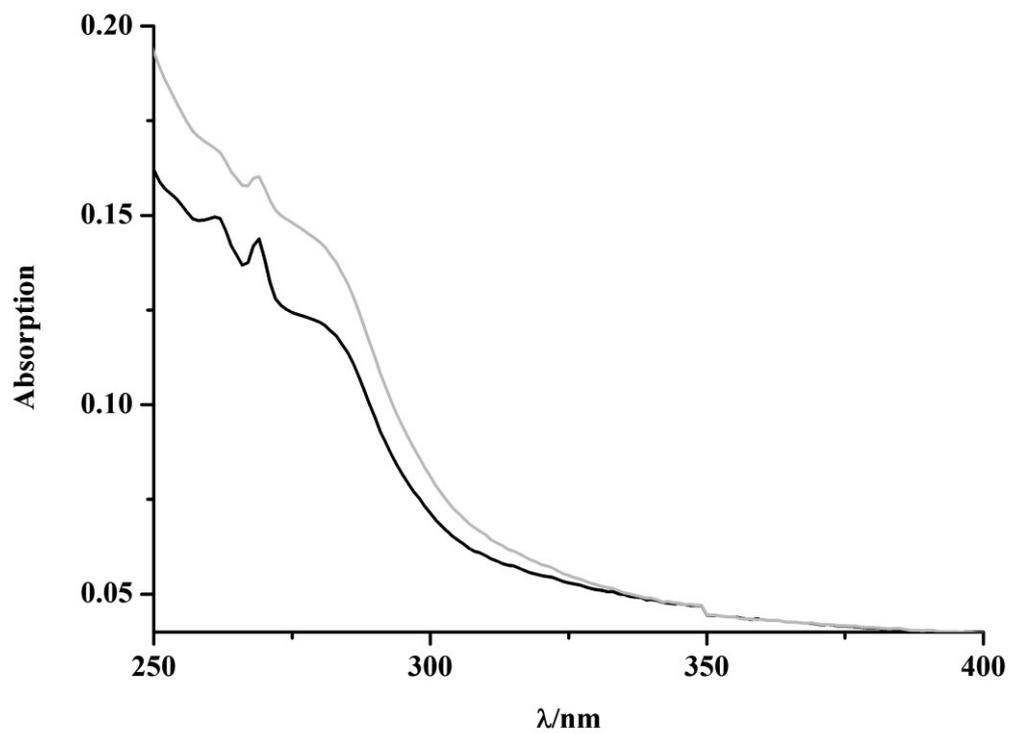


Fig. 5 UV/Vis spectra of released toluene from irradiated (grey) and non-irradiated (black) pure SBA-15.

[1] M. R. Han, Y. Hirayama, M. Hara, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2784-2786.

12.5. Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung der *cis*-Isomere von Azo-SBA, Azo-SBA2 und Azo-SBA3

Zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit über die UV/Vis-Spektroskopie wird im Falle der Rückisomerisierung von Azobenzolmolekülen in mesoporösen Silicamaterialien von dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ausgegangen. Somit kann die Abnahme der Konzentration des *cis*-Isomers wie folgt beschrieben werden:

$$[cis]_t = [cis]_{t0} \cdot e^{-kt} \quad (12.1)$$

Wird die Gleichung 12.1 logarithmiert, lässt sich durch die nun lineare Abhängigkeit die Ratenkonstante (k) der Reaktion bestimmen (Gleichung 12.2).

$$\ln \frac{[cis]_t}{[cis]_{t0}} = -k \cdot t \quad (12.2)$$

Die Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t ergibt sich aus Gleichung 12.3.

$$[cis]_t = c_0 - [trans]_t \quad (12.3)$$

$[cis]_t$ = Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t

$[cis]_{t0}$ = Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt $t=0$

k = Ratenkonstante der thermischen Rückisomerisierung [1/h]

t = Zeit [h]

c_0 = Gesamtkonzentration der unbelichteten Probe

$[trans]_t$ = Konzentration des *trans*-Isomers zum Zeitpunkt t

Da die UV/Vis-Spektren der Festkörper im Reflexionsmodus gemessen werden und anschließend in Absorption umgerechnet werden, ist die Konzentration zur jeweiligen Zeit der an der y-Achse abzulesende Wert der Absorption.

Die negative Steigung der aus Gleichung 12.2 ermittelten Gerade gibt die Ratenkonstante k an. Die Halbwertszeit ($\tau_{1/2}$) der Reaktion ergibt sich somit wie folgt aus Gleichung 12.4.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12.4)$$

In den Abbildungen 12.9, 12.10 und 12.11 sind die UV/Vis-Spektren und die linearen Regressionen zur Bestimmung der Halbwertszeit zu finden.

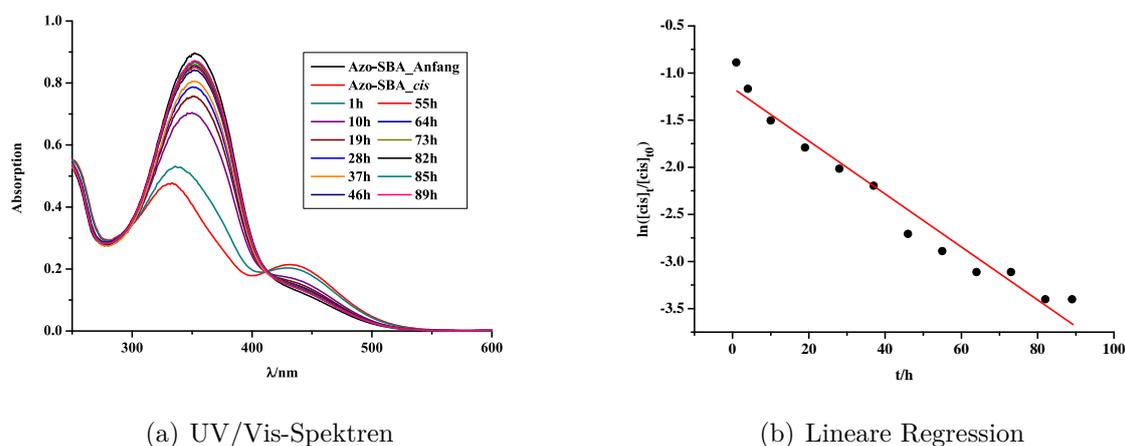


Abbildung 12.9.: UV/Vis-Spektren der thermischen Rückisomerisierung (a) und lineare Regression zur Bestimmung der Ratenkonstante (k) (b) von Azo-SBA. Die Ratenkonstante dieser Reaktion beträgt -0.028 1/h (± 0.002 1/h), die Halbwertszeit 24.75 h (± 1.5 h).

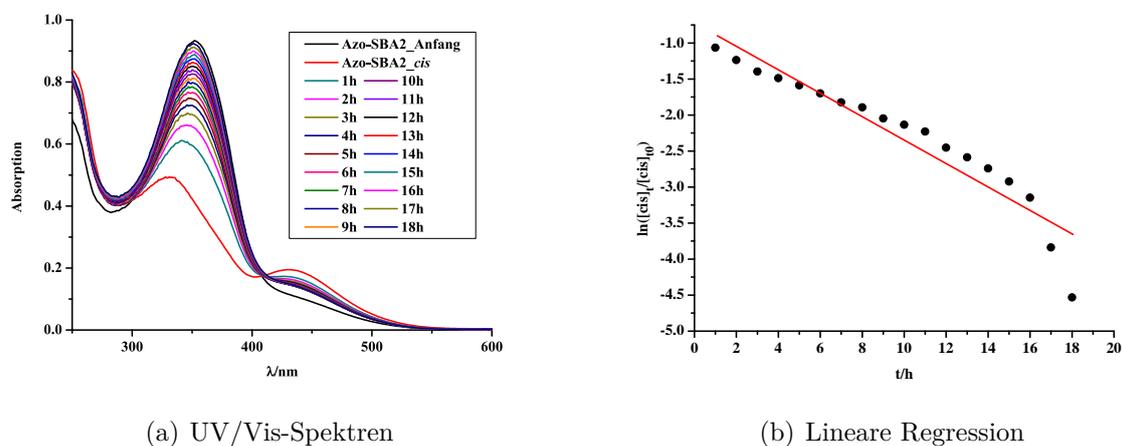


Abbildung 12.10.: UV/Vis-Spektren der thermischen Rückisomerisierung (a) und lineare Regression zur Bestimmung der Ratenkonstante (k) (b) von Azo-SBA2. Die Ratenkonstante dieser Reaktion beträgt -0.162 1/h (± 0.013 1/h), die Halbwertszeit 4.27 h (± 0.36 h).

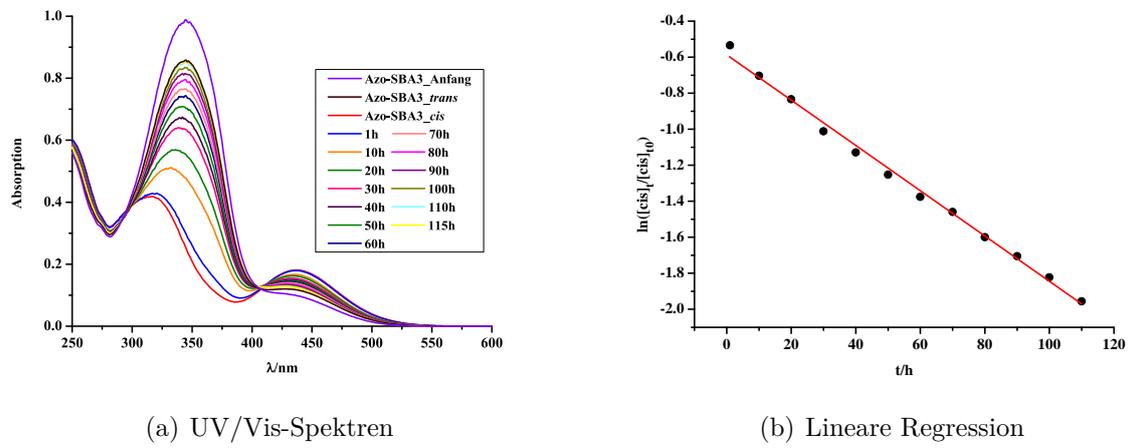


Abbildung 12.11.: UV/Vis-Spektren der thermischen Rückisomerisierung (a) und lineare Regression zur Bestimmung der Ratenkonstante (k) (b) von Azo-SBA3. Die Ratenkonstante dieser Reaktion beträgt -0.013 1/h ($\pm 2.86 \cdot 10^{-4} \text{ 1/h}$), die Halbwertszeit 57.76 h ($\pm 1.2 \text{ h}$).

Über Ethenbrücke funktionalisierter PMO

13.1. Synthesen

13.1.1. Synthese von ethenverbrücktem PMO

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben wurden 0.986 g P123 in 35.1 mL dest. Wasser, 1.60 mL konz. HCl und 1.15 mL Butanol bei 35 °C unter Rühren gelöst. Im Anschluss wurden 1.76 g Bistriethoxysilylethen (BTSE) hinzugefügt und für 5 Minuten bei hoher Geschwindigkeit gerührt. Das Gemisch wurde für weitere 24h unter Rühren bei 35 °C belassen. Das resultierende Gel wurde anschließend in einem Teflongefäß für 24h bei 100 °C gealtert. Nach abgeschlossenem Alterungsprozess wurde das Pulver abfiltriert, mit dest. Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend für 5h mit Aceton extrahiert.

13.1.2. Bromierung der Ethenbrücke

In ein verschließbares 500 mL Glasgefäß wurden 5x 100 mg reiner PMO in einem offenen Schnappdeckelglas eingefügt. Im Anschluss wurden einige Tropfen Brom in das Glasgefäß gegeben ohne das Brom direkt in die Schnappdeckelgläser gelangen zu lassen. Das Glasgefäß wurde fest verschlossen und je nach Ansatz 4h - 24h stehen gelassen. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das braune Pulver mit viel Dichlormethan, dest. Wasser und Ethanol gewaschen. Das nun farblose Pulver wurde 24h bei 80 °C getrocknet.

13.1.3. Nucleophile Substitution durch NaN_3

Alle verwendeten Proben wurden vor den Synthesen 24h bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 13.1.: Zusammenstellung der Synthesebedingungen der azidierten PMOs. Die mit I gekennzeichneten Proben wurden zuvor mit IBr funktionalisiert.

Substanz Menge	Reaktionstemp. Reaktionsgefäß	Menge DMF	Menge NaN_3	Reaktionsdauer
LPMO22I 250 mg	Raumtemp. Schlenkkolben	30 mL	50 mg 0.77 mmol	72h
LPMO33 100 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	100 mg 1.54 mmol	48h
LPMO35 400 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	200 mg 3.08 mmol	48h
LPMO40 535 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	200 mg 3.08 mmol	72h
LPMO44 200 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	100 mg 1.54 mmol	48h

Tabelle 13.2.: Zusammenstellung der Synthesebedingungen der azidierten PMOs. Die mit I gekennzeichneten Proben wurden zuvor mit IBr funktionalisiert.

Substanz Menge	Reaktionstemp. Reaktionsgefäß	Menge DMF	Menge NaN ₃	Reaktionsdauer
LPMO45I 200 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	100 mg 1.54 mmol	48h
LPMO49 200 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	200 mg 3.08 mmol	48h
LPMO56 276 mg	50 °C Reaktionsrohr	20 mL	330 mg 5.08 mmol	48h
LPMO58 500 mg	60 °C Schlenkkolben	20 mL	ges. Lösung 204 mg 3.13 mmol	48h
LPMO60 548 mg	Raumtemp. Kolben	30 mL	ges. Lösung 306 mg 5.54 mmol	48h
LPMO64 400 mg	70 °C Reaktionsrohr	20 mL	300 mg 4.62 mmol	48h

Nach beendeter Reaktionsdauer wurden die Pulver abgesaugt, mit viel Methanol und anschließend mit Ethanol gewaschen. LPMO60 und LPMO64 wurden zusätzlich mit H₂O und CH₂Cl₂ gewaschen. Die mit der Farbe Blau markierten Reaktionsgefäße bedeuten eine Synthese unter Inertbedingungen. Die rot markierten DMF-Mengen stellen abs. DMF dar, die in Schwarz belassenen Mengen über Molsieb getrocknetes. Das sogenannte Reaktionsrohr ist ein dickwandiges Glasrohr (35 mL Fassungsvermögen), welches durch einen mit Dichtung versehenen Schraubdeckel aus Teflon fest verschlossen wird.

