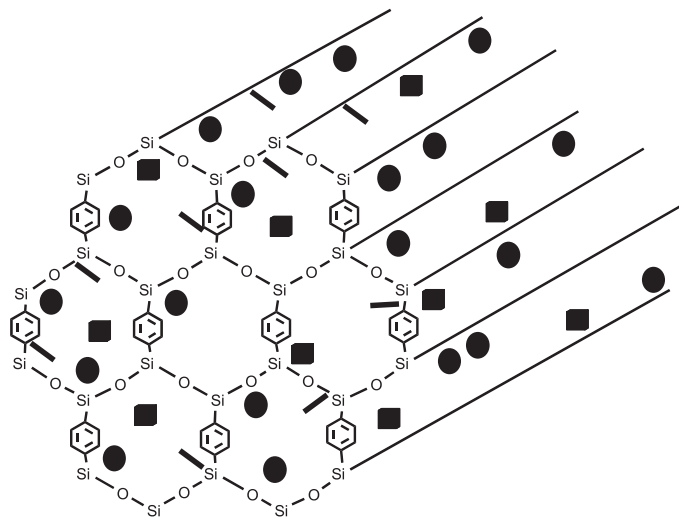


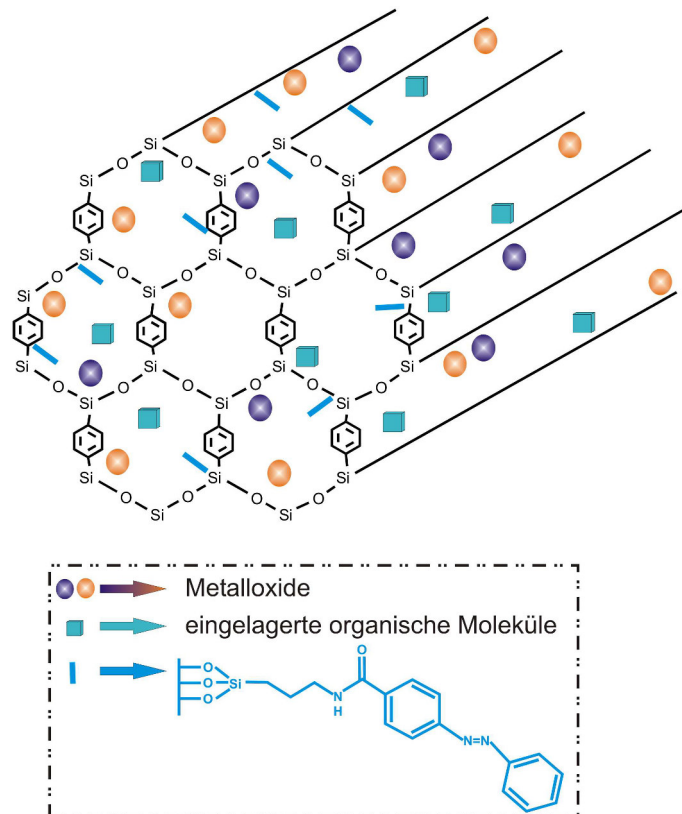
Poröse Silica-basierte anorganisch-organische Netzwerke



Synthese, Charakterisierung und
Anwendung neuer funktioneller Materialien

Jana Timm

Poröse Silica-basierte anorganisch-organische Netzwerke



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von Jana Timm

Kiel 2016

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Bensch

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. N. Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 05.02.2016

Zum Druck genehmigt: 09.02.2016

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

♡ *meinen Engsten* ♡

Danksagungen

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. Bensch für die interessante Aufgabestellung, das Fördern und Weiterentwickeln meiner Fähigkeiten danken.

Herrn Prof. Dr. N. Stock danke ich für das Erstellen des Zweitgutachtens.

Für die zahlreichen Messungen bedanke ich mich recht herzlich bei Prof. Dr. L. van Wüllen, Prof. Dr. J. Senker (Festkörper-NMR-Messungen), dem technischen Personal der Uni Kiel (IR-, Raman-, UV/Vis-Spektroskopie und CHNS-Analytik), Prof. Dr. M. Behrens und Dr. R. Marschall (katalytische Tests).

Ein großes Dankeschön gilt auch dem gesamten Arbeitskreis. Besonderer Dank gilt hierbei Lydia, Micha und Änna für einfach alles ♥☺; außerdem John 🦉 und im Besonderen Nicole für den permanenten Rückhalt 📧. Ich danke Nele für unter anderem eine gute Zusammenarbeit an den Sorptionsgeräten und Birk für die GC-Messungen. Meinen F-Praktikanten Hanna und Helge sowie meinem Bachelor Dennis und den Laborantinnen Jacqueline und Cecile.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen vielen Wegbereitern in Kiel für eine tolle Zeit mit vielen phantastischen und spaßigen Erlebnissen bedanken vor allem bei Janina für die permanente Unterstützung in den letzten 10 Jahren 🦉, Sushi für unter anderem die unzählbaren Liter Kaffee ☕, Janna 🦉, Kaddy & Christoph, Corinna, Cathy, den Zwillis, Wiebke, Rike und Brina. **Der allergrößte Dank gilt natürlich meiner Familie.**

Ohne euch alle wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

♥ Vielen, vielen Dank! ♥

Abstract

In dieser Dissertation konnte eine zweistufige Funktionalisierung von mesoporösen Silicamaterialien (im Besonderen SBA-15 und benzylverbrückten periodisch mesoporösen Organosilicas) mit einer photoschaltbaren Azobenzoleinheit etabliert werden.

Der entscheidende Vorteil dieser zweistufigen Synthese ist die variable und exakt einstellbare Schaltdichte. Unter der Schaltdichte wird hierbei der Abstand zwischen zwei benachbarten, photoschaltbaren Einheiten verstanden. Die unterschiedlichen Schaltdichten wirken sich stark auf die Eigenschaften der azobenzolfunktionalisierten Silica-Materialien aus. So zeigt das Material mit dem in *cis* geschalteten Azobenzolschalter wesentlich stärkere attraktive Wechselwirkungen mit polaren Molekülen (Farbstoff oder Lösungsmittel) als das Material, das das *trans*-Isomer enthält. Bei den Materialien kann auch beobachtet werden, dass sich die unterschiedlichen Schaltdichten auf die Gleichgewichtseinstellung zwischen freigesetztem und eingelagertem Farbstoff auswirken. In der Veröffentlichung, die in der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie erschienen ist (DOI:10.1002/zaac.201300477), werden die Effekte ausführlich diskutiert.

Die Synthese kann auch auf Periodisch Mesoporöse Organosilicas (PMOs) erweitert werden und die Ergebnisse belegen, dass ein aromatisch verbrücktes anorganisch-organisches Hybridmaterial nachträglich funktionalisiert werden kann. In dem eingereichten Manuskript (Micropor. Mesopor. Mater.) wird über den reversiblen Schaltvorgang des Hybridmaterials berichtet. Die lange Halbwertszeit des *cis* Isomers von 87 Stunden und das reversible photoinduzierte Schaltverhalten deuten auf eine viel versprechende Anwendbarkeit im Bereich der gezielten Wirkstofffreigabe oder auch der Separation unterschiedlich polarer Moleküle hin. Das funktionalisierte Material weist weiterhin eine hohe Schaltdichte (ungefähr 4 nm² zwischen den Azobenzolmolekülen) auf.

Weiterhin wurde die Bildung von PMO-Materialien im wässrigen Reaktionsmedium mit Hilfe einer *in-situ*-ATR-IR-Apparatur untersucht. Die Ergebnisse geben erstmals Einblicke in stufenweise Bildung solcher amorpher Hybridmaterialien. Außerdem konnten die empirisch gefundenen Syntheseparameter als fast optimal bestätigt werden bzw. kann durch kleine Veränderungen die Reaktion optimiert werden.

Ein anderer Bereich dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Design potenter Photokatalysatoren. Es wurden poröse Silica-Materialien synthetisiert, die zum einen in der Porenwand verankerte Metallspezies und zum anderen Metallspezies auf der inneren und äußeren Oberfläche aufweisen. Es konnten erfolgreich Titan-, Chrom-, Kupfer-, Europium-, Cer-, Tantal- und Lanthanhaltige Netzwerke hergestellt werden, die auf ihre katalytische Aktivität in der Oxidation organischer Substanzen aber auch in der photokatalytischen Wasserspaltung getestet wurden.

Abstract

In this thesis a two step functionalization of mesoporous silica materials (in particular: SBA-15 and phenylene bridged periodic mesoporous organosilica) with a photo switchable azobenzene unit could be established.

The main advantage of this process is the control of the density of the azobenzene switches on the pore wall surface. The density of azobenzene switches is defined as the distance between two neighboured switching units. The different densities of functionalization greatly influence the characteristics of the functionalized Silicamaterial. In the manuscript published in *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* (DOI:10.1002/zaac.201300477), we demonstrated that the switching process influences the characteristics of the material, i.e. the *cis* isomer interacts in a more attractive manner with polar molecules (solvent or dye molecules) than the *trans*-isomer. Furthermore, the switch density influences the diffusion of the dyes and solvent molecules. In addition, the release of the embedded molecules depends on the switch density and also on the isomer.

This two step synthesis could be extend to Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) materials and show that the inorganic organic hybrid material could be also functionalized with azobenzene switching units. In the manuscript for *Mesoporous and Microporous Materials* the reversible switching process and a long thermal stability of the *cis* isomer in the material is presented. The half-life time of the *cis* isomer of 87 hours is quite impressive for the used azobenzene switch. This huge half-life time is necessary for application in separation or drug-delivery. Another advantage of this synthesized material is the high density of switches on the surface.

Furthermore the formation of Periodic Mesoporous Organosilica materials was followed by *in-situ*-ATR-IR-spectroscopy. These investigations give information about the different steps of hydrolysis and condensation of organic bissilylated precursors (here: 1,4-Bis(triethoxysilyl)-benzene) to optimize the formation conditions.