13.1.4. Funktionalisierung mit IBr

LPMO22:

In einen 250 mL Schlenkkolben mit Olive mit Hahn und Septum wurden 1 g reiner PMO vorgelegt und 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. In einem weiteren Schlenkkolben mit Septum wurden 824 mg (4 mmol) IBr vorgelegt und mit 40 mL abs. Dichlormethan zum Lösen versetzt. Im Anschluss wurden beide Kolben über die Septen mit einer doppelseitigen Kanüle verbunden und ein leichtes Vakuum an den mit PMO gefüllten Kolben angelegt. Nachdem das in Dichlormethan gelöste IBr vollständig in den zweiten Kolben überführt worden war, wurde 1h unter Kühlung gerührt. Währenddessen wurde eine mit Na₂S₂O₄-Lösung gefüllte Waschflasche an die Olive mit Hahn angeschlossen und weitere 12h bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Pulver über einer mit Na₂S₂O₄-Lösung gefüllten Saugflasche abgesaugt, mit Dichlormethan, dest. Wasser und Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

LPMO43:

3 x 100 mg reiner PMO wurden in je einem Schnappdeckelglas in eine mit IBr befüllte Glasflasche gestellt und fest verschlossen über 24h in der IBr-Atmosphäre belassen. Die roten Pulver wurden im Anschluss mit Chloroform, dest. Wasser,hanolOH, und Chloroform gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

13.1.5. Funktionalisierung mit CF3AZO

LPMO34:

50 mg von LPMO33 wurden in einer Lösung aus 50 mg (0.15 mmol) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen in 10 mL Ethanol suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 4.2 mg (10.5 mol/%) CuSO₄*5H₂O und 6.8 mg (23 mol/%) Natriumascorbat in 0.5 mL dest. Wasser hinzu gegeben. Die Suspension wurde 50h bei Raumtemp. gerührt, das Pulver abgesaugt, mit Ethylacetat, dest. Wasser und Ethanol gewaschen und 24h bei 80 °C getrocknet.

LPMO39:

387 mg LPMO35 wurden in einer Lösung von 386 mg (1.16 mmol) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen in 52 mL Ethanol suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 32.4 mg (10.4 mol/%) CuSO₄*5H₂O und 52.5 mg (22.8 mol/%) Natriumascorbat in 1.5 mL dest. Wasser hinzu gegeben. Die Suspension wurde 50h bei Raumtemp. gerührt, das Pulver abgesaugt, mit Ethylacetat, dest. Wasser und Ethanol ge-

waschen und 24h bei 80 °C getrocknet.

LPMO46:^[68]

93 mg LPMO44 wurden in jeweils 6 mL dest. Wasser und THF suspendiert. Nach Zugabe von 103.9 mg (0.31 mmol) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen wurde die Suspension kurze Zeit ohne weitere Zugabe gerührt. Im Anschluss wurden 0.05 g (60.2 mol/%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 0.15 g (244 mol/%) Natriumascorbat hinzu gegeben und 24h bei 90 °C gerührt. Das Pulver wurde abgesaugt und mit etwas Ethanol gewaschen. Da die Zähigkeit der Masse eine Aufarbeitung nicht erlaubte, wurde das Produkt abweichend von der Literatursynthese 3 Tage mit Ethanol extrahiert und anschließend bei 80 °C getrocknet.

LPMO61:^[70]

250 mg LPMO60 wurden in einer Lösung aus 15 mL Ethanol und 249 mg (0.75 mmol) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 8.6 mg (4.2 mol/%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 6.8 mg (4.6 mol/%) Natriumascorbat in 5 mL dest. Wasser hinzu gegeben. Die Suspension wurde 24h bei 65 °C gerührt, das Pulver abgesaugt, mit Ethanol, dest. Wasser und Ethylacetat gewaschen und anschließend bei 80 °C getrocknet.

LPMO65:

220 mg LPMO64 wurden in einer Lösung aus 15 mL Ethanol und 219 mg (0.67 mmol) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 16.9 mg (9.6 mol/%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 25 mg (19.1 mol/%) Natriumascorbat in 2 mL dest. Wasser hinzu gegeben. Die Suspension wurde erst 44h bei 65 °C dann 48h bei Raumtemp. gerührt, das Pulver abgesaugt, mit Ethanol, dest. Wasser und Ethylacetat gewaschen und anschließend bei 80 °C getrocknet.

13.2. Analytik

13.2.1. IR-Spektroskopie

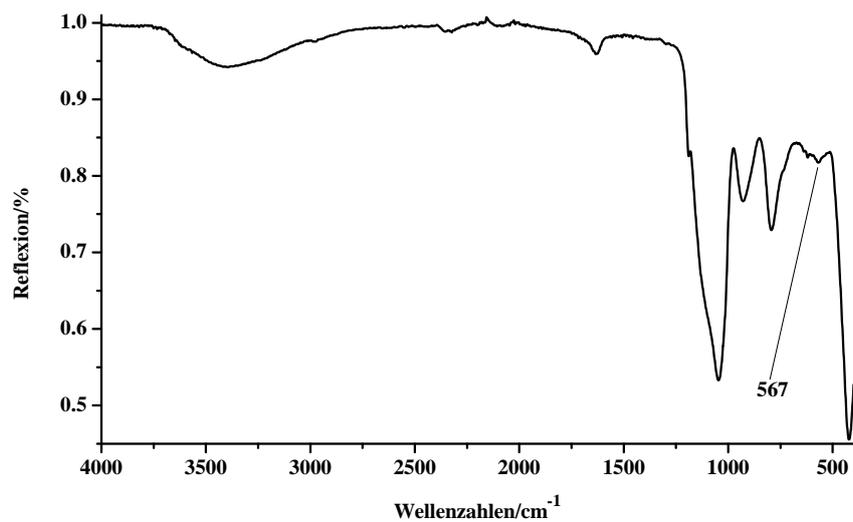


Abbildung 13.1.: IR-Spektrum von LPMO38.

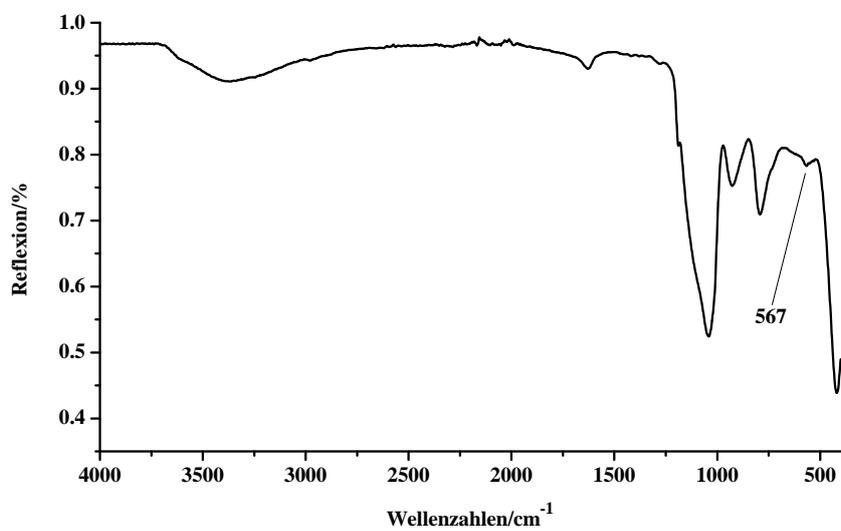


Abbildung 13.2.: IR-Spektrum von LPMO42.

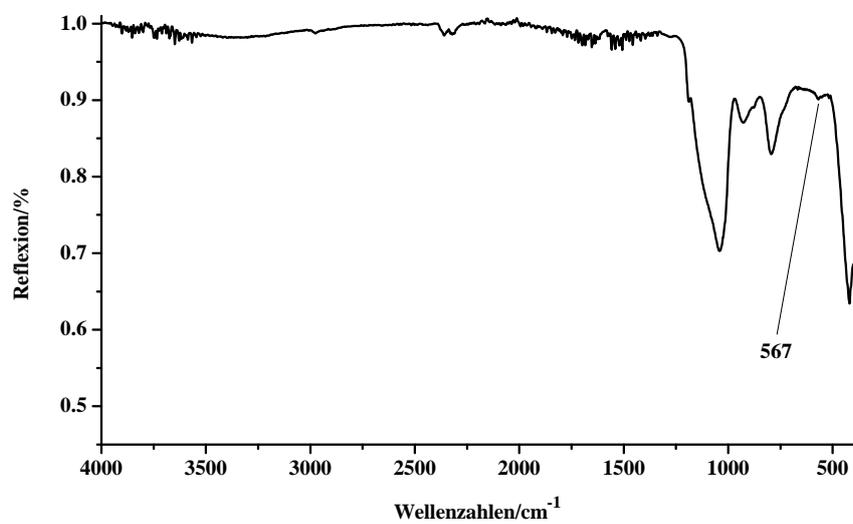


Abbildung 13.3.: IR-Spektrum von LPMO48.

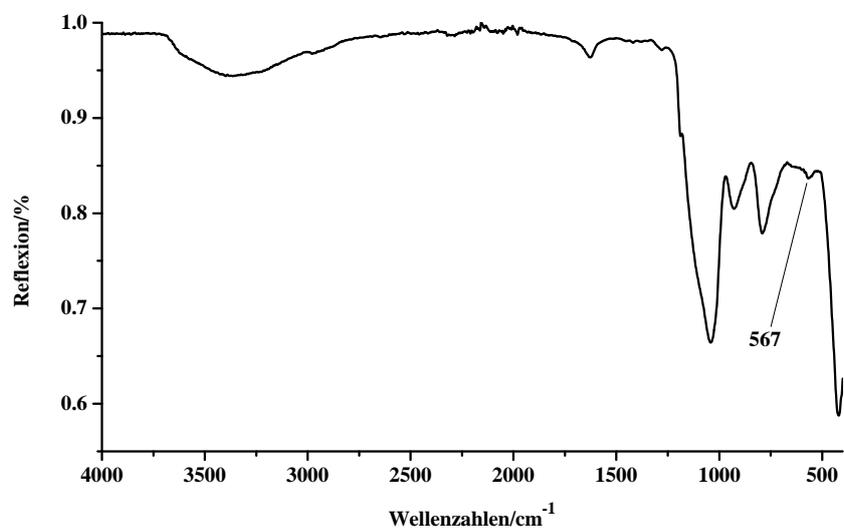


Abbildung 13.4.: IR-Spektrum von LPMO55.

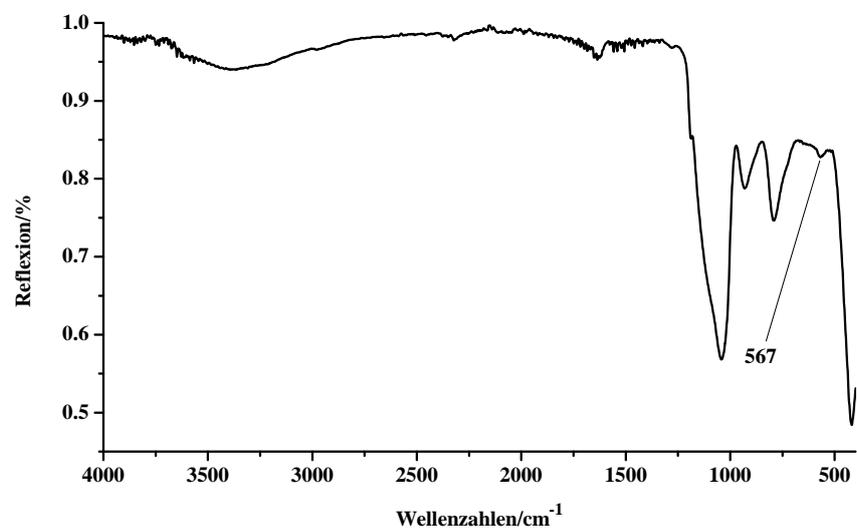


Abbildung 13.5.: IR-Spektrum von LPMO57.

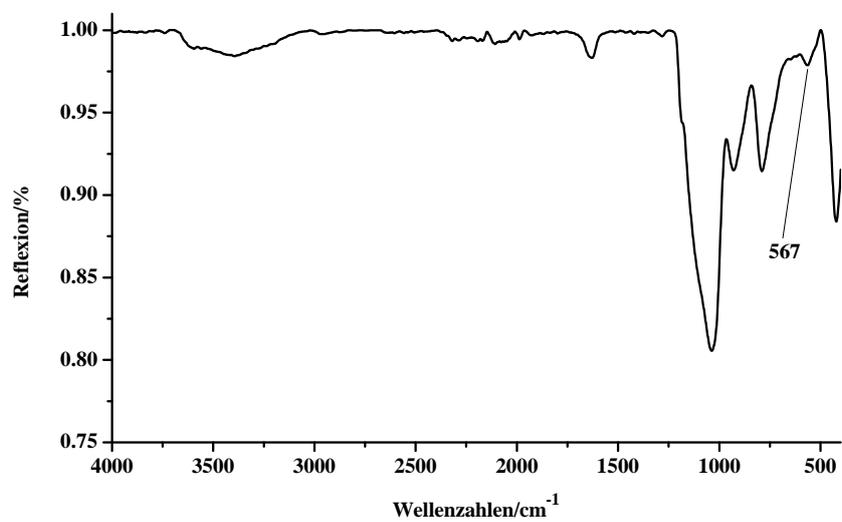


Abbildung 13.6.: IR-Spektrum von LPMO59.

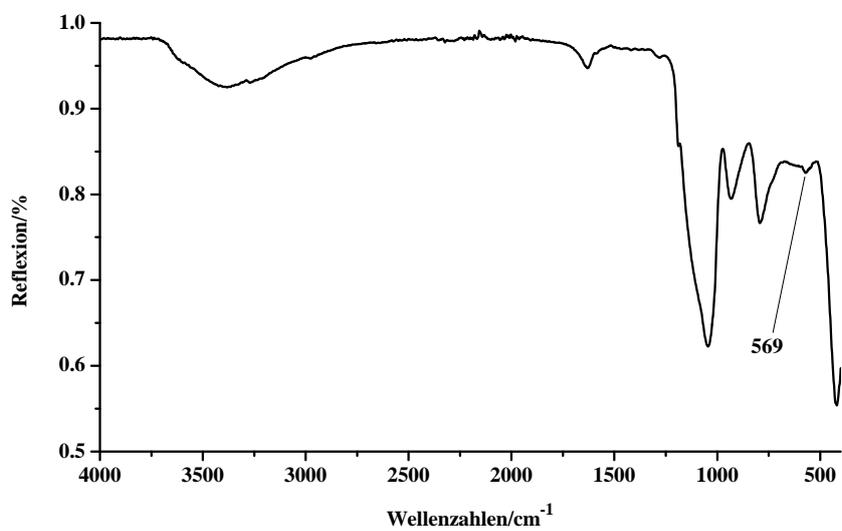


Abbildung 13.7.: IR-Spektrum von LPMO63.