Another part of this thesis deals with the synthesis of active photo catalysts. The materials contain metal species, which are anchored in the pore walls of porous silica materials (SBA-15 or PMO). Materials with titanium-, chromium-, copper-, europium-, cerium-, tantalum- and lanthanumoxide were synthesized and tested in the reaction of photo catalytic water splitting and the oxidation of organic molecules.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Mesoporöse Silica-Materialien	1
1.1.1 Bildungsmechanismen	5
1.2 Funktionalisierung mesoporöser Silicamaterialien	7
1.2.1 Post-synthetisches Grafting	7
1.2.2 Co-Kondensation	7
1.2.3 Periodisch Mesoporöse Organosilica	8
1.3 Funktionalisierung mit photoschaltbaren organischen Molekülen /Einheiten	11
1.3.1 Azobenzolderivate als photoschaltbare Einheit	11
1.3.2 Schaltvorgang	12
1.4 Anwendungen von mesoporösen (Organo)silica	14
1.4.1 Photokatalyse mit Hilfe metallhaltiger Silicagerüste	15
1.4.2 Drug-delivery	18
1.5 Porosität	20
2 Motivation	23
3 Charakterisierungsmethoden	25
3.1 Verwendete Chemikalien	27
4 Experimenteller Teil	29
4.1 Synthese der Silicamaterialien	31
4.1.1 SBA-15	31
4.1.2 Benzylverbrückter PMO mit nicht-ionischem Tensid	37
4.1.3 Benzylverbrückter PMO mit kationischem Tensid	45
4.2 Synthese der Azobenzolmoleküle	53
4.2.1 Synthese von 4-Phenylazobenzoesäure (3)	53
4.2.2 Synthese des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4)	54
4.3 Veröffentlichung Azobenzene functionalized SBA-15 Material	57

4.4 Veröffentlichung <i>High azobenzene functionalization enhances stability of the cis isomer</i>	71
4.5 Anwendung des azobenzolfunktionalisierten Materials	89
4.6 Synthese der Katalysatormaterialien.	96
4.6.1 Co-Kondensation mit Titanetraisisopropoxid	96
4.6.2 Co-Kondensation mit Metallsalzen	115
4.6.2.1 Cerhaltige Netzwerke	117
4.6.2.2 Lanthanhaltige Netzwerke	126
4.6.2.3 Chromhaltige Netzwerke.	134
4.6.2.4 Kupferhaltige Netzwerke	142
4.6.3 <i>in-situ</i> -IR-Untersuchungen zur Bildung von periodisch mesoporösen Organosilica-Netzwerken.	149
4.6.4 Co-Kondensation mit photokatalytisch aktiven Partikel	159
4.6.5 post-synthetische Funktionalisierung mit Titanetraisisopropoxid (TTIP)	177
4.6.6 Post-synthetische Funktionalisierung mit Europium(III)nitrat	184
5 Zusammenfassender Ausblick	189
6 Literatur	193
Abkürzungsverzeichnis	214
A Anhang	231
A.1 Informationen zur Auswertung der Stickstoffphysisorptionsisothermen. . .	231
A.1.1 BET-Auswertung	231
A.1.2 BJH.	233
A.1.3 t-plot ^[417]	233
A.1.4 (nicht lokale) Dichtefunktionaltheorie ((NL)DFT).	234
A.2 zusätzliche Spektren und Auswertungen der vorgestellten Materialien . . .	235
A.2.1 SBA-15	235
A.2.2 benzylverbrückter PMO mit nicht-ionischem Tensid	236
A.2.3 benzylverbrückter PMO mit kationischem Tensid OTAC.	238
A.2.4 4-Phenylazobenzoylchlorids (4)	240
A.2.5 SiTi2	241
A.2.6 SiTi1	242
A.2.7 PMO-143.	243
A.2.8 PMO-145.	247

A.2.9 PMO-152	249
A.2.10 PMO-153	251
A.2.11 HG-9	254
A.2.12 PMO-154	258
A.2.13 PMO-155	264
A.2.14 <i>in-situ</i> -IR-Untersuchungen zur Bildung von periodisch mesoporösen Organosilica-Netzwerken.	268
A.2.15 photokatalytisch aktive Tantaloxid-Partikel	272
A.2.16 poröse silicahaltige Tantaloxidproben	280
A.2.17 PMO-179	285
A.2.18 PMO-178	287
A.2.19 Kalibriergeraden	289

1 Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese, Funktionalisierung und Anwendung mesoporöser, silicabasierter anorganisch-organischer Hybridverbindungen.

1.1 Mesoporöse Silica-Materialien

Silicium ist eines der häufigsten Elemente in der Natur und siliciumhaltige Verbindungen stellen in der Erdkruste sowie extraterrestrisch eine der wichtigsten Materialien dar. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um oxidische Verbindungen^[1], in denen neben Silicium noch weitere Metallkationen zur Ladungskompensation vorhanden sind. Die Strukturen der so genannten Silikate (anionische Silicium-Sauerstoffverbindungen) sind aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut. Die erste Einteilung der Strukturen erfolgte durch *Bragg*^[1] und ist in Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1. Einteilung der Silikate nach Bragg^[1] (T= allgemein tetraedrisch umgebene Kationen).

Bezeichnung	allgemeine Formel
Nesosilicate Inselsilikate	$[\text{SiO}_4]$
Sorosilikate Disilikate Ringsilikate	$[\text{Si}_2\text{O}_7]$ $[\text{Si}_3\text{O}_9], [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
Inosilicate Kettensilikate Bändersilikate	$[\text{TO}_3]$ $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$
Phyllosilikate Schichtsilikate	$[\text{T}_4\text{O}_{10}]$
Tectosilikate Gerüstsilikate	$[\text{TO}_2]$

Die in Tabelle 1.1 aufgeführten Silikatstrukturen sind in Abbildung 1.1 bildlich dargestellt.

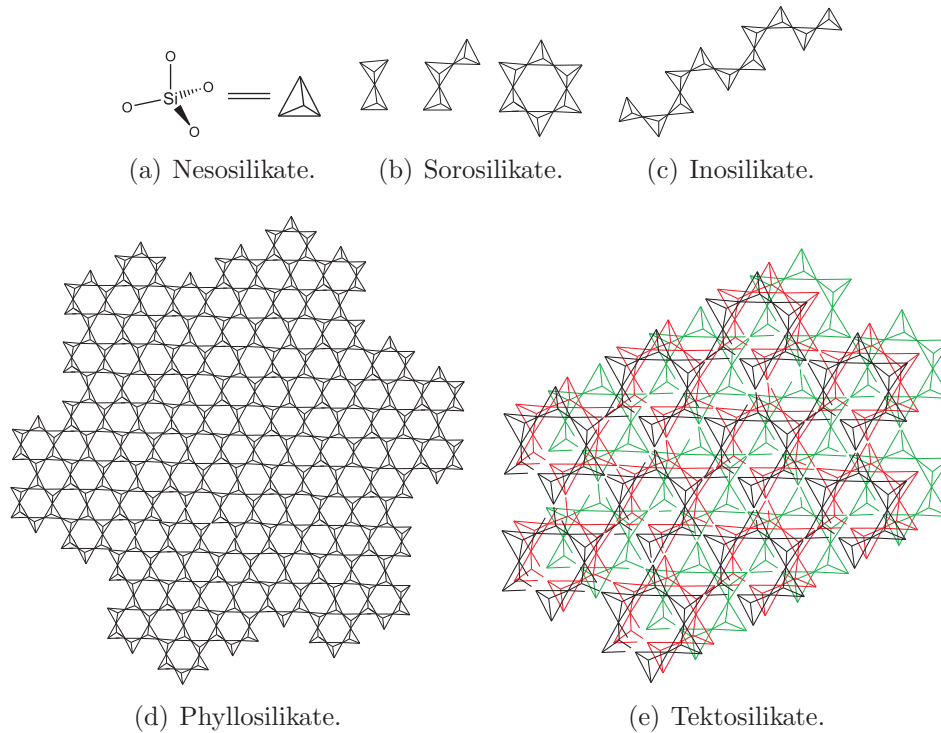


Abbildung 1.1. Übersicht der unterschiedlichen Silikate nach *Bragg*.^[1]

Die Gruppe der Gerüstsilikate ist strukturell interessant und lässt sich weiter in Pyknolite, Clathrasile und Zeolithe unterteilen.^[2] Die Pyknolite bilden keine definierten Hohlräume. Kationen und Wassermoleküle befinden sich in schmalen, schlitzzartigen Zwischenräumen. In Clathrasilen sind definierte, unzugängliche Hohlräume vorhanden, d.h. die eingeschlossenen Ionen und/oder Moleküle sind nicht austauschbar. Zeolithe verfügen über definierte, zugängliche Poren/Hohlräume, was dieser Materialklasse in der Forschung und Anwendung eine besondere Bedeutung zukommen lässt. Die Attraktivität der Zeolithe beruht zum einen auf deren Mikroporosität (Porendurchmesser < 2 nm) zum anderen auf der variablen Lewis-Acidität sowie einer großen spezifischen Oberfläche. Die Zeolithe verfügen weiterhin über hohe thermische Stabilitäten und werden deshalb als Lewissäuren in der heterogenen Katalyse eingesetzt.^[3-5] Die Acidität wird durch die Substitution von SiO_4 - durch AlO_4 -Tetraeder hervorgerufen, da hierbei ein vierwertiges Kation (Si^{4+}) durch ein dreiwertiges Kation (Al^{3+}) ersetzt wird und somit eine überschüssige negative Ladung im Material induziert wird. Diese Tetraeder sind die kleinsten strukturellen Baueinheiten der Zeolithe und bilden durch Eckenverknüpfung die sog. SBUs (secondary building units).

In Abbildung 1.2 sind einige Einheiten dargestellt.

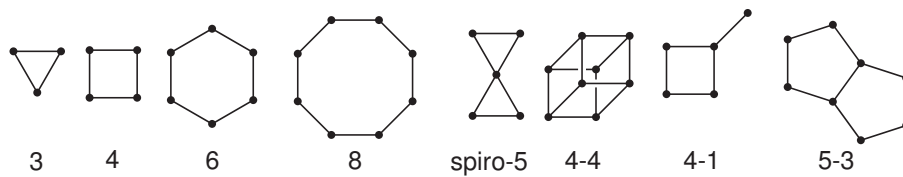


Abbildung 1.2. Beispiele für secondary building units (SBUs) der Zeolithe (Die Punkte stehen für die $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ -Tetraeder; die Zahlen geben die Anzahl der Tetraeder im Ring und der verknüpften Tetraeder an).^[6]

Aus der Verknüpfung der SBUs untereinander entsteht das Gerüst der mikroporösen Zeolithe. Der größte strukturelle Nachteil der Zeolithe für Anwendungen besteht darin, dass die Poreneingänge kleiner als die Poren selbst sind (Abbildung 1.3).^[7]

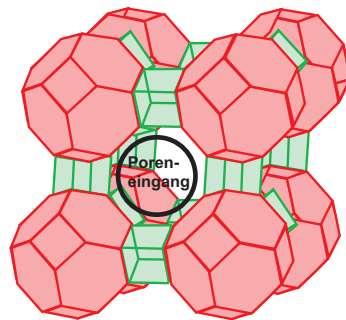


Abbildung 1.3. Aufbau des Zeolith A aus 4- und 6-Ringen. Der schwarzen Kreis symbolisiert den Poreneingang.

Dies führt dazu, dass größere Moleküle nicht in die Poren gelangen können und daher die Verwendung im Bereich z.B. der Gasspeicherung oder Katalyse stark eingeschränkt ist. Daher war die Entdeckung eines mesoporösen Silicamaterials ein großer Fortschritt auf dem Gebiet der porösen Materialien. 1992 wurde das MCM-41-Material (Mobile Composition of Matter) durch zwei Forschergruppen erstmals synthetisiert.^[8, 9] Der entscheidende synthetische Unterschied im Vergleich zur Herstellung von Zeolithen liegt darin, dass sterisch anspruchsvolle Tensidmoleküle (hier Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB) als Strukturdirektoren verwendet wurden, während bei Zeolithen nur kleine Moleküle eingesetzt werden. Die Templatisierung durch z.B. CTAB erzeugt große spezifische Oberflächen von $300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und vollständig zugängliche 4 nm große, zylindrische Poren.^[8, 9] Die Porenwände des MCM-41-Materials bestehen aus amorph kondensierten SiO_4 -Einheiten. Dieses Material gehört zu der M41S-Familie, die zusätzlich noch MCM-48 und MCM-50 umfasst. Die drei

Materialien dieser Familie unterscheiden sich nur in der Porenstruktur. So weist MCM-48 eine kubische und MCM-50 eine lamellare Struktur auf.^[9] In Abbildung 1.4 sind die unterschiedlichen Strukturen vergleichend gegenüber gestellt.

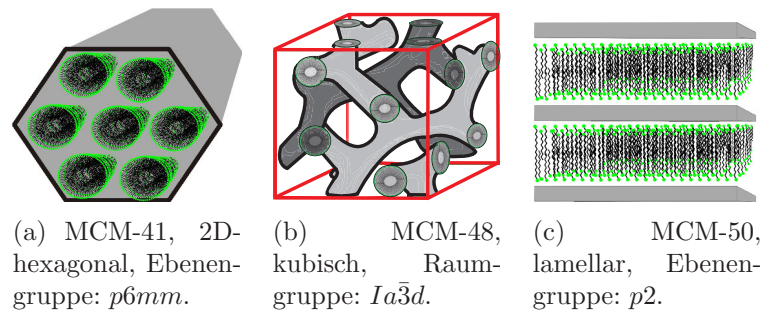


Abbildung 1.4. Übersicht der M41S-Familie (grau: amorph kondensiertes Silica, grün/schwarz: Tensidmoleküle).

Die strukturellen Unterschiede der MCM-Materialien können mit unterschiedlichen Phasen eines Tensidmoleküls erzeugt werden. In Abbildung 1.5 ist beispielhaft das Phasendiagramm von CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) dargestellt.^[10]

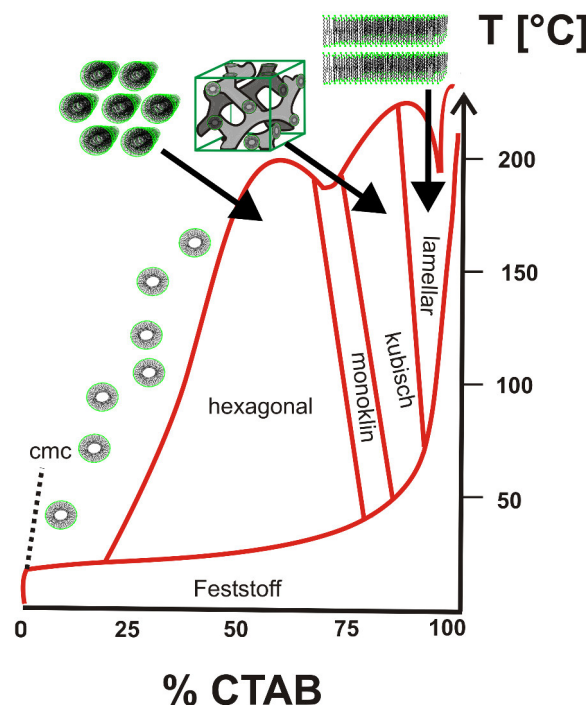


Abbildung 1.5. Phasendiagramm von CTAB in Wasser.^[10]

Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, welche entscheidende Rolle sowohl die Konzentration und die Temperatur als auch der pH-Wert für Bildung und Form der

Micellen des eingesetzten Tensids spielen. Diese Syntheseparameter müssen daher während einer Templat gestützten Synthese genauestens eingestellt und konstant gehalten werden.

Bei der Erstsynthese von MCM-41 wurde CTAB, ein kationisches Tensid, als Strukturdirektor eingesetzt. Die Synthese mesoporöser Silicamaterialien kann aber auch mit nicht-ionischen Polymeren wie z.B. Pluronic P123 oder Brij 30 durchgeführt werden, mit denen meistens Materialien mit größeren Poren im Bereich von 5 bis 30 nm erhalten werden. ^[11, 12] Die strukturelle Vielfalt ist ebenfalls gegeben und der populärste Vertreter ist das SBA-15 (Santa Barbara No.15) mit seiner 2D-hexagonalen Porenstruktur. ^[11]

1.1.1 Bildungsmechanismen

Bei den Bildungsmechanismen werden zwei grundlegende Reaktionswege unterschieden ^[13, 14]. Einerseits können die Silicamaterialien über den True Liquid Crystal Templating (TLCT)-Mechanismus und andererseits über den kooperativen Mechanismus gebildet werden. In Abbildung 1.6 ist der TLCT-Mechanismus vereinfacht dargestellt. Dieser Mechanismus, der von *Attard et al.* ^[13] postuliert wurde, läuft nur bei einer hohen Tensidkonzentrationen im Lösemittel ab. Zunächst werden aus den Tensidmolekülen stäbchenförmige Micellen gebildet, welche eine flüssigkristalline Phase bilden. Die Struktur der flüssigkristallinen Phase hängt von der Temperatur und dem pH-Wert ab (Abbildung 1.5). Im nächsten Schritt des TLCT-Mechanismus lagern sich auf Grund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen Silicaquelle und Tensidmolekül Silicamoleküle an den entstandenen Flüssigkristall (hier: 2D hexagonal) an. Über Kondensationsreaktionen wird das finale Netzwerk erhalten. Die Tensidmoleküle verbleiben in Kanälen und können durch Kalzinieren oder auch Extrahieren entfernt werden, um die mesoporösen Hohlräume zugänglich zu machen.

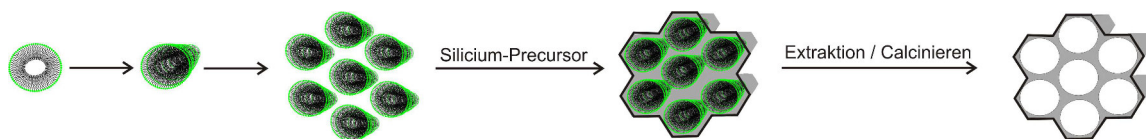


Abbildung 1.6. schematische Darstellung des True Liquid Crystal Templating (TLCT)-Mechanismus. ^[13]

Der kooperative Mechanismus wird für wesentlich geringere Tensidkonzentrationen als der bereits erwähnte TLCT-Mechanismus diskutiert (Abbildung 1.7). ^[14] Die stäbchenförmigen Micellen treten mit den silicahaltigen Prekursormolekülen in

Wechselwirkung und über eine Selbstorganisation verbinden die Silicaspezies die „umhüllten“ Micellen zu einer kristallinen Phase. Die finale Struktur dieser Phase hängt vom verwendeten Tensid und dem für dieses Tensid gültigen Phasendiagramm ab. Das resultierende Netzwerk enthält die Tensidmoleküle, welche durch Kalzinieren oder Extrahieren entfernt werden können, um das poröse Material zu erhalten.

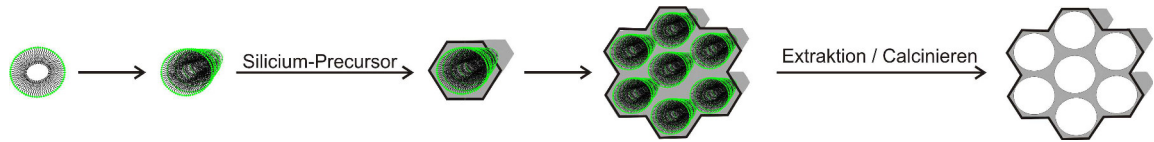


Abbildung 1.7. vereinfachte Darstellung des kooperativen Mechanismus.

Ob die Bildung tatsächlich nur über jeweils einen dieser Wege erfolgt oder ob die „Wahrheit“ irgendwo dazwischen liegt, kann nicht entschieden werden. Allerdings konnten durch die zumindest partielle Aufklärung der Bildungsmechanismen die Grundlagen geschaffen werden, weitere oxidische und auch sulfidische Netzwerke unter Verwendung geeigneter Precursoren aufzubauen. Diese Materialien (TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) können in der Photokatalyse eingesetzt werden. ^[15, 16] Eine vollständige Aufklärung des Bildungsmechanismus mesoporöser Materialien konnte bisher trotz Verwendung verschiedener analytischer Methoden wie *in-situ*-SAXS^[14, 17–19], -ESR^[20], -TEM^[21] und -NMR^[22] jedoch noch nicht erfolgen. Bei z.B. *in-situ*-SAXS-Messungen verstopft die Messkapillare schnell bei der Produktbildung und daher muss die Messung abgebrochen werden, d.h. die Reaktion konnte nicht über den gesamten Reaktionsverlauf verfolgt werden. ^[14, 17–19] Auch mit *in-situ*-ESR-Experimente^[20] und *in-situ*-TEM-Untersuchungen^[21] konnten die Details des Mechanismus und sowie die Wechselwirkungen zwischen Precursor und Templat nicht vollständig erfasst werden. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wird die Bildung von SBA-15 durch Kombination von *in-situ*-TEM, SAXS und ^1H -NMR-Messungen des Templates (hier nicht-ionisches Templat Pluronic P123) genauer untersucht und es wird ein Mechanismus, der dem kooperativen Mechanismus entspricht, postuliert. ^[23] Das chemische Verhalten der verwendeten Silicaquellen ist weiterhin unklar in Bezug auf die Hydrolyse und die Kondensation im Reaktionsmedium. Die *in-situ*-NMR-Untersuchungen konnten lediglich eine teilweise Hydrolyse der Silicaquelle bzw. des Precursors zeigen. Sobald die Feststoffbildung einsetzt, stößt diese Spektroskopie an ihre Grenzen, da nicht mit der gleichen Messapparatur sowohl Flüssigkeit als auch Festkörper untersucht werden können. ^[21, 22, 24] Da die Reaktionszeiten der flüssigen Precursoren zum Festkörper innerhalb weniger Minuten ablaufen, können mittels *in-situ*-NMR-Spektroskopie keine Informationen über den Bildungsmechanismus erhalten werden.