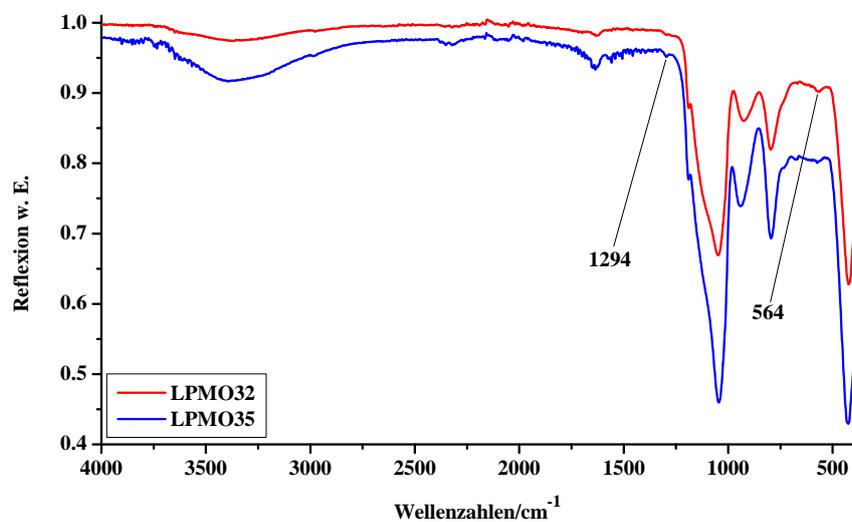


Abbildung 13.8.: IR-Spektren von LPMO32 und LPMO35. Die Bande bei 567 cm⁻¹ verschiebt sich nicht, wird aber breiter. Die scharfe Bande bei 1294 cm⁻¹ beschreibt die Deformationsschwingung eines Azids.

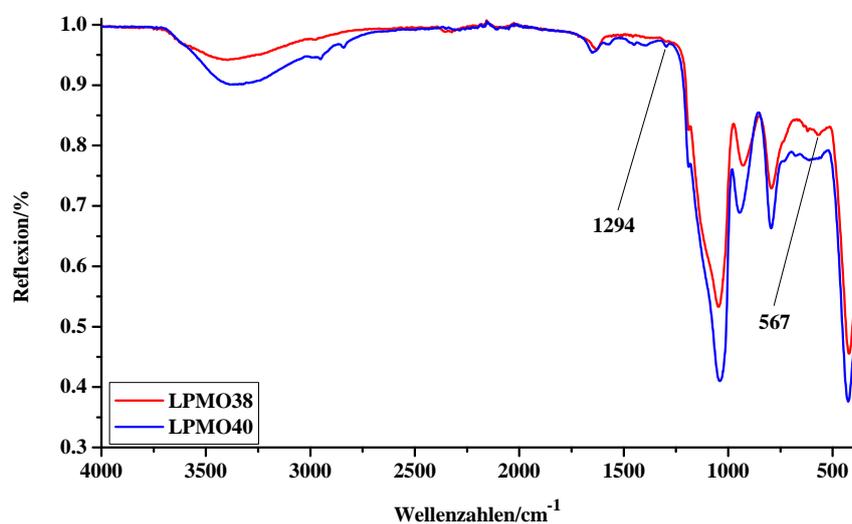


Abbildung 13.9.: IR-Spektrum von LPMO38 und LPMO40. Die Bande bei 564 cm⁻¹ verschiebt sich nicht, wird aber breiter. Die scharfe Bande bei 1294 cm⁻¹ beschreibt die Deformationsschwingung eines Azids.

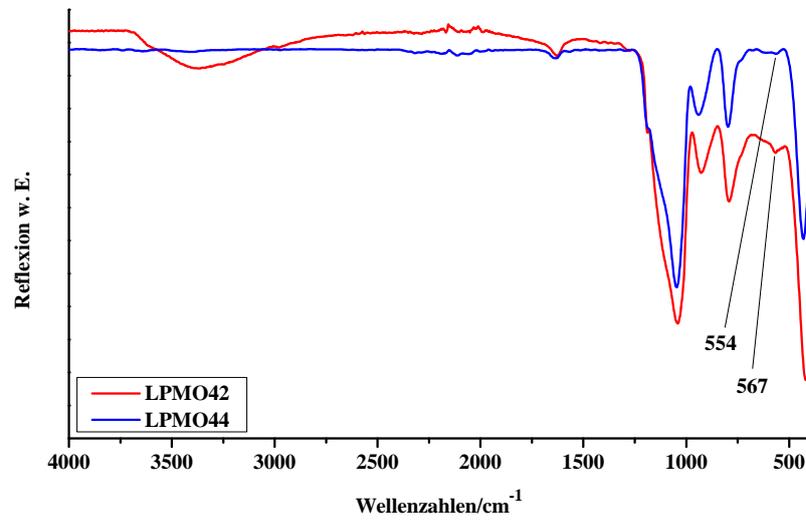


Abbildung 13.10.: IR-Spektren von LPMO42 und LPMO44.

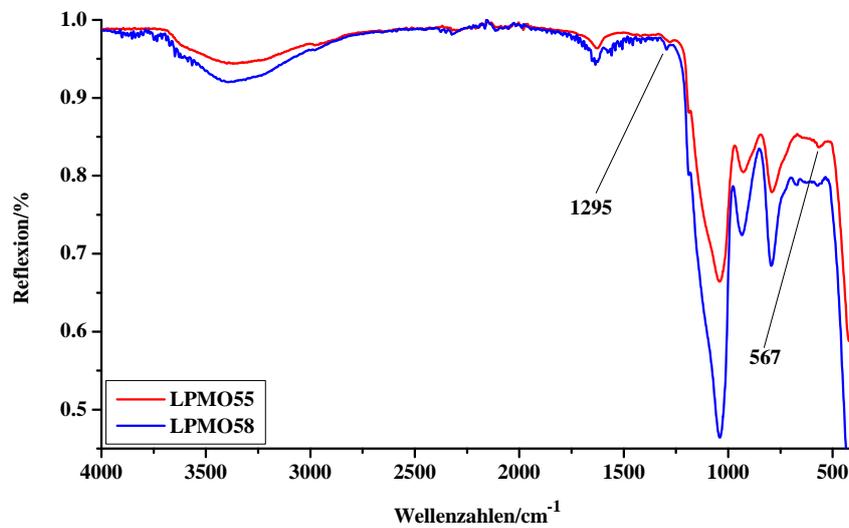


Abbildung 13.11.: IR-Spektren von LPMO55 und LPMO58. Die scharfe Bande bei 1294 cm^{-1} beschreibt die Deformationsschwingung eines Azids.

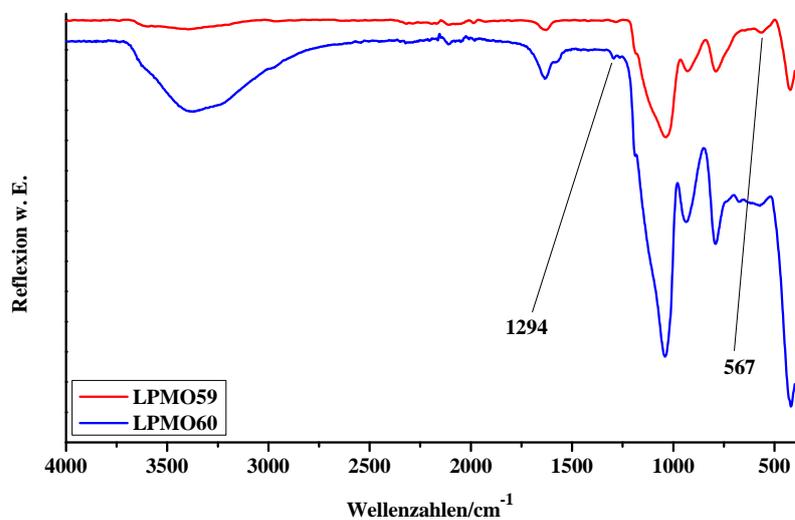


Abbildung 13.12.: IR-Spektren von LPMO59 und LPMO60. Die scharfe Bande bei 1294 cm⁻¹ beschreibt die Deformationsschwingung eines Azids.

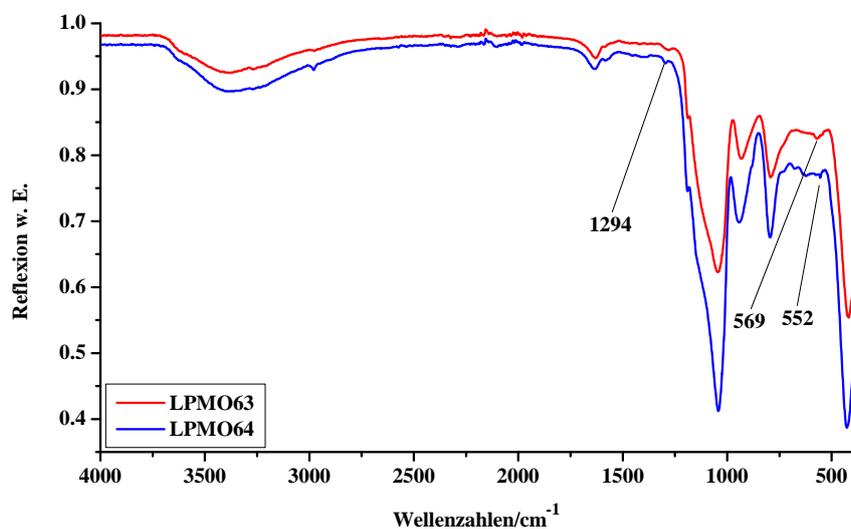


Abbildung 13.13.: IR-Spektren von LPMO63 und LPMO64. Die scharfe Bande bei 1294 cm⁻¹ beschreibt die Deformationsschwingung eines Azids.

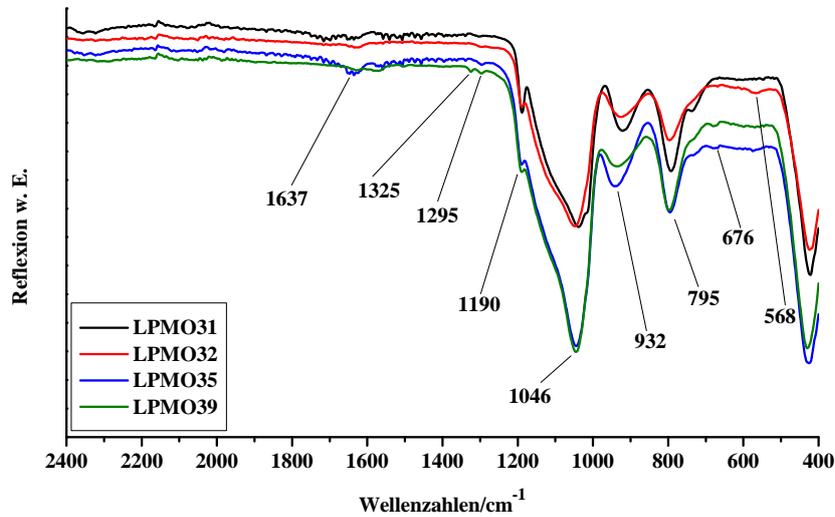


Abbildung 13.14.: IR-Spektren von LPMO31, LPMO32, LPMO35 und LPMO39.

$\tilde{\nu} = 1637$ (C=C-Valenz, H₂O-Valenz), 1325 (Ar-CF₃-Valenz), 1295 (C-N₃-Valenz), 1190 (Si-C=C-Si-Valenz), 1046 ([RSiO_{1.5}]_x-Valenz), 932 (Si-OH-Valenz), 795 (Si-O-Valenz), 676 (Vinylschwingung), 568 (C-Br-Valenz) cm⁻¹.

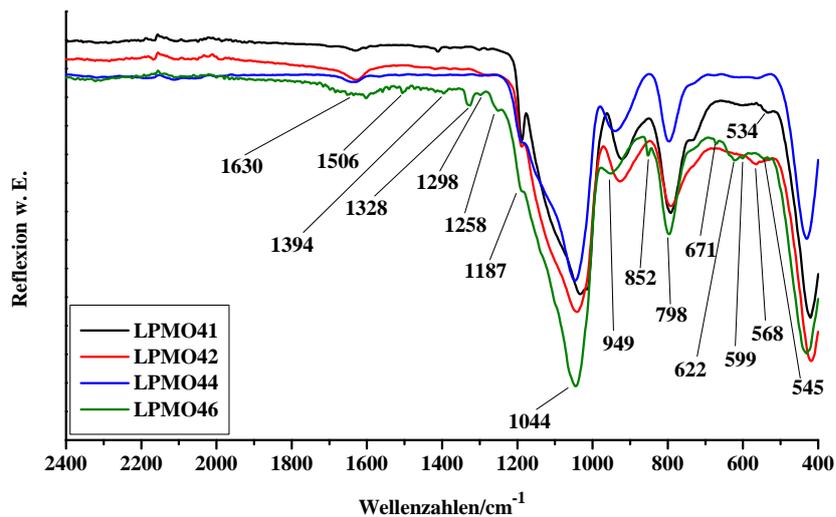


Abbildung 13.15.: IR-Spektren von LPMO41, LPMO42, LPMO44 und LPMO46.

$\tilde{\nu} = 1630$ (C=C-Valenz, H₂O-Valenz), 1506 (*cis*-N=N-Valenz), 1394 (Vinylschwingung), 1328 (Ar-CF₃-Valenz), 1298 (C-N₃-Valenz), 1258 (Vinylschwingung), 1187 (Si-C=C-Si-Valenz), 1044 ([RSiO_{1.5}]_x-Valenz), 949 (Si-OH-Valenz, kontinuierlicher Shift von 920 cm⁻¹ durch Umgebungsveränderung), 852 (Si-C-Valenz), 798 (Si-O-Valenz), 671 (Vinylschwingung), 622,599 (C-H-Valenz Alkin), 568 (C-Br-Valenz), 545 (C-N-Valenz, Shift von 568), 534 (C=C-Valenz) cm⁻¹.