1.2 Funktionalisierung mesoporöser Silicamaterialien

Die Funktionalisierung der Porenwände der mesoporösen Silicagerüste ist auf unterschiedliche Weise möglich, so dass die Art der Funktionalisierung immer dem Anwendungszweck angepasst werden kann. Im Folgenden werden die drei unterschiedlichen Funktionalisierungsarten näher diskutiert.

1.2.1 Post-synthetisches Grafting

Im ersten Schritt wird ein reines Silicamaterial hergestellt, welches auf der inneren Oberfläche der Porenwände OH-Gruppen für die Funktionalisierung enthält. Anschließend können auf der Oberfläche durch Kondensation mit den OH-Gruppen organische funktionelle Gruppe kovalent verankert werden (Abbildung 1.8). [25–27]

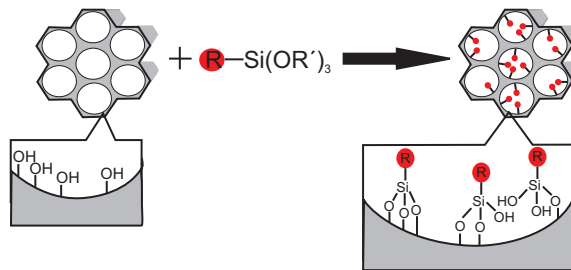


Abbildung 1.8. post-synthetische Funktionalisierung von porösen Silicamaterialien.

Beim Grafting sind alle Silylester einsetzbar und die post-synthetische Modifizierung wird erst dann problematisch sobald voluminöse, sterisch anspruchsvolle Moleküle eingebracht werden sollen. Solche Moleküle können zum Verstopfen der Poreneingänge, dem sogenannten „pore-blocking“, führen. [28]

Die Funktionalisierung ist nicht auf organische Moleküle beschränkt, sondern Silicamaterialien können auch als Träger für katalytisch aktive anorganische Spezies agieren. Die meist metallischen Spezies werden über Imprägnieren mit einer Metallsalzlösung eingebracht und anschließend werden die Metallkationen reduziert. [29, 30] Besonders elegant ist, dass der Metallgehalt über die Konzentration der Metallsalzlösung eingestellt werden kann.

1.2.2 Co-Kondensation

Bei der Co-Kondensation werden eine reine Siliciumquelle mit einem organischen Silylester zur Reaktionen gebracht und durch Kondensationsreaktionen wird das poröse

Netzwerk aufgebaut (Abbildung 1.9). [31–36]

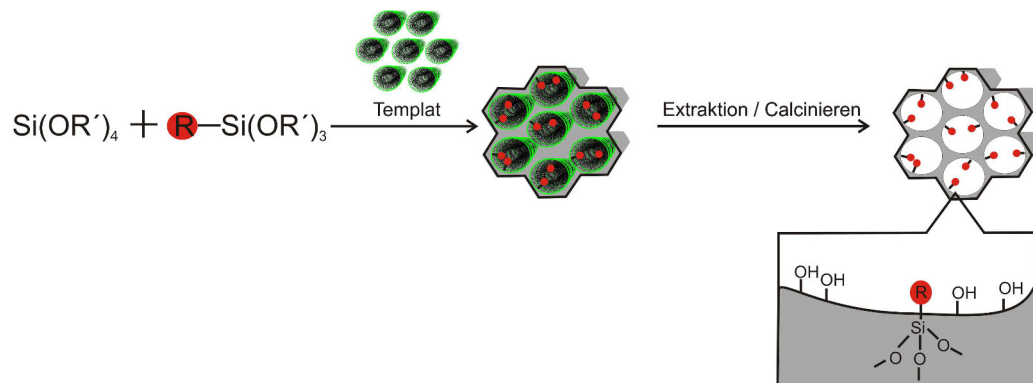


Abbildung 1.9. Co-Kondensation zur Herstellung anorganisch-organischer Hybridnetzwerke.

Diese Synthesemethode kann zusätzlich für den Einbau anorganischer Verbindungen wie zum Beispiel Titan-tetraisopropoxid^[37] oder auch Metallsalzen wie beispielsweise Chrom(III)-nitrat^[38] genutzt werden. Die Co-Kondensation weist synthetische Nachteile in Bezug auf die Funktionalisierungsdichte auf. Die Funktionalisierung ist nur in einem gewissen Maße möglich (bis zu einem organischen Anteil von 40%^[28]), da sonst keine regelmäßige Struktur des Porennetzwerkes erhalten wird. Der Verlust der Ordnung des Netzwerkes würde die Diffusion durchströmender Gasmoleküle oder Aufnahme und Abgabe von Gastmolekülen stark einschränken und dann sind die Anwendungen, die in Abschnitt 1.4 detailliert vorgestellt werden, nur bedingt möglich.

1.2.3 Periodisch Mesoporöse Organosilica

Durch die Verwendung bissilylierter organischer Ester kann die Konzentration an organischen Baueinheiten im Netzwerk erheblich vergrößert werden. Das Netzwerk ist in diesen Materialien ausschließlich aus diesen organischen Einheiten aufgebaut. In Abbildung 1.10 ist die Bildung solcher periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs) schematisch dargestellt. Die Synthese verläuft analog zur Herstellung von rein anorganischem, mesoporösem Silicamaterial in Gegenwart von Strukturdirektoren (Template) (vgl. Kapitel 1.1.1).

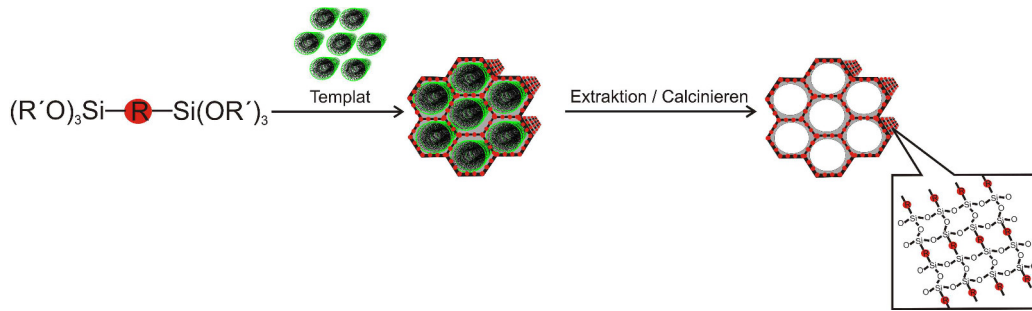


Abbildung 1.10. Herstellung von periodisch mesoporösen Organosilica.

Da viele unterschiedliche bissilylierte Präkursoren aus der Polymerchemie bekannt sind ^[39–42], können im Prinzip viele verschiedene mesoporöse Netzwerke mit definierter Porenstruktur hergestellt werden. In Abbildung 1.12 sind einige Präkursoren mit Synthesebedingungen für PMOs dargestellt.

In der Literatur wurde über PMO-Materialien berichtet, welche aus aromatischen Einheiten aufgebaut sind und unter bestimmten Reaktionsbedingungen kristalline Porenwände ausbilden. ^[43] Die aromatischen Ringe bilden eine hochgeordnete Porenwand (Abbildung 1.11).

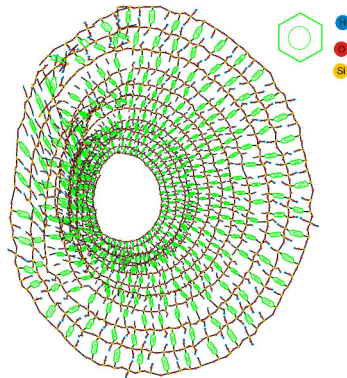


Abbildung 1.11. Kristalline Porenwand des benzylverbrückten PMOs.

In verschiedenen Arbeiten konnte nachgewiesen werden, dass diese periodische Anordnung in den Porenwänden Auswirkungen auf die Eigenschaften des Materials hat. ^[44, 45] Obwohl eine Palette an bissilylierten Präkursoren zur Verfügung steht, sind PMO-Materialien bisher wesentlich weniger intensiv untersucht worden als die reinen porösen Silicanezwerke.

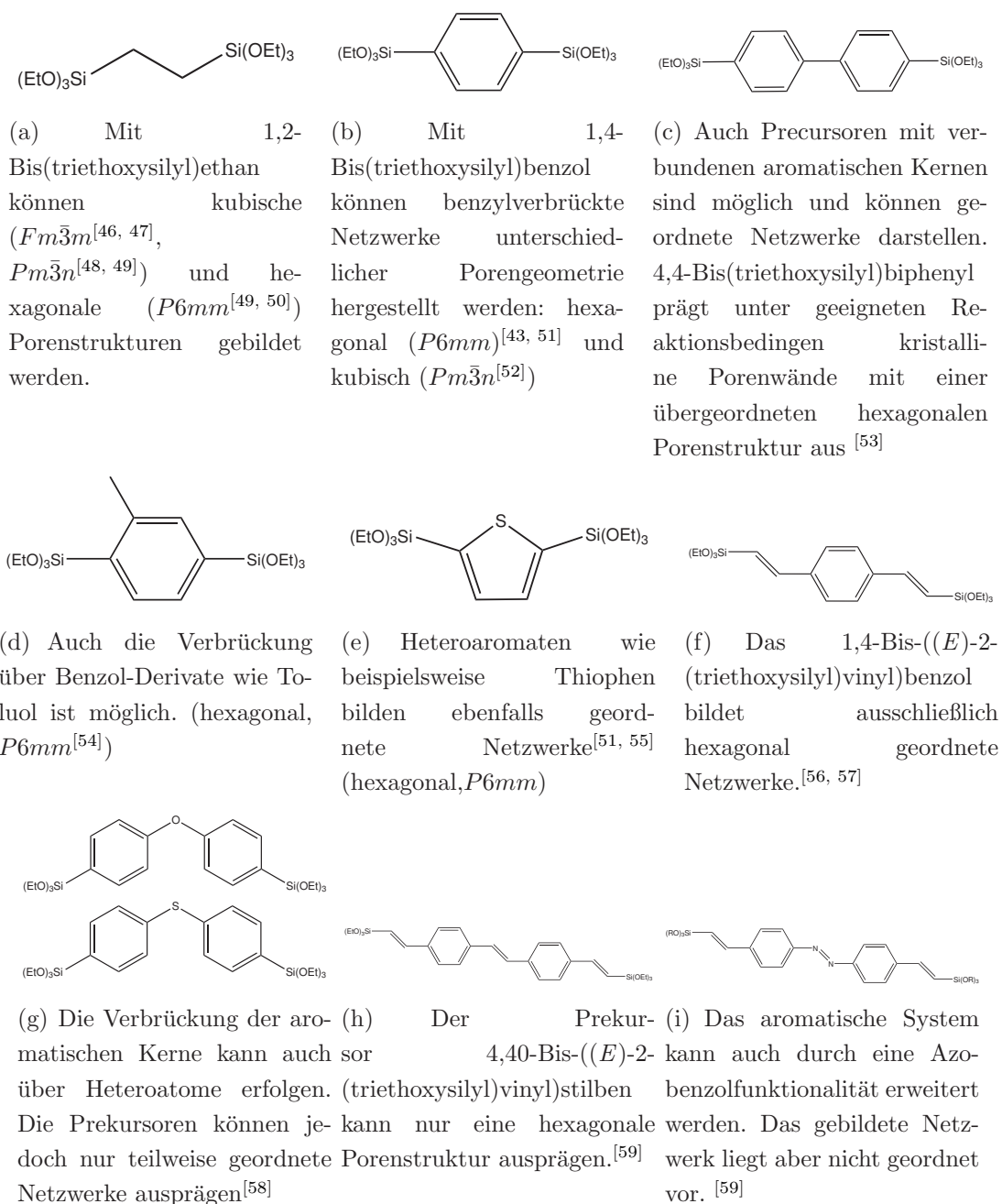


Abbildung 1.12. Übersicht einiger Precursoren, die zur PMO-Synthese geeignet sind.