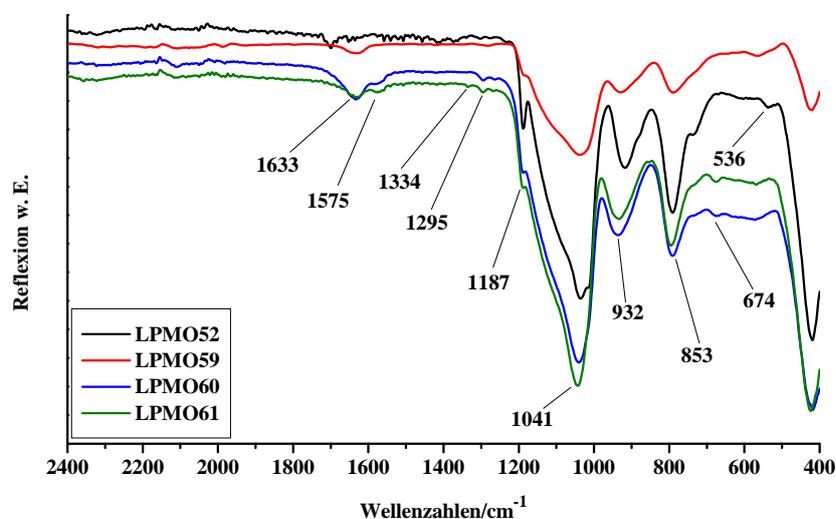


Abbildung 13.16.: IR-Spektren von LPMO52, LPMO59, LPMO60 und LPMO61.

$\tilde{\nu} = 1633$ (C=C-Valenz, H₂O-Valenz), 1575 (Si-Vinylschwingung), 1334 (Ar-CF₃-Valenz), 1295 (C-N₃-Valenz), 1187 (Si-C=C-Si-Valenz), 1041 ([RSiO_{1.5}]_x-Valenz), 932 (Si-OH-Valenz), 853 (Si-C-Valenz), 674 (Vinylschwingung), 536 (C=C-Valenz) cm⁻¹.

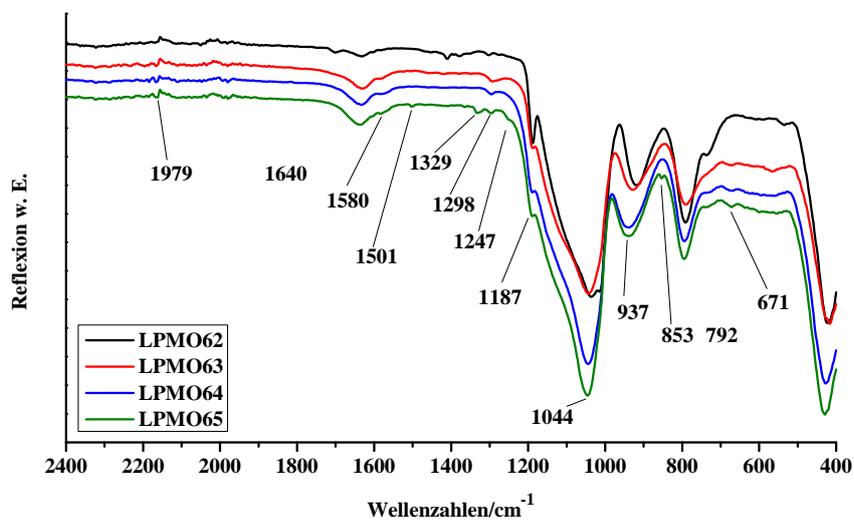


Abbildung 13.17.: IR-Spektren von LPMO62, LPMO63, LPMO64 und LPMO65.

$\tilde{\nu} = 1979$ (Vinylschwingung), 1580 (Si-Vinylschwingung), 1501 (*cis*-N=N-Valenz), 1329 (Ar-CF₃-Valenz), 1298 (C-N₃-Valenz), 1187 (Si-C=C-Si-Valenz), 1044 ([RSiO_{1.5}]_x-Valenz), 937 (Si-OH-Valenz), 853 (Si-C-Valenz), 792 (Si-O-Valenz), 671 (Vinylschwingung) cm^{-1} .

13.2.2. Stickstoffsorptionsmessungen

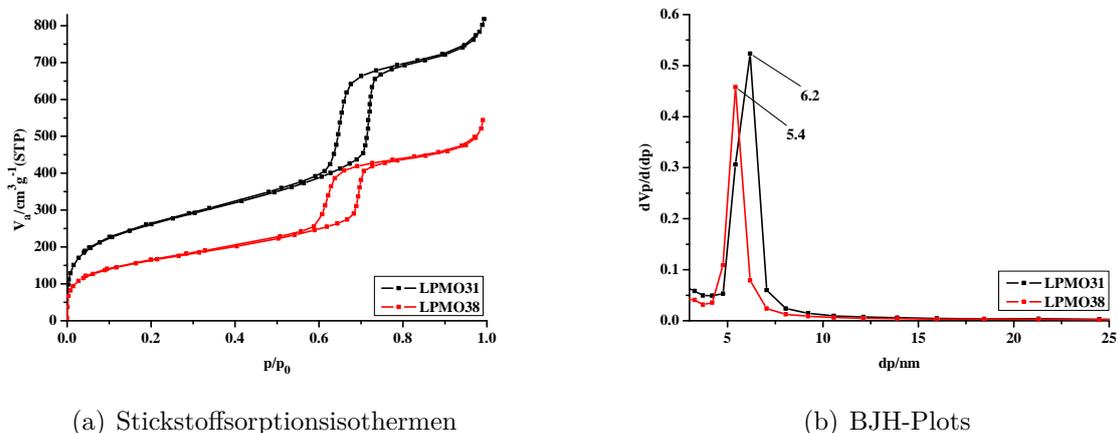


Abbildung 13.18.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO31 und LPMO38. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $957 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO31) nimmt auf $595 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO38) ab, das Porenvolumen verringert sich von $219.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $136.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ und die Porengröße wird von 6.2 nm auf 5.4 nm reduziert.

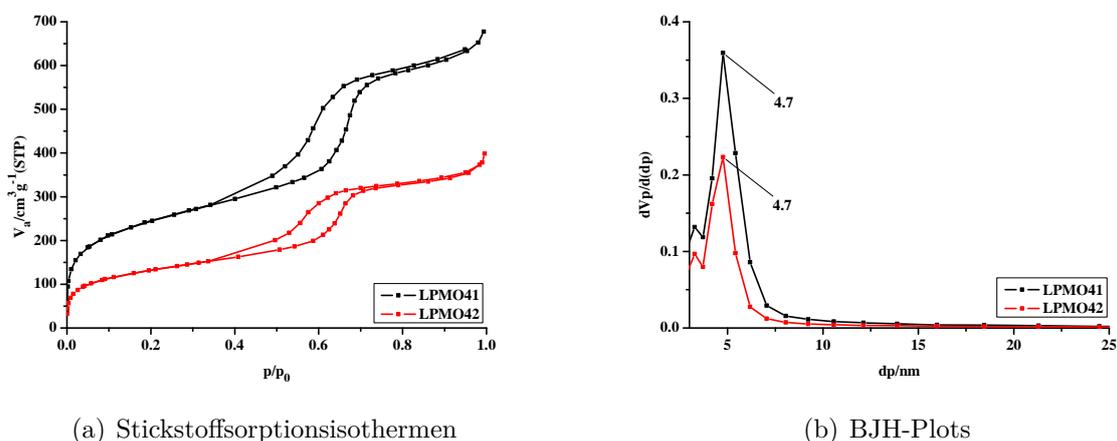


Abbildung 13.19.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO41 und LPMO42. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $878 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO41) nimmt auf $474 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO42) ab, das Porenvolumen verringert sich von $201.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $108.9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porengröße bleibt bei diesem System unverändert bei 4.7 nm .

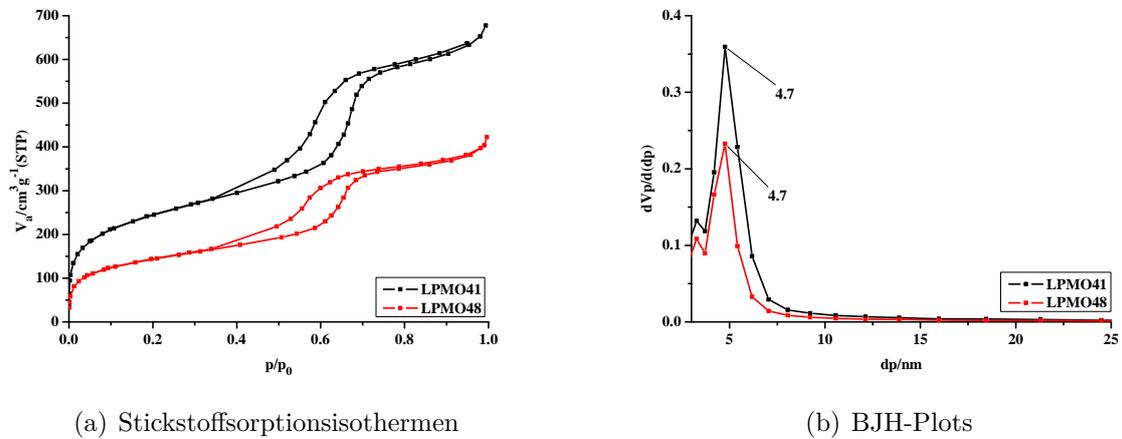


Abbildung 13.20.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO41 und LPMO48. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $878 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO41) nimmt auf $515 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO48) ab, das Porenvolumen verringert sich von $201.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $118.3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porengröße bleibt bei diesem System unverändert bei 4.7 nm .

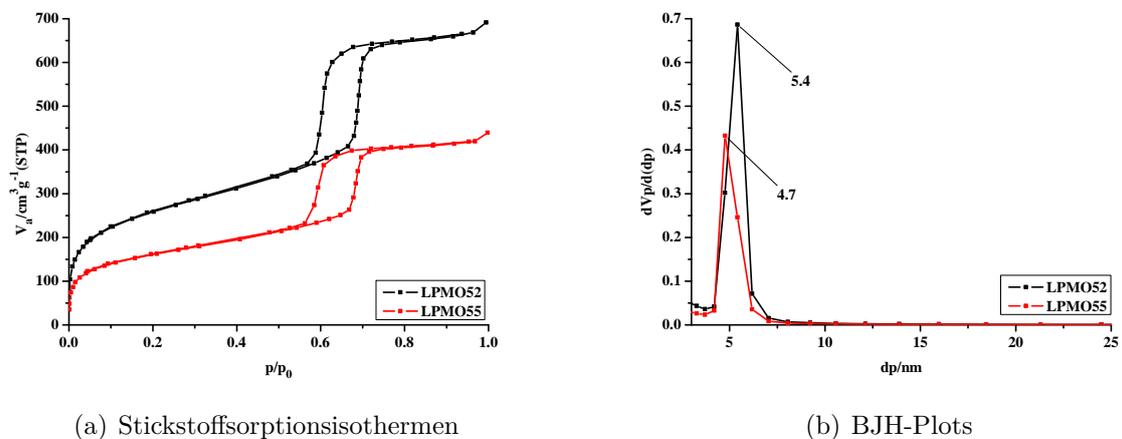


Abbildung 13.21.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO52 und LPMO55. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $932 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO52) nimmt auf $576 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO55) ab, das Porenvolumen verringert sich von $214.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $132.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ und die Porengröße verringert sich von 5.4 nm auf 4.7 nm .

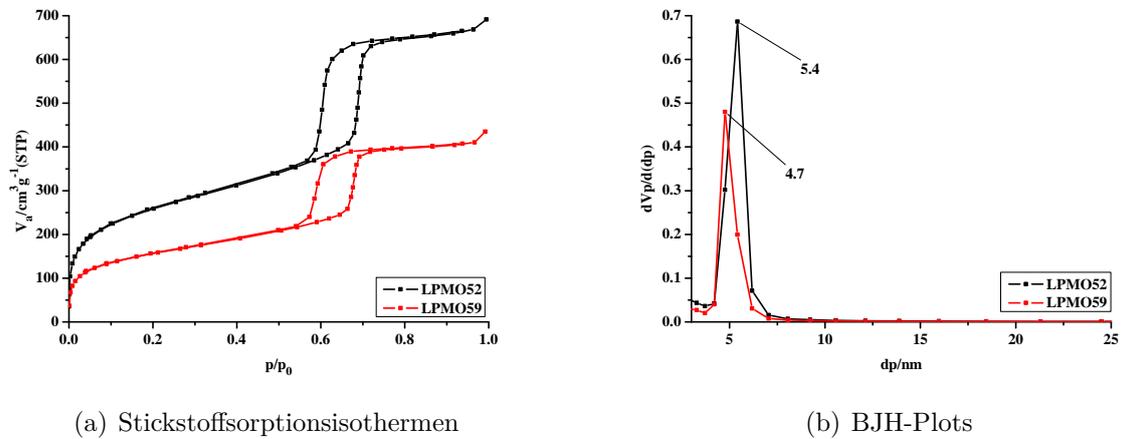


Abbildung 13.22.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO52 und LPMO59. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $932 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO52) nimmt auf $560 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO59) ab, das Porenvolumen verringert sich von $214.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $128.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ und die Porengröße verringert sich von 5.4 nm auf 4.7 nm .

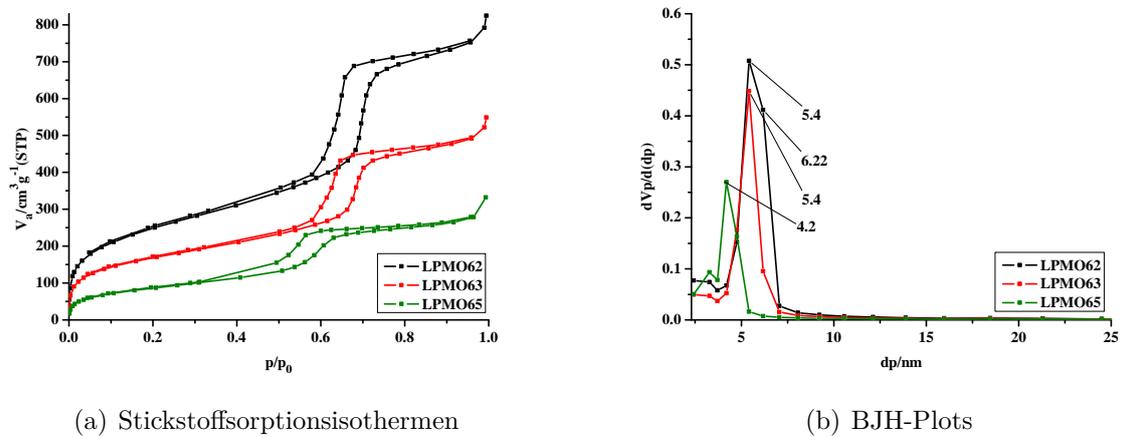


Abbildung 13.23.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO62, LPMO63 und LPMO65. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $908 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO62) nimmt über $611 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO63) auf $318 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO65) ab, das Porenvolumen verringert sich von $208.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ über $140.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $73.3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porengröße bleibt bei diesem System für LPMO62 bei 5.4 nm , LPMO65 weist einen Durchmesser von 4.2 nm auf.