1.3 Funktionalisierung mit photoschaltbaren organischen Molekülen /Einheiten

In dieser Arbeit wurde poröses Silica mit photoschaltbaren Azobenzolmolekülderivaten funktionalisiert. In der Literatur wurde über verschiedene photoschaltbare Moleküle berichtet. Zu diesen gehören unter anderem Stilbene^[60, 61], Fulgide^[62], Spiropyrane^[63–65] oder auch Carotinoide (wie Retinal^[66]). Diese Moleküle sind jedoch meist sehr voluminös und somit sterisch anspruchsvoll. Wie bereits erwähnt, kann das Einbringen sterisch anspruchsvoller Moleküle in ein poröses Netzwerk leicht zu einer Verstopfung der Poren bei schon geringer Funktionalisierung führen (vgl. Kapitel 1.8). Die kleineren Azobenzolmolekül-Einheiten eignen sich daher besser für den Einbau in poröse Materialien. Viele Syntheserouten von Azobenzolmolekülderivaten sind literaturbekannt und können daher an das spätere Anwendungsgebiet angepasst werden.

1.3.1 Azobenzolderivate als photoschaltbare Einheit

Das einfachste sogenannte Azobenzolmolekül ist Di(phenyl)diazen (Abbildung 1.13).

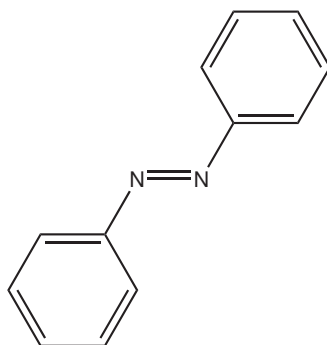


Abbildung 1.13. Di(phenyl)diazen, auch Azobenzol.

Die erste Veröffentlichung zur Synthese und Charakterisierung dieses Moleküls erschien bereits 1937^[67] und die *cis-trans*-Isomerisierung des Molekül wurde bereits zu diesem Zeitpunkt untersucht. (In Kapitel 1.3.2 wird der Isomerisierungsmechanismus detailliert erklärt.) Die Isomerisierung hat eine Veränderung des Dipolmoments von 0 Debye (*trans*-Isomer) zu 3 Debye (*cis*-Isomer) zur Folge. Alle Azobenzolderivate zeigen ähnliches Verhalten in Bezug auf den Wechsel des Dipolmoments^[68], wobei die Differenz der Isomere stark von den Substituenten am aromatischen Kern

abhängen kann. Außerdem verändert sich durch die Isomerisierung der Raumbedarf der Isomere, was im folgenden Kapitel 1.3.2 genauer diskutiert wird.

1.3.2 Schaltvorgang

Die Isomerisierung des Azobenzolmoleküls läuft lichtinduziert ($trans \rightarrow cis: \lambda = 365 \text{ nm}$; $cis \rightarrow trans: \lambda = 445 \text{ nm}$) oder auch thermisch ($cis \rightarrow trans$) ab. In Abbildung 1.14 ist der Schaltvorgang des Azobenzolmolekülschalters stark vereinfacht dargestellt.

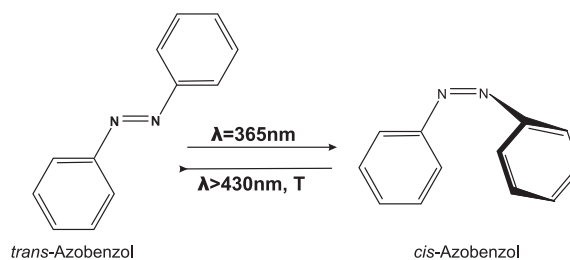


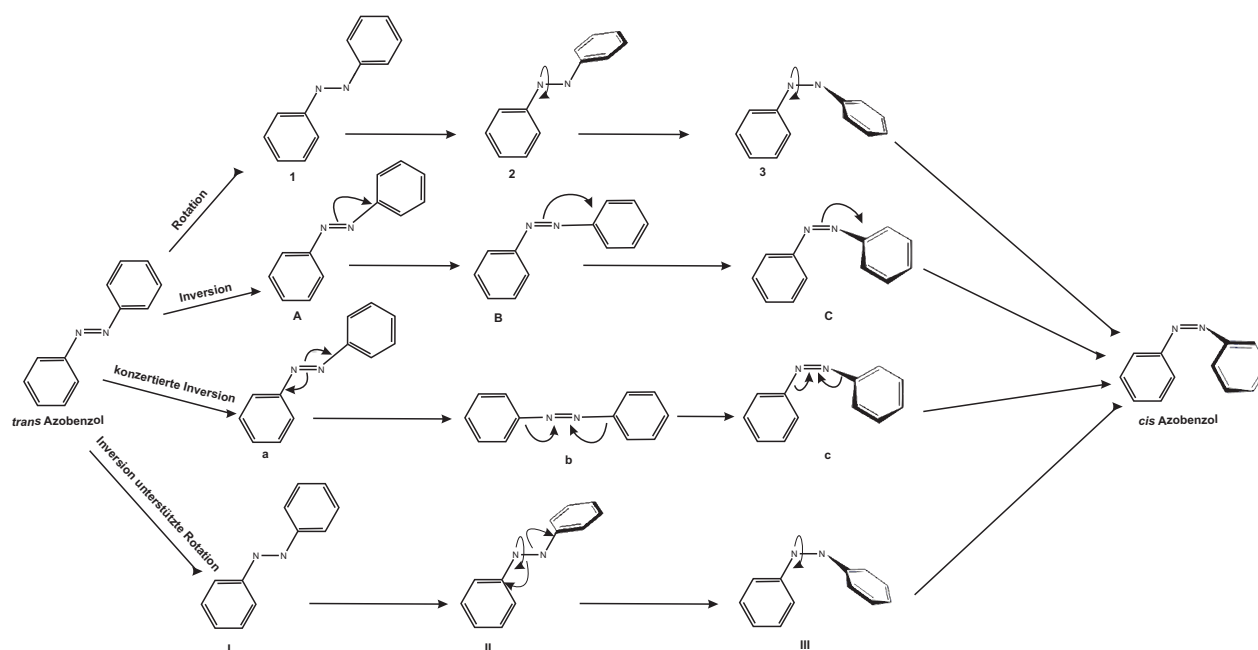
Abbildung 1.14. schematische Darstellung des Schaltvorgangs eines Azobenzolmoleküls.

Das *trans*-Isomer liegt planar und gestreckt vor, während beim *cis*-Isomer hingegen einer der aromatischen Kerne aus der Ebene herausragt und das Molekül daher eine komprimierte Geometrie annimmt.

Für die Isomerisierung werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Diese sind in Abbildung 1.15 dargestellt.

Der Rotations- und Inversionsmechanismus unterscheiden sich grundlegend voneinander und die anderen beiden Modelle stellen Mischformen aus beiden Mechanismen dar. [69]

Bei dem Rotationsmechanismus erfolgt zunächst ein Bindungsbruch der π -Bindungen der Stickstoff-Doppelbindung (**1**). Dieser Bindungsbruch hat zur Folge, dass eine vollständige Rotation um eines der Stickstoffatome möglich ist (**2**). Der Winkel der N-N-C-Bindung bleibt konstant. Dies unterscheidet den reinen Rotationsmechanismus vom Inversion gestützten Rotationsmechanismus. Bei diesem wird ebenfalls von einem Bruch der π -Bindungen der Stickstoff-Doppelbindung ausgegangen (**I**). Es erfolgt jedoch im zweiten Schritt eine leichte Änderung des N-N-C-Bindungswinkel (**II**). Im letzten Schritt unterscheiden sich die beiden Mechanismen nicht (**3**, **III**). Es findet eine Rotation um die N-N-Bindung unter Bildung des *cis*-Isomers statt. Bei dem Inversionsmechanismus bleibt die N-N-Doppelbindung stets erhalten und es finden nur Winkeländerungen statt. Einer der beiden N=N-C-Winkel erreicht

Abbildung 1.15. Übersicht der unterschiedlichen Mechanismen der Isomerisierung.^[69]

180° und das Molekül liegt nicht mehr planar vor (**b**). Der konzertierte Inversionsmechanismus geht davon aus, dass sich beide N=N-C-Winkel verändern. Diese Änderung führt zu einer linearen, planaren Zwischenstufe (**B**). Im letzten Schritt (**c**, **C**) verändert sich der Diederwinkel, so dass das nicht planare *cis*-Isomer gebildet wird. Die in Abbildung 1.15 gezeigten Zwischenstufen führen nicht immer zu einer *trans*→*cis*-Isomerisierung, da eine konische Durchschneidung (Punkte gleicher Energie unterschiedlicher Hyperpotentialflächen) vorliegt. Die Reaktion kann an jeder Stelle in Richtung des *trans*- oder des *cis*-Isomers verlaufen^[70, 71] und führt somit zu einer schlechten Quantenausbeute des Schaltvorgangs. Zur Aufklärung des Mechanismus wurden verschiedene Azobenzolmolekülderivate mittels Femtosekunden-Spektroskopien (Raman-^[72, 73] oder Fluoreszenzspektroskopie^[74, 75]) untersucht. Außerdem wurden rotationseingeschränkte Derivate synthetisiert, um den Inversionsmechanismus nachzuweisen.^[72, 76–79] Trotz dieser Untersuchungen ist der exakte Mechanismus immer noch nicht vollständig aufgeklärt.

1.4 Anwendungen von mesoporösen (Organo)silica

Die Anwendungsgebiete der mesoporösen Silica- bzw. Organosilica-Materialien sind vielseitig, was auf die großen spezifischen Oberflächen und die teilweise hohe thermische Stabilität zurückgeführt werden kann. Diese Eigenschaften sind für den industriellen Einsatz von Interesse, z.B. als Trägermaterialien für katalytisch aktive Substanzen (Kapitel 1.4.1). Für den Einsatz solcher Materialien spielt der Herstellungspreis sowie die Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe und die Aufskalierbarkeit der Synthese eine wichtige Rolle. Neben dem möglichen industriellen Einsatz werden Silicamaterialien für die Immobilisierung von Enzymen auf Oberflächen intensiv untersucht.^[80-84] Die Verwendung im medizinischen Bereich ist auf Grund der guten Biokompatibilität der Silicamaterialien möglich. Die aktuelle Forschung geht vor allem in den Bereich der drug-delivery-Systeme, um die bisher verwendeten Polymere in Retard-Kapseln abzulösen.^[85-95] In Kapitel 1.4.2 wird näher auf solche Systeme eingegangen.

Eine weitere Attraktivität von Silicamaterialien liegt in deren leichten Modifizierbarkeit (vgl. Kapitel 1.2). Durch die kovalente Anbindung organischer Einheiten kann z.B. das Verhalten bezüglich der Separation von Molekülen oder der elektronischen und optischen Eigenschaften stark beeinflusst werden.^[59, 96] Eine mögliche Anwendung aller poröser Substanzen stellt die Gasspeicherung dar. Dieses Gebiet ist bei mesoporösen Silicamaterialien bisher nicht besonders intensiv verfolgt worden wie beispielsweise bei Metall-Organischen-Netzwerken (MOFs).^[97, 98] Aber auch in diesem Bereich werden die Arbeiten mit mesoporösen Silicamaterialien (vor allem PMOs) intensiviert.^[44, 99-103]

Im Folgenden wird auf die Photokatalyse (Kapitel 1.4.1) und die Verwendung mesoporöser Materialien als drug-delivery-System (Kapitel 1.4.2) näher eingegangen, da für diese Anwendungen geeignete Materialien in Laufe der Dissertation synthetisiert wurden.

1.4.1 Photokatalyse mit Hilfe metallhaltiger Silicagerüste

Wie bereits erläutert, werden Silicagerüste besonders als Träger für katalytisch aktive Zentren untersucht. Im Rahmen dieser Dissertation wurden photokatalytisch aktive Verbindungen für die Wasserspaltung und den Abbau organischer Substanzen hergestellt. Der Abbau organischer Substanzen wird in Abwässern immer wichtiger und die photokatalytische Zersetzung von z.B. Arzneimitteln stellt ein viel versprechendes Verfahren für die Wasseraufbereitung dar. Im Fokus der Katalysatorforschung steht die lichtgetriebene Wasserspaltung, um elementaren Wasserstoff als Energieträger zu generieren.

Bei der Photokatalyse werden Katalysatoren benötigt bei denen mit Licht bestimmter Wellenlänge Elektronen angeregt werden können. Dafür eignen sich Halbleiter auf Grund der Größe der Bandlücken ($E_g < 4 \text{ eV}$ [104, 105]). Werden Photonen von dem katalytischen Halbleitermaterial absorbiert, so werden durch Anregung von Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband Elektronen-Loch-Paare (e^- und h^+ , abgekürzt e-h-Paare) gebildet. In Abbildung 1.16 ist dies schematisch am Beispiel der photokatalytischen Wasserspaltung dargestellt. Die Elektronen im Leitungsband können nun die Reduktion von H^+ zu H_2 übernehmen und die Löcher können die Elektronen, die bei der Oxidation von z.B. Sauerstoff in Wasser frei werden, aufnehmen.

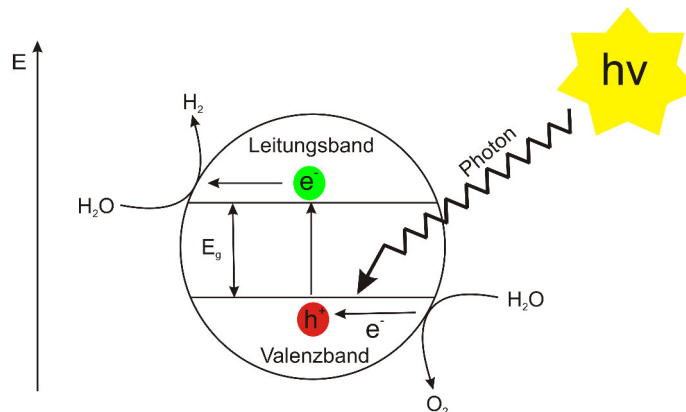


Abbildung 1.16. Photokatalytische Wasserspaltung an einem Halbleitermaterial. [106]

Geeignete katalytisch aktive Materialien müssen an das Redox-Potential der Katalyse angepasst sein. Das Redox-Potential der Wasserspaltung liegt bei $1,23 \text{ V}$ [105] und daher eignen sich neben vielen weiteren Verbindungen besonders Verbindungen wie ZnS , CdS , Ta_2O_5 , TiO_2 , SiC , $K_4Nb_6O_{17}$ deren Bandlücken im Bereich von $2,5$ bis $4,2 \text{ eV}$ liegen. [106–108]

Um eine möglichst effektive katalytische Reaktion zu erreichen, müssen weitere Be-

dingungen an den Katalysator gestellt werden. Die Absorption der Photonen muss mit einer hohen Quantenausbeute erfolgen, so dass viele e-h-Paare gebildet werden. Diese Ladungsträger müssen dann voneinander separiert werden, damit keine Rekombination eintritt. Außerdem müssen sich die Ladungsträger gut im Katalysator bewegen können, um an die Grenzfläche zwischen Katalysatoroberfläche und Edukten zu gelangen.

Eine weitere entscheidende Eigenschaft, die das Material aufweisen sollte, ist die Resistenz gegen Photokorrosion, welche zur Zerstörung des aktiven Materials führt. In der Dissertation wurden TiO_2 und Ta_2O_5 als katalytisch aktive Materialien eingesetzt. Die optischen Bandlücken der TiO_2 -Modifikationen (Rutil, Anatas, Brookit) unterscheiden sich minimal und liegen in einem Bereich von ca. 3 eV ^[109], während die optische Bandlücke von Ta_2O_5 mit 4,2 eV deutlich größer ist. ^[110] Die Werte für die Bandlücken sind für die Photokatalyse relativ ungünstig, da Licht im UV-Bereich des Lichtspektrums ($\lambda(\text{TiO}_2) = 413 \text{ nm}$, $\lambda(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 295 \text{ nm}$) absorbiert wird, für photokatalytische Anwendungen soll jedoch das gesamte Spektrum der Sonnenstrahlung ausgenutzt werden. Im UV-Bereich beträgt der Anteil der Sonnenstrahlung nur 7 %. ^[111]

Um die optischen Eigenschaften zu verbessern, werden die Materialien dotiert bzw. partiell substituiert, wobei zwei unterschiedliche Wege verfolgt werden:

1. Dotierung/Substitution mit nicht-metallischen Elementen ^[106, 107]
2. Dotierung mit Metallen ^[112–114]

Bei der Dotierung mit nicht-metallischen Elementen werden Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Bor favorisiert. ^[112] Beispielsweise konnten *Domen et al.* TaON synthetisieren, welches einen signifikanten Absorptionsshift in Richtung größerer Wellenlängen aufweist. ^[115] Bei der Wasserspaltung aus einer ethanolischen, wässrigen Lösung wurde beobachtet, dass TaON in Gegenwart eines Sensibilisators (hier: $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$) auch ohne UV-Licht eine Wasserstoffentwicklung von 300 μmol pro g und Stunde zeigt. ^[116] Das bereits 1998 getestete Ta_2O_5 -Material entwickelte mit NiO_x als Co-Katalysator unter UV-Licht 190 μmol pro Stunde aus Wasser. ^[117] In den letzten Jahren wurden poröse und nanostrukturierte Ta_2O_5 -Materialien hergestellt, welche die eine ausgeprägte Wasserstoffentwicklung unter UV-Licht zeigten. (poröses $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 1400 \mu\text{mol}$ pro g und Stunde^[16] und Ta_2O_5 -Nanoröhren = 2600 μmol pro g und Stunde^[118]). Eine Verknüpfung der Morphologie und Nanostruktur mit der Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts könnte einen höchst effektiven

Katalysator generieren.

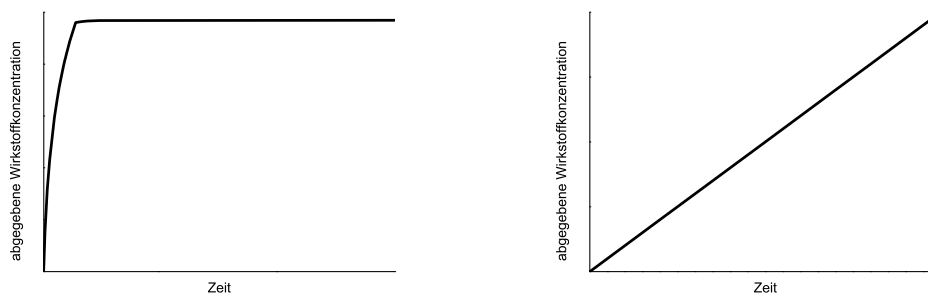
Die Dotierung mit Metallen ist besonders vorteilhaft, um die Teilreaktionen – Reduktion und Oxidation - von einander zu separieren, so dass keine Rekombination der Elektronen und Löcher möglich ist. ^[113, 114]

Eine weitere Möglichkeit die Katalyse effektiver zu gestalten, ist der Einsatz von Co-Katalysatoren. Häufig verwendete Co-Katalysatoren sind Rutheniumverbindungen^[119] und Platin. ^[119–121] Beide Elemente sind sehr selten und es wird daher intensiv nach deutlich günstigeren und ebenfalls effektiven Variante für Co-Katalysatoren gesucht.