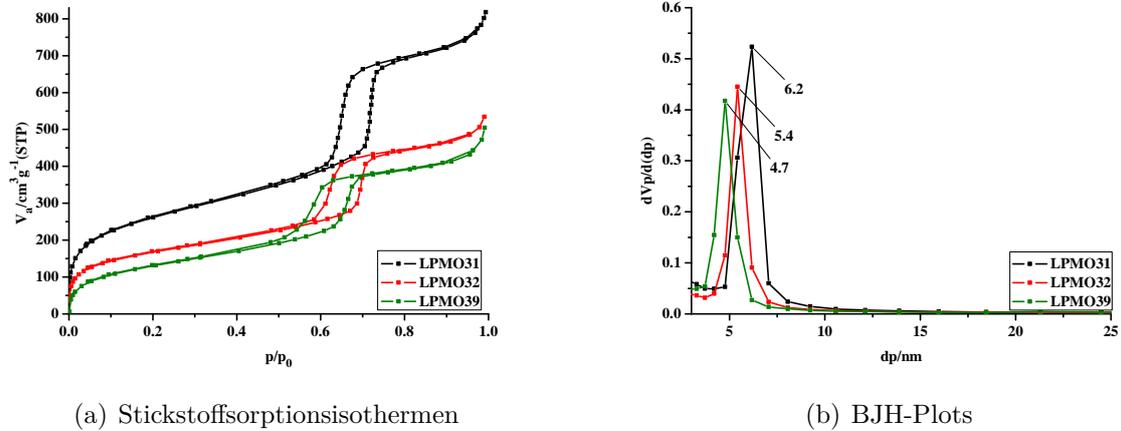


Abbildung 13.24.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO31, LPMO32 und LPMO39. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $957 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO31) nimmt über $610 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO32) auf $487 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO39) ab, das Porenvolumen verringert sich von $219.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ über $140.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $112 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porengröße wird von 6.2 nm über 5.4 nm auf 4.7 nm reduziert.

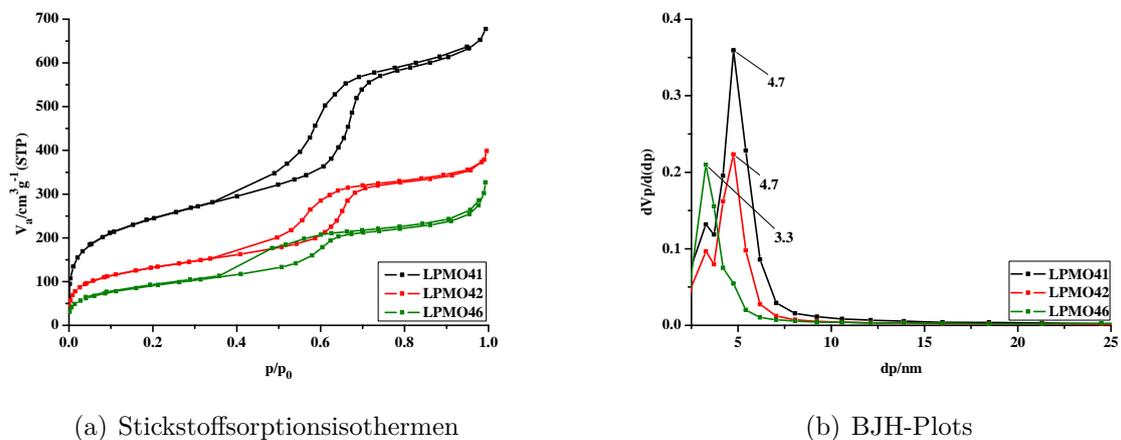


Abbildung 13.25.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO41, LPMO42 und LPMO46. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $878 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO41) nimmt über $474 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO42) auf $331 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO46) ab, das Porenvolumen verringert sich von $201.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ über $108.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $76.1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porengröße bleibt bei diesem System nach der Bromierung bei 4.7 nm , nimmt aber nach der Funktionalisierung durch CF3AZO auf 3.3 nm ab.

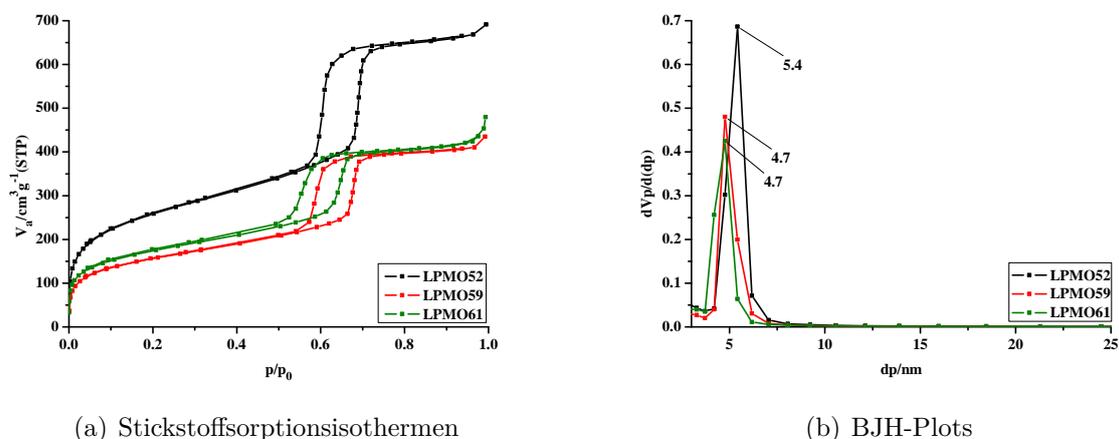


Abbildung 13.26.: Stickstoffsorptionsisothermen (a) und BJH-Plots (b) von LPMO52, LPMO59 und LPMO61. Die scheinbare spezifische Oberfläche von $932 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO52) nimmt auf $560 \text{ m}^2/\text{g}$ (LPMO59) ab, das Porenvolumen verringert sich von $214.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $128.8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porengröße wird von 5.4 nm auf 4.7 nm reduziert. Die scheinbare spezifische Oberfläche und das Porenvolumen von LPMO61 steigen im Vergleich zu LPMO59 leicht an ($S_{BET} = 622 \text{ m}^2/\text{g}$ und $V_m = 143 \text{ cm}^3/\text{g}$), dies kann durch die basischen Reaktionsbedingungen während der Synthese von LPMO60 hervorgerufen werden, da Teile des Gerüsts abgetragen werden können. Da die Intensität des höchsten Punktes im BJH-Plot jedoch unter der von LPMO59 liegt, ist dennoch von einer Funktionalisierung auszugehen.

13.2.3. FK-MAS-NMR

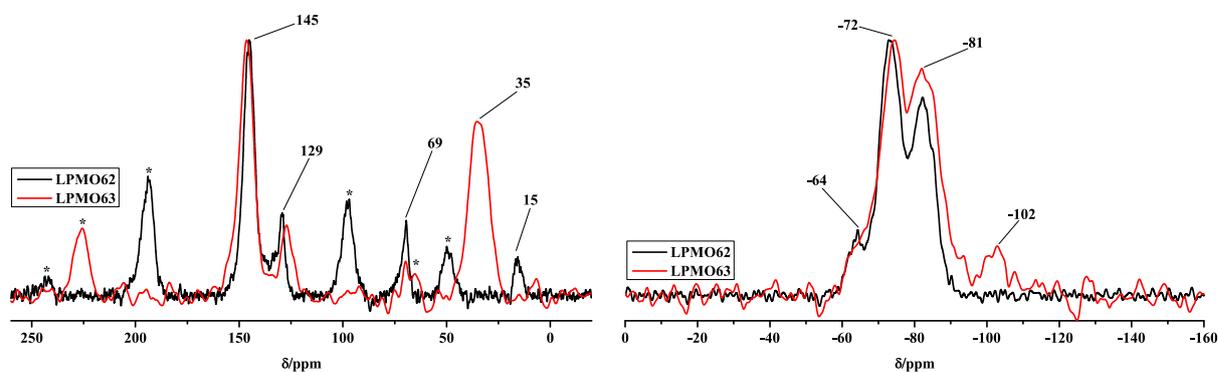
(a) ^{13}C -NMR von LPMO62 und LPMO63(b) ^{29}Si -NMR von LPMO62 und LPMO63

Abbildung 13.27.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO62 und LPMO63 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

^{13}C -NMR (6000 Hz (LPMO62), 7000 Hz (LPMO63)) $\delta = 145$ (C=C), 129 (Si-C=C), 69 (Templat), 35 (C-Br), 15 (CH_3 , Ethanol) ppm. Das Signal bei 129 ppm stammt vermutlich von einer Verunreinigung des Precursors durch das Edukt Vinyltriethoxysilan. Das CH_2 -Signal des Ethanols liegt vermutlich unter der Rotationsseitenbande bei ca. 50 ppm, da diese sehr intensiv ist.

^{29}Si -NMR (300 MHz) $\delta = -64$ (T^1), -72 (T^2), -81 (T^3), -102 (Q^x) ppm.

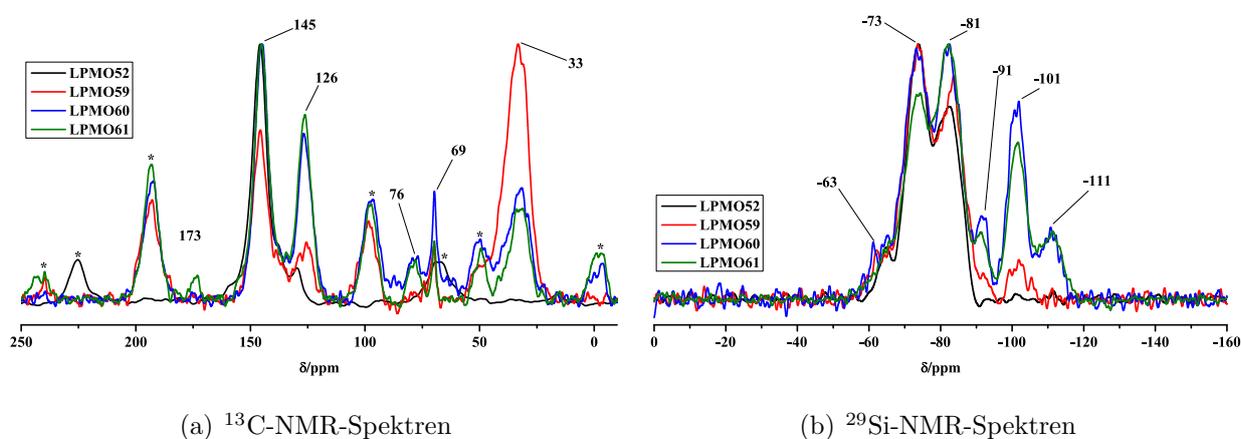


Abbildung 13.28.: FK-MAS-NMR-Spektren von LPMO52, LPMO59, LPMO60 und LPMO61 (a) ^{13}C -NMR (b) ^{29}Si -NMR. Die mit einem Stern markierten Peaks stellen Rotationsseitenbanden dar.

^{13}C -NMR (6000 Hz (LPMO59,60.61), 7000 Hz (LPMO52)) $\delta = 173$ (CH-Triazol), 145 (C=C), 126 (Si-C=C), 76 (C-N₃), 69 (Templat), 33 (C-Br) ppm.

^{29}Si -NMR (300 MHz) $\delta = -63$ (T¹), -73 (T²), -81 (T³), -91 (Q¹), -101 (Q²), -111 (Q³) ppm.

13.2.4. Pulverdiffraktometrie

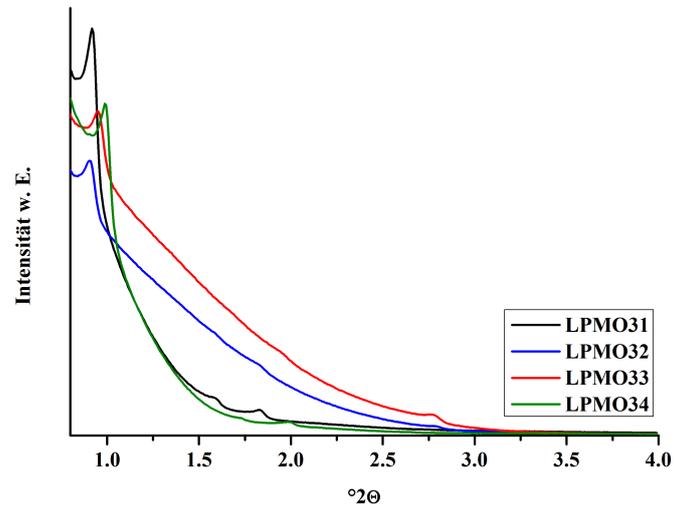


Abbildung 13.29.: Pulverdiffraktogramme von LPMO31, LPMO32, LPMO33 und LPMO34.

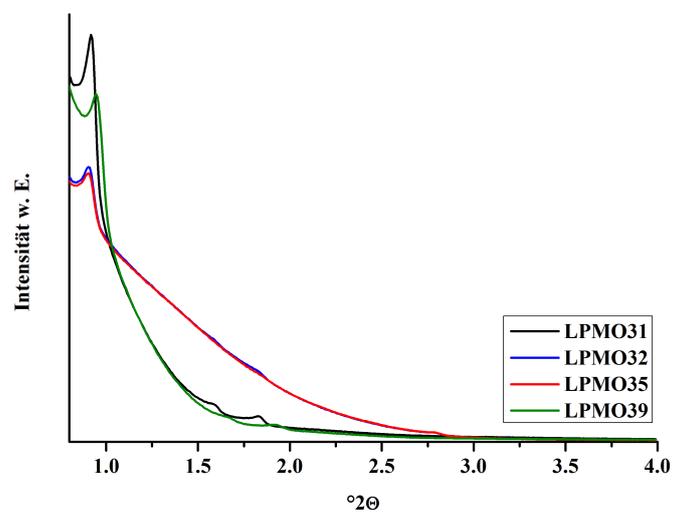


Abbildung 13.30.: Pulverdiffraktogramme von LPMO31, LPMO32, LPMO35 und LPMO39.