In der Dissertation wurde die Idee verfolgt, günstige Materialien wie Silicamaterialien bzw. benzolverbrückte PMOs mit großen spezifischen Oberflächen mit homogen verteilten katalytisch aktiven Spezies zu belegen. Die Trägermaterialien wurden unter anderem mit Titan- bzw. Tantalpezies modifiziert, was für SBA-15 oder MCM-41 gut dokumentiert ist. ^[122–132] Silicamaterialien sind für photokatalytische Prozesse gut geeignet, da diese für elektromagnetische Strahlung durchlässig sind und somit die Intensität des einfallenden Lichts nicht signifikant verringern.^[133]

1.4.2 Drug-delivery

Die gezielte Wirkstoffabgabe (drug-delivery) ist ein wichtiges, mögliches Anwendungsgebiet für (Organo-)Silicamaterialien. Mit diesen Materialien soll eine effizientere Abgabe des Wirkstoffs im Körper erreicht werden. Das Hauptproblem bei der Wirkstoffabgabe ist die konstante Freisetzung des Wirkstoffs über einen langen Zeitraum. In Abbildung 1.17 ist der Vergleich des bisherigen Verhaltens (links) und des idealen Verhaltens (rechts) gezeigt.



(a) Verlauf der Wirkstoffabgabe eines herkömmlichen Materials. (b) Verlauf einer idealen Wirkstoffabgabe.

Abbildung 1.17. Modellverläufe für drug-delivery-Systeme.

Für die bisher verwendeten Targets wird zunächst ein Anstieg der Menge des freigesetzten Wirkstoffs beobachtet bis dieser nach einer gewissen Zeit ein Plateau erreicht wird, d.h. in dieser Zeit wird kein zusätzlicher Wirkstoff mehr freigesetzt, was ein Verlust in Bezug auf die Wirkung im Körper darstellt. Daher ist es wünschenswert, dass Träger gefunden werden, die eine konstante Wirkstofffreisetzung über einen längeren Zeitraum gewährleisten (Abbildung 1.17, rechts).

In der Literatur wurden unterschiedliche Wirkstoffe in Silicamaterialien eingebracht und unterschiedliche methodische/synthetische Ansätze verfolgt, um die Konstanz der Wirkstoffabgabe einzustellen. Häufig wurden als Wirkstoffe Ibuprofen^[87, 89, 92, 94, 134–137], Erythromycin^[86, 137] oder auch *cis*-Platin^[31, 138] getestet.

Die Silica-basierten Targets werden häufig mit Alkylketten^[25, 86, 91], Aminfunktionen^[25, 136, 138–141] oder auch organischen Sulfiden^[135, 137] oder Sulfonen^[139] modifiziert.

Die Modifizierung verbessert nicht immer das Abgabeverhalten. Daher werden Systeme intensiv untersucht, welche auf äußere Einflüsse sensitiv reagieren und durch den äußeren Stimulus den Wirkstoff abgeben. Beispielsweise wurden Redox-empfindliche

Systeme publiziert, bei denen eine S-S-Brücke gespalten werden kann, um den Wirkstoff gezielt abzugeben.^[31] Als weitere Reize können Temperaturveränderung^[142, 143], pH-Wertänderungen^[144–146] oder auch magnetische Änderungen^[147–149] Wirkstoffabgabe fördernd wirken. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, durch Lichteinwirkung die Abgabe eines Wirkstoffes einzuleiten.^[150, 151] Dieser Ansatz wurde auch in der vorliegenden Arbeit verfolgt und als photosensitive Einheiten wurden die in Kapitel 1.3 beschriebenen Azobenzol-Derivate verwendet.

1.5 Porosität

Unter Porosität versteht man im Allgemeinen die Eigenschaft von Materialien zugängliche Poren, Risse oder Hohlräume bestimmter Größe und Form aufzuweisen. Nach der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird für poröse Stoffe folgende Einteilung vorgenommen (Tabelle 1.2).

Tabelle 1.2. Einteilung poröser Systeme nach IUPAC.^[152]

Mikroporen	<2nm
Mesoporen	2-50nm
Makroporen	>50nm

Die spezifische Oberfläche sowie die Porenradienverteilung werden meistens mit Gas-sorptionsmessungen und den erhaltenen Isothermen ermittelt. Die Form der Isotherme lässt direkt Rückschlüsse auf die Porosität und die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und der zu untersuchenden Substanz zu. In Abbildung 1.18 sind die unterschiedlichen Isothermen nach der IUPAC eingeteilt.^[152]

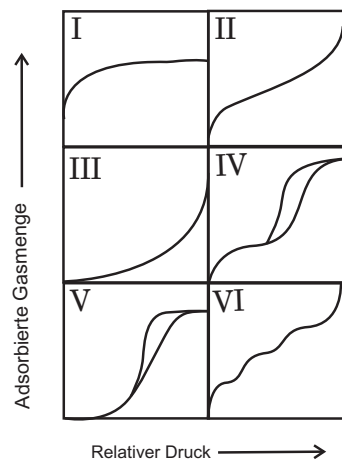


Abbildung 1.18. Klassifizierung des Adsorptionsisothermen nach der IUPAC.^[152]

Mikroporöse Substanzen mit großen inneren Oberflächen zeigen eine Typ-I-Isotherme. Die Typ-II-Isotherme ist charakteristisch für eine makroporöse oder nichtporöse Substanz. Eine Hysterese wie in der Typ-III-Isotherme zu erkennen ist, wird sehr selten beobachtet und tritt auf, wenn kaum attraktive Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens vorhanden sind. Die Substanz ist meistens nichtporös. Der Typ IV zeigt den charakteristischen Verlauf einer mesoporösen Substanz.

Diese Hysterese resultiert aus der Kapillarkondensation des Messgases in den Poren. Die Typ-V-Isotherme ist mit der Typ-III-Isotherme vergleichbar. Diese Isotherme wird ebenfalls selten beobachtet und die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sind nur schwach ausgeprägt. Im Gegensatz zum Isothermentyp III handelt es sich hierbei um eine poröse Substanz. Die letzte Isotherme (Typ VI) zeigt den Fall einer stufenweisen Adsorption an einem nicht porösen Material. ^[152]

Bei Sorptionsmessungen können unterschiedliche verlaufende Hystereseformen auftreten. Diese wurden ebenfalls von der IUPAC klassifiziert. ^[152] In Abbildung 1.19 sind diese dargestellt und liefern Informationen über die Porenverteilung oder auch die Morphologie der Partikel.

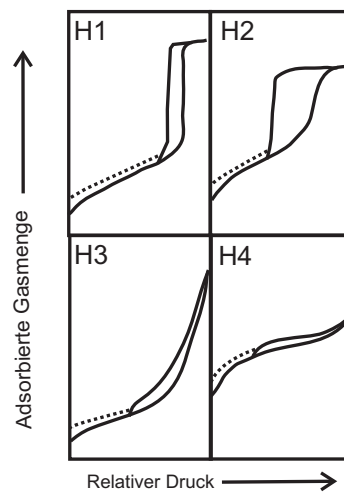


Abbildung 1.19. Klassifizierung des Hysterese nach der IUPAC.

Die H1-Hysterese weist auf poröse Substanzen hin, die als Agglomerate vorliegen und eine schmale Porenradienverteilung aufweisen. Die H2-Hysterese entsteht bei einer porösen Substanz mit unterschiedlichen Porenradien und unterschiedlichen Porenformen. H3-Hysterese werden im Fall von plättchenförmigen Partikeln beobachtet. Diese „schlitzartigen“ Poren können aus einer strukturellen oder auch einer textuellen Porosität resultieren. Mikroporöse Substanzen mit einer schmalen Porenradienverteilung und Schlitzporen zeigen Hysterese H4. ^[152]

2 Motivation

In der Dissertation soll das Anwendungspotential von mesoporösen Silica-basierten Netzwerken demonstriert werden. Die Darstellung und Charakterisierung neuartiger anorganisch-organischer Hybridverbindungen, die sowohl eine hohe Regelmäßigkeit der Porenstruktur sowie eine große spezifische Oberflächen aufweisen, standen im Fokus der Untersuchungen. Die organisch modifizierten Netzwerke sollten in Bezug auf photokatalytische Aktivitäten und selektive Molekülseparation untersucht werden. Die katalytische Aktivität von funktionalisierten mesoporösen Materialien ist bereits untersucht worden ^[153–155], so dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit PMO-Materialien mit deren gegenüber reinen Silicamaterialien leicht veränderten Eigenschaften (höherer organischer Anteil, Fluoreszenz, Hydrophobizität) getestet werden sollten.

Weiterhin sollte ein drug-delivery-System zur gezielten Wirkstoffaufnahme und -abgabe hergestellt und auf seine Eignung untersucht werden. Die Weiterentwicklung von drug-delivery-Systemen für eine zeitabhängige Freisetzung von Wirkstoffen sollte durch photoschaltbare Moleküle erreicht werden. Die Verwendung von Azobenzol-Derivaten bietet sich auf Grund des verstandenen und gut nachvollziehbaren Schaltvorgangs der Azobenzol-Einheiten an. Die Wärme induzierte Rückisomerisierung lässt die Anwendung im Körper oder auf der Haut besonders attraktiv erscheinen, wenn diese mit der Freisetzung eines Wirkstoffes verbunden ist.

Da durch die Isomerisierung der Azobenzol-Einheiten (Abschnitt 1.3) die Polarität des Materials veränderbar ist und auch der Platzbedarf des Azobenzolschalters während des Schaltvorgangs verändert wird, sollte ein System synthetisiert werden, welches die photoschaltbare Einheit möglichst dicht an der Porenwand verankert hat und trotzdem weiterhin schaltbar ist.

3 Charakterisierungsmethoden

In dieser Arbeit wurden vor allem die analytischen Methoden, die in der anorganischen Festkörperchemie etabliert sind, eingesetzt. Die Bindungsverhältnisse konnte hierbei mittels der optischen Spektroskopiearten wie IR- (Infrarot), UV/Vis- (Ultraviolett/visible) und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Das Messen von NMR (nuclear magnetic resonance)-Spektren erwies sich als wichtige Methode, um die Bindungsverhältnisse an den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Kernen zu klären. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung konnten diese Spektren aufgenommen werden. Die Quantifizierung der organischen Bestandteile wurde mittels Elementaranalyse und der anorganischen Bestandteile mittels EDX (energiedispersive Röntgenabsorption)-Analyse vorgenommen. Zur Überprüfung der Struktur wurden die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Neben den Standardmethoden (Tabelle 3.1) wurden auch spezielle Apparaturen verwendet; hierzu zählen Gaschromatographen mit unterschiedlichen Detektionsarten verwendet. Für den Nachweis organischer Substanzen wurde ein Flammenionisationsdetektor eingesetzt (Oxidation von Cyclohexan) und für den Nachweis eines Gasgemisches wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet (photokatalytische Wasserstoffentwicklung). Das Trägergas war jeweils Argon. Es wurde auch eine spezielle Apparatur zur Untersuchung der Bildung mesoporöser Organosilica verwendet, welche nun im Folgenden näher beschrieben wird.