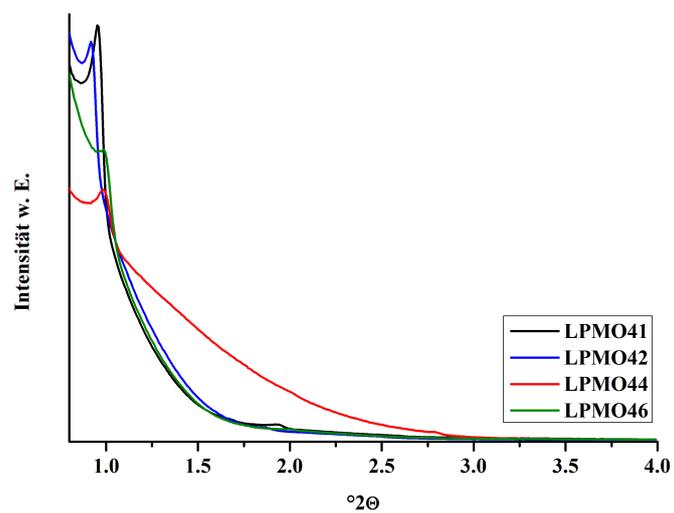


Abbildung 13.31.: Pulverdiffraktogramme von LPMO41, LPMO42, LPMO44 und LPMO46.

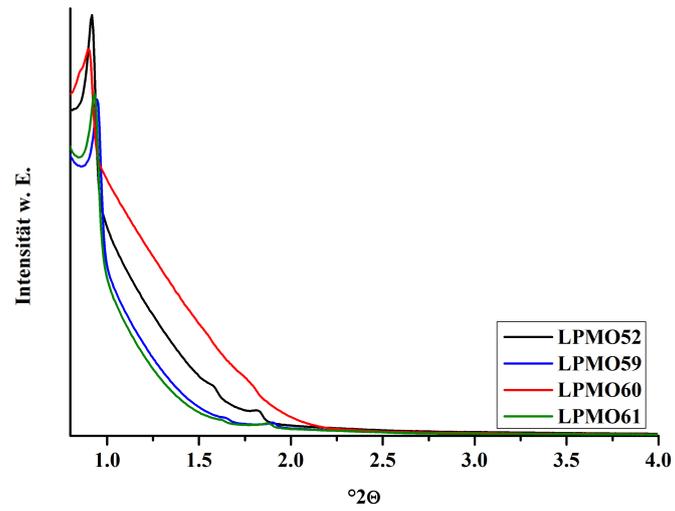
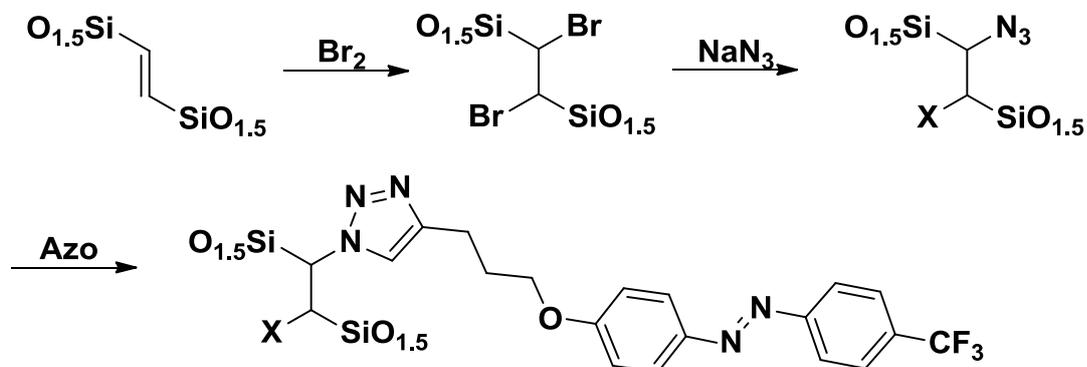


Abbildung 13.32.: Pulverdiffraktogramme von LPMO52, LPMO59, LPMO60 und LPMO61.

Supporting Informations

Lydia Gräfenstein, Sabarinathan Venkatachalam, Leo van Wüllen, and Wolfgang Bensch, Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, 640, 561–564

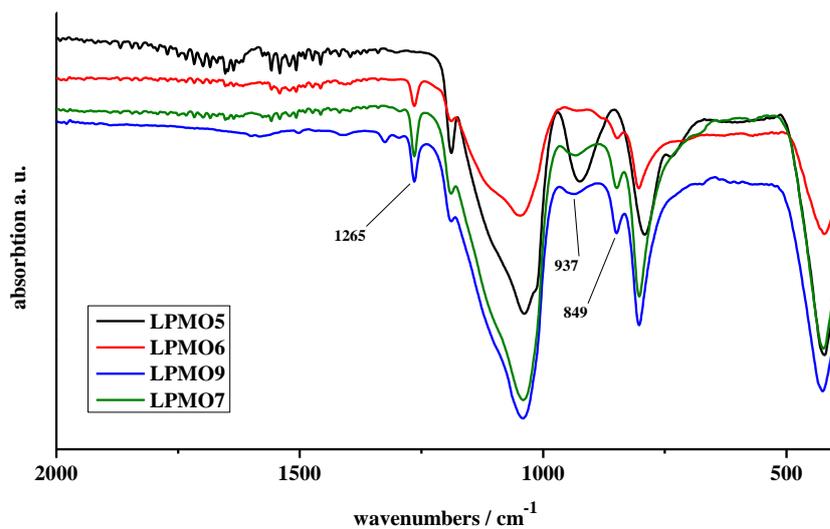
1. Synthesis



2. Elemental Analysis

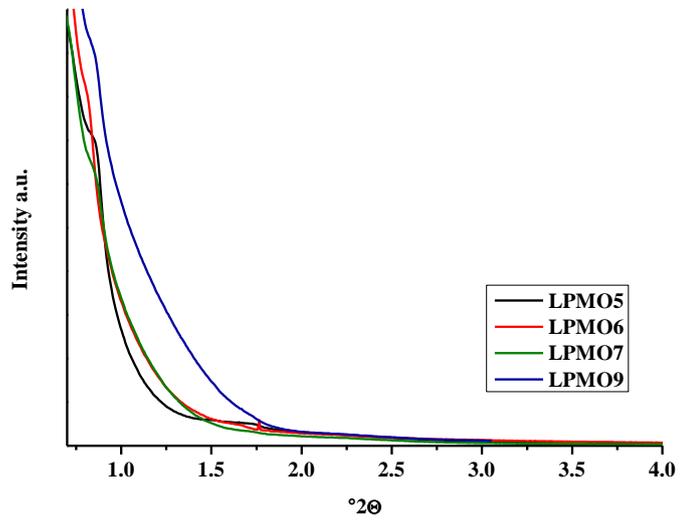
Name	N	C	H	Br	Gew.
LPMO5	0	21.21	3.721	0	1.999
LPMO6	0	15.286	2.377	19.95	2.046
LPMO7	0.463	15.324	2.678	n.g.	2.484
LPMO9	1.017	15.195	2.411	n.g.	2.212

3. Infra Red Spectroscopy



$\tilde{\nu} = 1265$ (Si-C, C not double bonded), 937 (Si-OH), 849 (Si-C, characteristic for hexagonal framework) cm^{-1} .

4. Powder Diffraction



Über Si-OH funktionalisierter PMO

14.1. Synthesen

14.1.1. Funktionalisierung mit Organotrichlorsilanen

LPMO10:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 314 mg LPMO5 vorgelegt und für 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 30 mL abs. Toluol versetzt und so lange gerührt bis die Suspension einheitlich war. Nach Zugabe von 0.40 mL (1.36 mmol, 4.3 mmol/g) 11-Bromundecyltrichlorosilan wurde die Suspension 12h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit abs. Toluol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO14:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 300 mg LPMO5 vorgelegt und für 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 15 mL abs. Toluol versetzt und so lange gerührt bis die Suspension einheitlich war. Nach Zugabe von 0.14 mL (0.9 mmol, 3 mmol/g) 3-Brompropyltrichlorosilan wurde die Suspension 12h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit abs. Toluol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO36:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 610 mg LPMO31 vorgelegt und für 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 30 mL abs. Toluol versetzt und so lange gerührt bis die Suspension einheitlich war. Nach Zugabe von 0.28 mL (1.83 mmol, 3 mmol/g) 3-Brompropyltrichlorosilan wurde die Suspension 12h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit abs. Toluol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO47:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 500 mg LPMO41 vorgelegt und für 3h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 40 mL abs. Toluol versetzt und so lange gerührt bis die Suspension einheitlich war. Nach Zugabe von 0.22 mL (1.5 mmol, 3 mmol/g) 3-Brompropyltrichlorosilan wurde die Suspension 12h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit abs. Toluol und anschließend mit Ethanol gewaschen und direkt weiterverarbeitet.

LPMO51:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 500 mg LPMO41 vorgelegt und für 2h bei 110 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 40 mL abs. Toluol versetzt und so lange gerührt bis die Suspension einheitlich war. Nach Zugabe von 0.24 mL (1.6 mmol, 3.3 mmol/g) 3-Brompropyltrichlorosilan wurde die Suspension 12h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit abs. Toluol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

14.1.2. Funktionalisierung mit NaN_3

LPMO11:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg LPMO10 vorgelegt und für 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 15 mL abs. DMF versetzt und so lange gerührt bis die Suspension homogen war. Nach Zugabe von 69 mg (1.08 mmol, 4.3 mmol/g) NaN_3 wurde die Suspension für 48h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit viel Methanol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO15:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg LPMO14 vorgelegt und für 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 15 mL über Molsieb getrockne-

tem DMF versetzt und so lange gerührt bis die Suspension homogen war. Nach Zugabe von 48 mg (0.75 mmol, 3.0 mmol/g) NaN_3 wurde die Suspension für 48h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit viel Methanol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO37:

In einem 35 mL Überdruckreaktionsrohr wurden 500 mg LPMO36 vorgelegt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 20 mL über Molsieb getrocknetem DMF und 100 mg (1.53 mmol, 3.01 mmol/g) NaN_3 versetzt, fest verschlossen und für 48h bei 70 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit viel Methanol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO50:

In einem 35 mL Überdruckreaktionsrohr wurden in einer Glove-Box 400 mg LPMO47 vorgelegt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 20 mL abs. DMF und 400 mg (6.15 mmol, 15.37 mmol/g) NaN_3 versetzt, fest verschlossen und für 48h bei 70 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit viel Methanol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

LPMO53:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 480 mg LPMO51 vorgelegt und für 2h bei 100 °C *i. Vak.* ausgeheizt. Im Anschluss wurde das Pulver mit 40 mL über Molsieb getrocknetem DMF versetzt und so lange gerührt bis die Suspension homogen war. Nach Zugabe von 300 mg (4.61 mmol, 11.4 mmol/g) NaN_3 wurde die Suspension für 60h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Pulver abgesaugt, mit viel Methanol und anschließend mit Ethanol gewaschen.

14.1.3. Klick-Reaktion

LPMO12:

200 mg LPMO11 wurden in einer Lösung aus 200 mg (0.6 mmol, 3 mmol/g) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazen in 20 mL Ethanol suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 16.05 mg (0.07 mmol, 10.0 mol/%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 11.89 mg (0.06 mmol, 20 mol/%) Natriumascorbat in 1 mL dest. Wasser hinzugegeben. Die Suspension wurde 48h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abgesaugt, mit Ethylacetat, dest. Wasser und Ethanol gewaschen.

LPMO17:

200 mg LPMO17 wurden in einer Lösung aus 200 mg (0.6 mmol, 3 mmol/g) 4-((4-(Prop-2-in-1-yl)phenyl)diazenyl)benzoesäure in 25 mL Ethanol suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 16.05 mg (0.06 mmol, 10.0 mol/%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 11.89 mg (0.06 mmol, 20 mol/%) Natriumascorbat in 3 mL dest. Wasser hinzugegeben. Die Suspension wurde 48h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abgesaugt, mit Ethylacetat, dest. Wasser und Ethanol gewaschen.

LPMO54:

364 mg LPMO53 wurden in einer Lösung aus 363 mg (1.09 mmol, 3 mmol/g) 1-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)diazin in 40 mL Ethanol suspendiert. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 29.4 mg (0.12 mmol, 10.0 mol/%) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 43.6 mg (0.22 mmol, 20 mol/%) Natriumascorbat in 3 mL dest. Wasser hinzu gegeben. Die Suspension wurde 48h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abgesaugt, mit Ethylacetat, dest. Wasser und Ethanol gewaschen.

14.2. Analytik

14.2.1. IR-Spektren

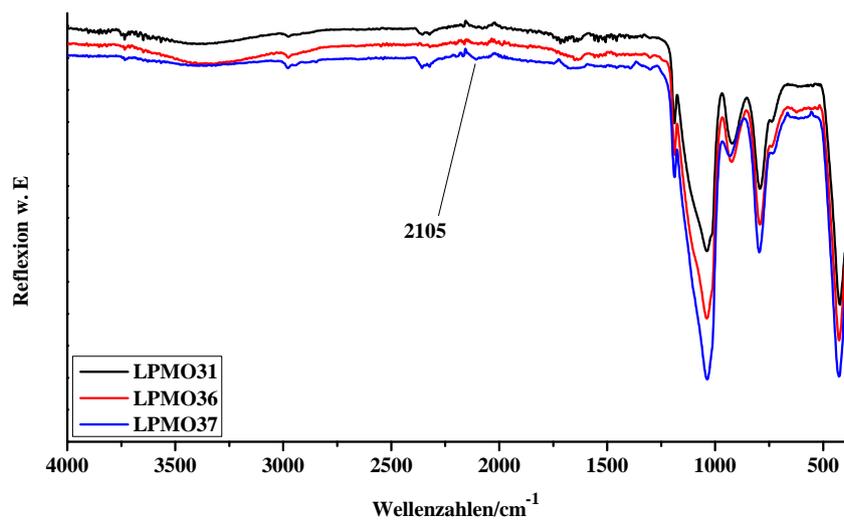


Abbildung 14.1.: IR-Spektren von LPMO31, LPMO36, und LPMO37. Die Bande bei 2106 cm⁻¹ kann einer N₃-Valenz zugeordnet werden.

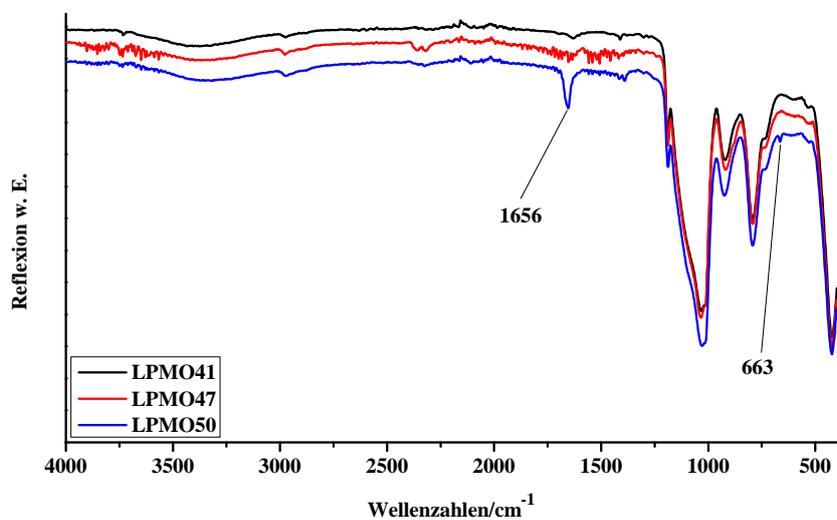


Abbildung 14.2.: IR-Spektren von LPMO41, LPMO47, und LPMO50. Die Bande bei 1656 cm⁻¹ kann einer C=C-Valenz oder H₂O zugeordnet werden, die bei 663 cm⁻¹ einem freien Metallazid.

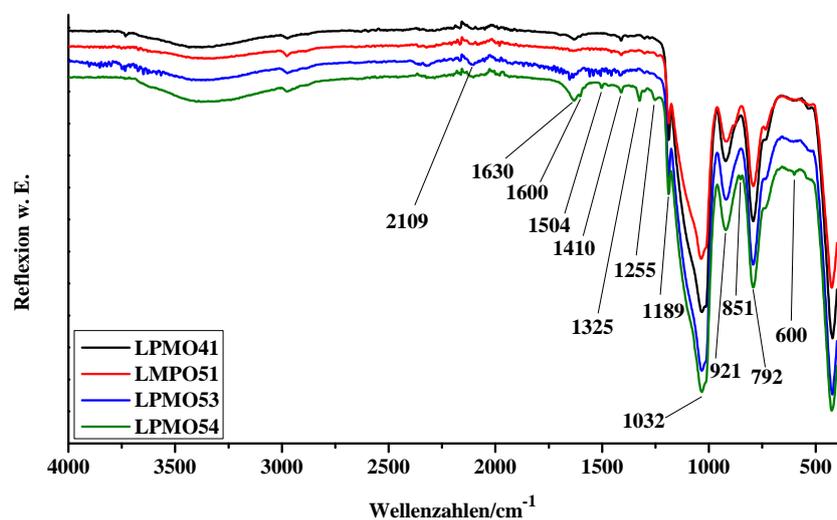


Abbildung 14.3.: IR-Spekren von LPMO41, LPMO51, LPMO53 und LPMO54.

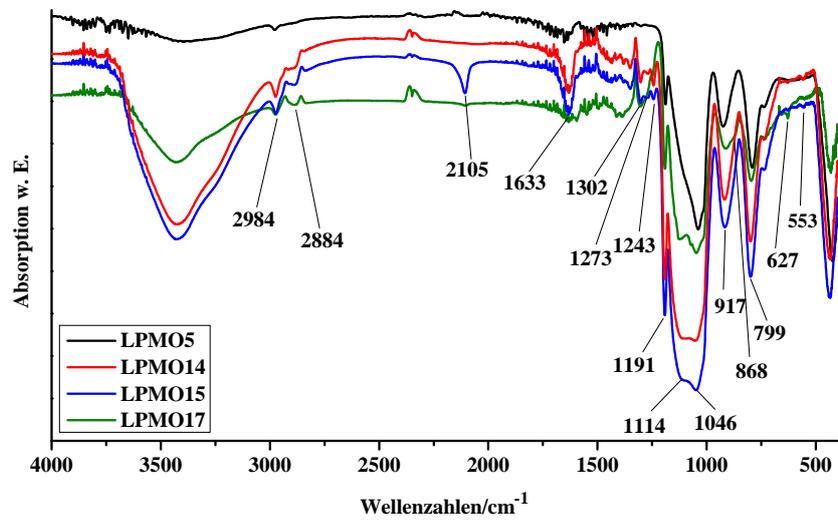


Abbildung 14.4.: IR-Spektren von LPMO5, LPMO14, LPMO15 und LPMO17.

14.2.2. Pulverdiffraktometrie

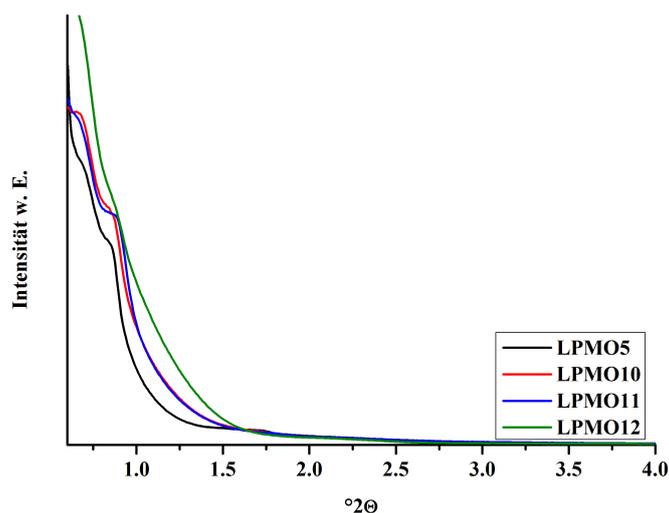


Abbildung 14.5.: Pulverdiffraktogramme von LPMO5, LPMO10, LPMO11 und LPMO12. Bei LPMO5, LPMO10 und LPMO11 sind zwei Reflexe bei ca. 0.5 und 0.9 $^{\circ}2\theta$ sichtbar, somit scheinen die Poren schon eine gewisse Ordnung aufzuweisen. Diese beiden Reflexe deuten darauf hin, dass zwei verschiedene Porenwanddicken in dem System vorherrschen. Bei LPMO10 und LPMO11 sind diese Reflexe ausgeprägter, da die Proben nach der Funktionalisierung besser zu präparieren waren und daher auch ein qualitativ besseres Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden konnte. Bei LPMO12 sind die Reflexe beinahe nicht mehr zu erkennen, da die Poren (vgl. Abbildung 8.19) nach der Synthese nahezu voll besetzt waren.

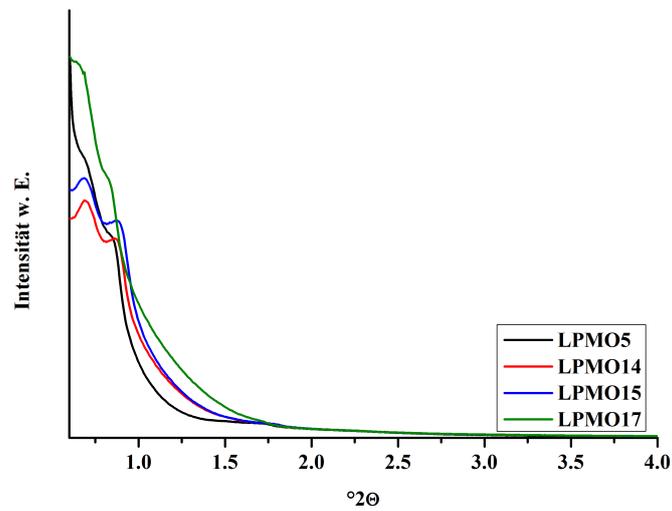


Abbildung 14.6.: Pulverdiffraktogramme von LPMO5, LPMO14, LPMO15 und LPMO17. Für alle Proben sind zwei Reflexe bei ca. 0.5 und 0.9 °2 θ sichtbar. Dies deutet wie bereits erwähnt (siehe Abbildung 14.5) auf eine gewisse Ordnung der Poren hin. Nach dem letzten Funktionalisierungsschritt nimmt die Intensität dieser Reflexe merklich ab, was auf eine erfolgreiche Synthese hindeutet. Auch in dieser Versuchsreihe waren die Proben nach der Funktionalisierung besser präparierbar.

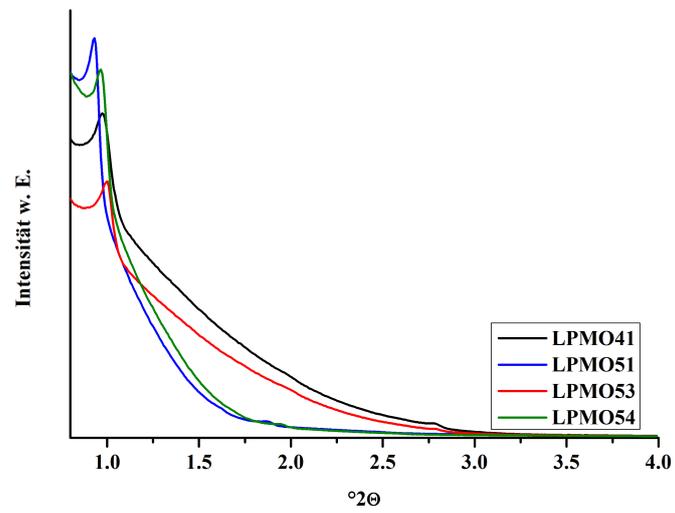


Abbildung 14.7.: Pulverdiffraktogramme von LPMO41, LPMO51, LPMO53 und LPMO54.

Literaturverzeichnis

- [1] B.-B. Dong, B.-B. Zhang, H.-Y. Wu, S.-D. Li, K. Zhang, X.-C. Zheng, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *176*, 186–193.
- [2] C. Li, H. Zhang, D. Jiang, Q. Yang, *Chem. Commun.* **2007**, 547–558.
- [3] C. Panda, B. B. Dhar, B. Malvi, Y. Bhattacharjee, S. S. Gupta, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2216–2218.
- [4] C. Pereira, K. Biernacki, S. L. Rebelo, A. L. Magalhães, A. P. C. J. Pires, C. Freire, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2009**, *312*, 53–64.
- [5] E. M. Usai, M. F. Sini, D. Meloni, V. Solinas, A. Salis, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *179*, 54–62.
- [6] J.-H. Park, S.-K. Kim, H. S. Kim, Y. J. Cho, J. Park, K. E. Lee, C. W. Yoon, S. W. Nam, S. O. Kang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10832–10834.
- [7] R. Palkovits, C.-M. Yang, S. Olejnik, F. Schüth, *J. Catal.* **2006**, *243*, 93–98.
- [8] M. Boutros, M. E. Gálvez, T. Onfroy, P. Da Costa, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *183*, 1–8.
- [9] R. A. Garcia, V. Morales, T. Garces, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2607–2615.
- [10] Y. Peng, J. Wang, J. Long, G. Liu, *Cat. Com.* **2011**, *15*, 10–14.

- [11] Y.-J. Han, J. T. Watson, G. D. Stucky, A. Butler, *J. Mol. Cat. B: Enzym.* **2002**, *17*, 1–8.
- [12] A. M. B. Furtado, D. Barpaga, L. A. Mitchell, Y. Wang, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, M. D. LeVan, *Langmuir* **2012**, *28*, 17450–17456.
- [13] C. M. Bambrough, R. C. T. Slade, R. T. Williams, S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *201*, 220–222.
- [14] M. Manzano, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5593–5604.
- [15] T. X. Bui, H. Choi, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 602–608.
- [16] Y. Jing, L. Wei, Y. Wang, Y. Yu, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *183*, 124–133.
- [17] Z. Wu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3332–3338.
- [18] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [19] J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales, R. H. López, G. Zgrablich, *Colloid. Surface. A* **2004**, *241*, 35–45.
- [20] A.-H. Lu, W.-C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth, *Carbon* **2004**, *42*, 2939–2948.
- [21] F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3730–3750.
- [22] M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308–311.
- [23] B. G. Trewyn, C. M. Whitman, V. S.-Y. Lin, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2139–2143.
- [24] B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 500–503.
- [25] C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein, *Chem. Mater.* **2013**, *26*, 435–451.
- [26] D. Tarn, C. E. Ashley, M. Xue, E. C. Carnes, J. I. Zink, C. J. Brinker, *Accounts. Chem. Res.* **2013**, *46*, 792–801.
- [27] F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada, M. Vallet-Regí, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8116–8117.

- [28] K. Cheng, C. C. Landry, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9674–9685.
- [29] M. Oroval, E. Climent, C. Coll, R. Eritja, A. Avino, M. D. Marcos, F. Sancenon, R. Martinez-Manez, P. Amoros, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5480–5482.
- [30] P. Zhang, F. Cheng, R. Zhou, J. Cao, J. Li, C. Burda, Q. Min, J.-J. Zhu, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2403–2407.
- [31] S. B. Lee, H. L. Kim, H.-J. Jeong, S. T. Lim, M.-H. Sohn, D. W. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10743–10746.
- [32] X. Yang, Z. Li, M. Li, J. Ren, X. Qu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15378–15383.
- [33] H. Zheng, C. Gao, B. Peng, M. Shu, S. Che, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7230–7237.
- [34] S. Angelos, Y.-W. Yang, K. Patel, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2254–2258.
- [35] S. Angelos, Y.-W. Yang, N. M. Khashab, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11344–11346.
- [36] T. D. Nguyen, K. C. F. Leung, M. Liong, C. D. Pentecost, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3363–3366.
- [37] R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8612–8613.
- [38] H. Zheng, L. Xing, Y. Cao, S. Che, *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1933–1944.
- [39] J. Wang, H. Liu, F. Leng, L. Zheng, J. Yang, W. Wang, C. Z. Huang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *186*, 187–193.
- [40] M. Xue, D. Cao, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7569–7574.
- [41] L. Minati, V. Antonini, M. Dalla Serra, G. Speranza, F. Enrichi, P. Riello, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *180*, 86–91.
- [42] N. . Knežević, B. G. Trewyn, V. S. Y. Lin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3338–3342.
- [43] C. Park, K. Oh, S. C. Lee, C. Kim, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1477–1479.

- [44] Q. He, Y. Gao, L. Zhang, W. Bu, H. Chen, Y. Li, J. Shi, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15190–15192.
- [45] F. Rios, S. N. Smirnov, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3601–3605.
- [46] S. R. Choi, D.-J. Jang, S. Kim, S. An, J. Lee, E. Oh, J. Kim, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 616–619.
- [47] Y. Zhu, J. Shi, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *103*, 243–249.
- [48] C. de la Torre, A. Agostini, L. Mondragon, M. Orzaez, F. Sancenon, R. Martinez-Manez, M. D. Marcos, P. Amoros, E. Perez-Paya, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3184–3186.
- [49] G. Martelli, H. R. Zope, M. Brovia Capell, A. Kros, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9932–9934.
- [50] J. Liu, C. Detrembleur, M.-C. De Pauw-Gillet, S. Mornet, L. V. Elst, S. Laurent, C. Jerome, E. Duguet, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 59–70.
- [51] Q. Fu, G. V. R. Rao, L. K. Ista, Y. Wu, B. P. Andrzejewski, L. A. Sklar, T. L. Ward, G. P. López, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1262–1266.
- [52] T. D. Nguyen, H.-R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Proc. Natl. Acad. of Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10029–10034.
- [53] D. R. Radu, C.-Y. Lai, K. Jeftinija, E. W. Rowe, S. Jeftinija, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13216–13217.
- [54] M. Fujiwara, S. Terashima, Y. Endo, K. Shiokawa, H. Ohue, *Chem. Commun.* **2006**, 4635–4637.
- [55] R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3370–3371.
- [56] L. Chen, Z. Zheng, J. Wang, X. Wang, *Micropor. Mesopo. Mat.* **2014**, *185*, 7–15.
- [57] C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4451–4459.

- [58] T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C. F. Leung, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 626–634.
- [59] P. Nadrah, F. Porta, O. Planinsek, A. Kros, M. Gaberscek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10740–10748.
- [60] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3385–3394.
- [61] E. Aznar, R. Casasús, B. García-Acosta, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2228–2231.
- [62] C. Park, K. Lee, C. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1275–1278.
- [63] J. L. Vivero-Escoto, I. I. Slowing, C.-W. Wu, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3462–3463.
- [64] T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C. F. Leung, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Adv. Funct. Mat.* **2007**, *17*, 2101–2110.
- [65] S. Angloher, J. Kecht, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3103–3108.
- [66] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [67] H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *121*, 79–83.
- [68] J. Gao, X. Zhang, S. Xu, J. Liu, F. Tan, X. Li, Z. Qu, Y. Zhang, X. Quan, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 908–914.
- [69] J. Gao, X. Zhang, S. Xu, F. Tan, X. Li, Y. Zhang, Z. Qu, X. Quan, J. Liu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1957–1963.
- [70] D. I. Fried, A. Schlossbauer, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *147*, 5–9.
- [71] M. D. Slater, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 21–28.
- [72] L. Gräfenstein, S. Venkatachalam, L. van Wüllen, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 561–564.

- [73] N. Moitra, T. Kamei, K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Takeda, T. Shimada, *Langmuir* **2013**, *29*, 12243–12253.
- [74] N. Vilà, J. Ghanbaja, E. Aubert, A. Walcarius, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2989–2994.
- [75] M. Kar, N. Tiwari, M. Tiwari, M. Lahiri, S. S. Gupta, *Part. Part. Syst. Character.* **2013**, *30*, 166–179.
- [76] R. Turgis, G. Arrachart, C. Delchet, C. Rey, Y. Barré, S. Pellet-Rostaing, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4447–4453.
- [77] C. J. Barrett, J.-i. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1249–1261.
- [78] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa, *Science* **2000**, *288*, 1624–1626.
- [79] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2595–2598.
- [80] C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 868–878.
- [81] H. Sakai, Y. Orihara, H. Kodashima, A. Matsumura, T. Ohkubo, K. Tsuchiya, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13454–13455.
- [82] V. Borisenko, D. C. Burns, Z. Zhang, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6364–6370.
- [83] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem.* **2000**, *1*, 167.
- [84] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, J.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1773–1776.
- [85] E. Johansson, E. Choi, S. Angelos, M. Liang, J. Zink, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *46*, 313–322.
- [86] J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small* **2008**, *4*, 421–426.
- [87] Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 551–554.
- [88] S. Angelos, E. Johansson, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2261–2271.
- [89] S. Angelos, M. Liang, E. Choi, J. I. Zink, *Chem. Eng. J.* **2008**, *137*, 4–13.

- [90] A. Bernardos, L. Mondragón, I. Javakhishvili, N. Mas, C. de la Torre, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. M. Barat, S. Hvilsted, M. Orzaez, P.-P. Enríque, P. Amorós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13068–13078.
- [91] E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Reye, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 803–809.
- [92] N. Liu, C. J. Brinker in *Photoresponsive Hybrid Silica Materials Containing Azobenzene Ligands*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, Chapter 13, pp. 457–507.
- [93] G. Sanchez, D. Curiel, I. Ratera, A. Tarraga, J. Veciana, P. Molina, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6318–6326.
- [94] H. Qiu, M. Zhang, T. Gu, M. Takafuji, H. Ihara, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 18004–18010.
- [95] J. Liu, W. Bu, L. Pan, J. Shi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4471–4475.
- [96] J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 595–603.
- [97] E. Kim, S. Seo, M. L. Seo, J. H. Jung, *Analyst* **2010**, *135*, 149–156.
- [98] Y. A. Lau, B. L. Henderson, J. Lu, D. P. Ferris, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3482–3489.
- [99] K. Maeda, T. Nishiyama, T. Yamazaki, T. Suzuki, T. Seki, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 736–737.
- [100] X. Jiang, N. Liu, R. A. Assink, Y. Jiang, C. J. Brinker, *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 1–6.
- [101] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* **2007**, *23*, 11417–11420.
- [102] J. Wei, Y. Liu, J. Chen, Y. Li, Q. Yue, G. Pan, Y. Yu, Y. Deng, D. Zhao, *Adv. Mater.* **2013**, *26*, 1782–1787.
- [103] K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K. P. Schröder, J. Caro, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2002**, *54*, 15–26.
- [104] Y. Wen, L. Xu, W. Wang, D. Wang, H. Du, X. Zhang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4473–4476.

- [105] X. Mei, S. Yang, D. Chen, N. Li, H. Li, Q. Xu, J. Ge, J. Lu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10010–10012.
- [106] X. Wang, J. Wang, J. Di, J. Yu, L. Jiang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, 168, 121–125.
- [107] Y. Wang, B. Li, L. Zhang, H. Song, L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 5, 11–15.
- [108] Q. Yuan, Y. Zhang, T. Chen, D. Lu, Z. Zhao, X. Zhang, Z. Li, C.-H. Yan, W. Tan, *ACS Nano* **2012**, 6, 6337–6344.
- [109] B. Platschek, N. Petkov, T. Bein, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1152–1156.
- [110] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2491 – 2510.
- [111] W. Dolan, A. Moini, M. W. Kraus, *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2014**, US 20140158557 A1 20140612, 13pp.
- [112] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 856–867.
- [113] V. Van Speybroeck, K. De Wispelaere, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, M. Waroquier, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, DOI: 10.1039/C4CS00146J.
- [114] A. D. Burrows, M. Jurcic, L. L. Keenan, R. A. Lane, M. F. Mahon, M. R. Warren, H. Nowell, M. Paradowski, J. Spencer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11260–11262.
- [115] G. Gonzalez, A. Sagarzazu, T. Zoltan, *J. Drug Deliv.* **2013**, 2013, 8pp.
- [116] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 577.
- [117] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [118] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 297, 548–552.
- [119] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17 – 26.
- [120] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27 – 34.

- [121] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *91*, 1017.
- [122] 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, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [123] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368.
- [124] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350–353.
- [125] S. Huh, J. W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4247–4256.
- [126] C.-m. Yang, B. Zibrowius, F. Schuth, *Chem. Commun.* **2003**, 1772–1773.
- [127] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871.
- [128] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.
- [129] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308.
- [130] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539–2540.
- [131] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1878.
- [132] M. Burleigh, S. Jayasundera, C. Thomas, M. Spector, M. Markowitz, B. Gaber, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 728–733.
- [133] K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 950.
- [134] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1209.
- [135] K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Science* **2003**, *302*, 266.
- [136] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1910–1913.

- [137] A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12194.
- [138] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674.
- [139] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. S. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857–3863.
- [140] W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1756–1762.
- [141] L. Zhang, Q. Yang, W.-H. Zhang, Y. Li, J. Yang, D. Jiang, G. Zhu, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2562–2568.
- [142] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660–5661.
- [143] S. Hamoudi, Y. S. Yang, I. L. Moudrakovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9118–9123.
- [144] O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032–2033.
- [145] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411–4412.
- [146] W. Guo, J.-Y. Park, M.-O. Oh, H.-W. Jeong, W.-J. Cho, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2295–2298.
- [147] X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P. A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4684–4689.
- [148] X. Bao, X. Zhao, X. Li, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *237*, 380 – 386.
- [149] H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Roziere, R. Dutartre, *Chem. Commun.* **2001**, 2568–2569.
- [150] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9712–9716.
- [151] E.-B. Cho, K. Char, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 270–275.
- [152] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12628–12634.

- [153] L. Zhao, G. Zhu, D. Zhang, Y. Di, Y. Chen, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 764–768.
- [154] W. Guo, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Commun.* **2003**, 2692–2693.
- [155] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304–307.
- [156] A. C. Gomes, M. J. Ferreira, S. M. Bruno, N. Bion, P. Ferreira, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I. S. Goncalves, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14612–14620.
- [157] K. Nakai, Y. Oumi, H. Horie, T. Sano, H. Yoshitake, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *100*, 328–339.
- [158] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [159] H. Rau, E. Lueddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616–1620.
- [160] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3234–3243.
- [161] T. Ikegami, N. Kurita, H. Sekino, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4555–4562.
- [162] H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248–258.
- [163] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [164] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [165] T. Seki, T. Tamaki, *Chem. Lett.* **1993**, 1739–1742.
- [166] T. Seki, H. Sekizawa, R. Fukuda, T. Tamaki, M. Yokoi, K. Ichimura, *Polym. J.* **1996**, *28*, 613–618.
- [167] T. Seki, H. Sekizawa, S.-y. Morino, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5313–5321.
- [168] H. Menzel, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3747–3757.
- [169] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, D. Prescher, *Langmuir* **1998**, *14*, 4955–4957.
- [170] C. Radüge, G. Papastavrou, D. Kurth, H. Motschmann, *Eur. Phys. J. E* **2003**, *10*, 103–114.

- [171] H. Ge, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 575–578.
- [172] W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1300–1303.
- [173] T. Uekusa, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecules* **2008**, *42*, 312–318.
- [174] H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14458–14459.
- [175] J. Peng, P. Yu, S. Zeng, X. Liu, J. Chen, W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5926–5931.
- [176] H. S. Lim, W. H. Lee, S. G. Lee, D. Lee, S. Jeon, K. Cho, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4336–4338.
- [177] G. B. Demirel, N. Dilsiz, M. Cakmak, T. Caykara, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3189–3196.
- [178] K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *41*, 99–106.
- [179] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217–4222.
- [180] J. W. Brown, B. L. Henderson, M. D. Kiesz, A. C. Whalley, W. Morris, S. Grunder, H. Deng, H. Furukawa, J. I. Zink, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2858–2864.
- [181] L. Heinke, M. Cakici, M. Dommaschk, S. Grosjean, R. Herges, S. Bräse, C. Wöll, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1463–1467.
- [182] L. Graefenstein, M. Ried, I. Köhl, R. Herges, W. Bensch, *Micropor. Mesopo. Mat.* **2014**, submitted.
- [183] C. Vercaemst, M. Ide, B. Allaert, N. Ledoux, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2007**, 2261–2263.
- [184] M. D. Holz, PhD thesis, CAU Kiel, **2014**.

- [185] S. Naumov, A. Khokhlov, R. Valiullin, J. Kärger, P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 060601.
- [186] R. Brendel, *Solar Energy* **2004**, *77*, 969 – 982.
- [187] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [188] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [189] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [190] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega, M. Simon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1196–1200.
- [191] A. Grosman, C. Ortega, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5210 – 5215.
- [192] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3963–3966.
- [193] S. Prakash, T. M. Long, J. C. Selby, J. S. Moore, M. A. Shannon, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 1661–1667.
- [194] M. Khashan, A. Nassif, *Optics. Commun.* **2001**, *188*, 129 – 139.
- [195] J. H. Kim, S. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 441–446.
- [196] D. Stoltenberg, A. Seidel-Morgenstern, D. Enke, *Chem-Ing-Tech* **2010**, *82*, 829–835.
- [197] F. Janowski, D. Enke in *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, Chapter 4.6. Porous Glasses, pp. 1432–1542.
- [198] T. R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8697–1709.
- [199] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2362–2368.
- [200] A. Grosman, C. Ortega, *Langmuir* **2005**, *21*, 10515–10521.
- [201] Y. Xia, R. Mokaya, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *86*, 231–242.
- [202] X. Pei, A. Fernandes, B. Mathy, X. Laloyaux, B. Nysten, O. Riant, A. M. Jonas, *Langmuir* **2011**, *27*, 9403–9412.
- [203] R. Weiss, F. G. Pühlhofer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 547–553.

Eidstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig – abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Betreuer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Teile der Arbeit wurden in den genannten Journalen als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht oder wurden zur Veröffentlichung eingereicht. Ich erkläre hiermit, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgesellschaft entstanden ist.

Kiel, Februar 2015

(Lydia Gräfenstein)

Curriculum Vitae

Persönliche Details

Name	Lydia Gräfenstein
Geburtstag	30.04.1985
Geburtsort	Taldy-Kurgan, Kasachstan
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Ausbildung

Seit 05/2010	Promotion, Institut für Anorganische Chemie, Kiel „Synthese und Funktionalisierung mesoporöser Materialien mit photoschaltbaren Azobenzolderivaten“
09/2009 - 4/2010	Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie, Kiel „Postsynthetische Modifizierung von mesoporösem SBA-15 durch Spincrossover Komplexe“
10/2004 - 06/2009	Studium der Chemie, Christian-Albrechts Universität zu Kiel
08/2001 - 06/2004	Abitur, Berufsbildungszentrum, Heide
08/1995 - 06/2001	Mittlere Reife, Boje Realschule, Brunsbüttel