Die in Abbildung 3.1 gezeigte Apparatur verfügt über einen Glasreaktor, der mit unterschiedlichen Elektroden versehen werden kann. In dem gezeigten Aufbau ist eine pH-Elektrode angeschlossen. Des Weiteren sind noch ein Temperaturfühler zur Temperaturkontrolle sowie ein Rückflusskühler aufgebaut. Ganz rechts ist die ATR(Attenuated Total Reflection)-IR-Sonde zu sehen, diese Sonde ermöglicht die Verfolgung der Bildung des amorphen Organosilica aus der Lösung. Der Messbereich der Sonde beträgt von 1950 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} und es können alle 30s IR-Spektren aufgenommen werden.

Tabelle 3.1. benutze Charakterisierungsmethoden.

Charakterisierungsmethode	Bedingungen/ Präparation	Gerätebezeichnung Hersteller
Elementaranalyse (CHNS)	He-Trärgas; Verbrennung in O ₂ bei 1010°C; Detektion über Wärmeleitzelle	EuroEA3000 Elemental Analyzer Eurovektor
IR-Spektrometer	reines Pulver KBr-Pille	Alpha-P Bruker (Messbereich: 4000-300 cm ⁻¹) Mattson ATI Genesis (Messbereich: 3000-450 cm ⁻¹)
Raman-Spektrometer	reines Pulver	Fra 106 Bruker (Messbereich: 3500-50 cm ⁻¹)
Rasterelektronenmikroskopie	reines Pulver auf einem Kohlenstoffgrid	Philips XL30
UV/Vis-Spektroskopie	Reflektionsmessungen, BaSO ₄ , 300K, 200-800nm	Cary5 Varian Techtron Pty.
Kernresonanzspektroskopie (Flüssigkeit) ¹ H-NMR ¹³ C-NMR	300 MHz; 300K; TMS 7,5 MHz; 300K; TMS	FT-NMR-Spektrometer ARX 300 Bruker
Kernresonanzspektroskopie (Festkörper) ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, ²⁹ Si-NMR	4 mm Bruker MAS Rotor 7 T spinning time 4- 12 kHz	Avance III solid state NMR Bruker
Röntgenpulver- diffraktometrie	Reflektionsgeometrie CuK _α = 1,5405 Å	XPert Pro PANalytical
Sorptionsmessung	2h bei 100°C unter Vakuum ausheizen	BEL SorpMax und SorpMini BEL Japan INC
Cyclovoltammetrie	Parafin-imprägnierte Graphit-Arbeits Elektrode Ag/Ag ⁺ -Referenzelektrode Pt-Gegenelektrode Tetrabutylammonium- hexafluorophosphat in Acetonitril (Elektrolyt)	M273A-Potentiostat EG&G PAR

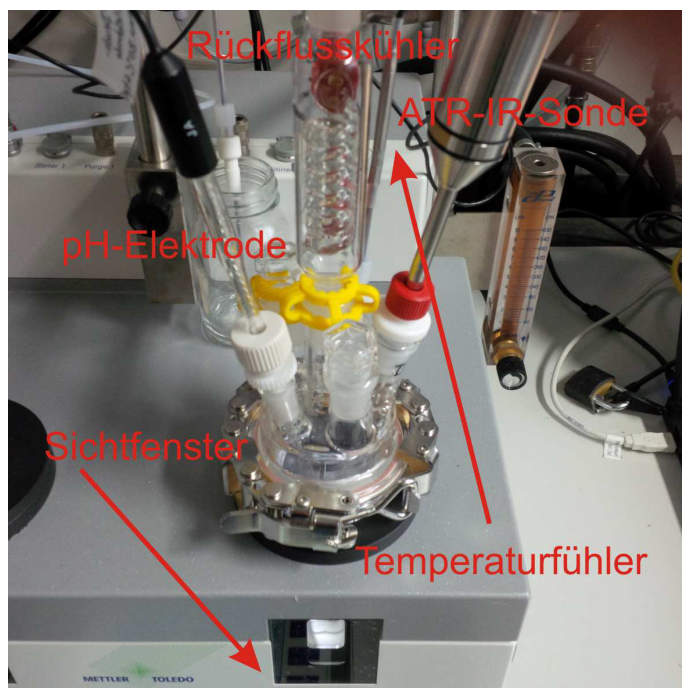


Abbildung 3.1. Apparatur zur Untersuchung des Bildungsmechanismus von mesopores Organosilica.

3.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das getrocknete Toluol wurde über CaH_2 in N_2 -Atmosphäre getrocknet.

Tabelle 3.2. In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller/ Lieferant	Reinheit
APTES	Fluka	reinst
BTEB	Sigma-Aldrich	95 %
CaH ₂	Sigma-Aldrich	95 %
Ce(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %
Chloroform	Walter CMP	technisch
Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %
DMSO-d ₆	Deutero	99 %
Eisessig	Walter CMP	99 %
Ethanol	Walter CMP	MEK vergällt, technisch
Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %
HCl	Acros	37 %-ige wässrige Lösung
Ibuprofen	Abcr	99 %
K ₂ CO ₃	Walter CMP	99 %
KOH	Grüssing	reinst
La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %
NaOH	Grüssing	reinst
Nitrosobenzol	Sigma-Aldrich	97 %
OTAC	Abcr	97 %
P123	Sigma-Aldrich	
<i>p</i> -Aminobenzoesäure	Sigma-Aldrich	99 %
Petrolether (Sdp. 60-90° C)	Grüssing	99,9 %
Rhodamin B	Alfa Aesar	
Ta ₂ O ₅	Sigma-Aldrich	99 %
TEOS	Sigma-Aldrich	96 %
Thionylchlorid	Alfa Aesar	99 %
Toluol	Walter CMP	reinst
TTIP	Fluka	reinst

4 Experimenteller Teil

Silica-basierte poröse Netzwerke werden über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt. Dieser ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt.

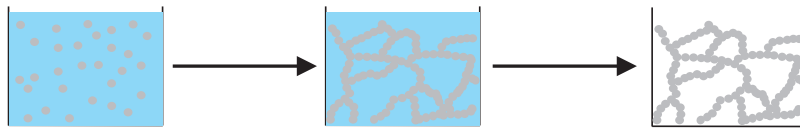
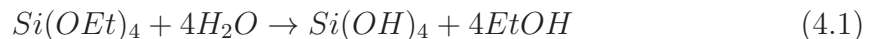


Abbildung 4.1. Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses (blau: Lösungsmittel, Wasser; grau: Silica-Partikel).

Bei diesem Prozess wird zunächst eine Silicaquelle in ein Lösungsmittel gegeben. Die Silicaquelle ist häufig ein Tetraalkoxysilan und am häufigsten werden TEOS (Tetraethoxysilan) und TMOS (Tetramethoxysilan) verwendet. Es können auch bisilylierte, organisch verbrückte Prekursoren, wie sie in Abbildung 1.12 vorgestellt wurden, verwendet werden. Zur Vereinfachung der weiteren Schritte wird für die folgenden Teilreaktionen eine rein anorganische Silicaquelle angenommen.

Nachdem TEOS und TMOS dem wässrigen Medium hinzugefügt wurden, beginnt die Hydrolysereaktion (4.1).



Der nächste Reaktionsschritt stellt die Kondensation unter Bildung von SiO_2 -Partikeln dar (4.2 und 4.3). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse und der Kondensation sind pH-Wert abhängige Reaktionen.



So verläuft die Kondensation im basischen Milieu wesentlich schneller als im sauren.^[156, 157] Aus den bereits gebildeten Silicapartikeln und dem vorhandenen

Lösemittel bildet sich zunächst eine Suspension, aus der durch anschließendes Altern ein Gel entsteht. Bei diesem Gel lagern sich die Silicapartikel zusammen und bilden ein Netzwerk mit Lösemittelschlüssen. Diese Lösemittelmoleküle können nun durch Trocknen entfernt werden und es kann ein poröses Netzwerk erhalten werden. Dieser Sol-Gel-Prozess ist wie bereits erwähnt in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

Bei den in dieser Dissertation durchgeführten Synthesen wurde analog verfahren und um eine geordnete Porenstruktur zu erhalten, wurden geeignete Tenside als Template zugefügt (vgl. Abschnitt 1.1.1). Die Synthesen wurden in Teflongefäßen bzw. Stahlautoklaven mit Tefloneinsätzen durchgeführt, wobei der pH-Wert, die Tenside und auch die Silicaquellen variiert wurden. Alle porösen Silicanetzwerke wurden nach der Synthese abfiltriert und mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen. Die Tenside wurden mittels Soxhlet-Extraktion mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und konzentrierter Salzsäure im Verhältnis von 1000 mL : 37 mL für 24 Stunden entfernt. Abweichungen von diesem Standardprozess sind bei den jeweiligen Synthesevorschriften vermerkt. Die Synthesen aller vorgestellten Materialien wurden mehrfach durchgeführt und die gezeigten Ergebnisse sind alle reproduzierbar.

Die Chemikalien wurden in gelieferter Reinheit verwendet, falls nicht anders beschrieben. Eine Übersicht aller verwendeter Chemikalien mit Hersteller und Reinheit ist Tabelle 3.2 in Kapitel 3 zu entnehmen. Die getrockneten Lösungsmittel wurden destillativ über Calciumhydrid in Stickstoffatmosphäre getrocknet.

Alle Messungen, die in dem Ergebnisteil nicht explizit gezeigt werden, können dem Anhang entnommen werden. Weiterhin werden teilweise nur Ausschnitte der gemessenen Spektren gezeigt. Die Spektren über den gesamten Messbereich können ebenfalls dem Anhang entnommen werden. Alle im Anhang befindlichen Abbildungen, Gleichungen, Kapitel und Tabellen tragen den Buchstaben A zur besseren Identifizierung.

4.1 Synthese der Silicamaterialien

Die allgemeinen Synthesen von denen als Ausgangsmaterialien verwendeten Silicamaterialien werden nun vorgestellt und die Produkte charakterisiert.

4.1.1 SBA-15

Synthese von SBA-15^[11]

20,00 g P-123 wurden in 600 mL destilliertem Wasser und 61 mL konzentrierter Salzsäure gelöst. Anschließend wurden 40,00 g (0,192 mol) TEOS hinzugefügt und für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in einen Teflonbehälter überführt und für 24 Stunden bei 80 °C erhitzt.

Elementaranalyse

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse des Soxleth-extrahierten SBA-15 Materials dargestellt.

Tabelle 4.1. Elementaranalyse von Soxleth-extrahierten SBA-15.

	C [%]	H [%]
SBA-15	6,00	2,00

Der Anteil an Kohlen- und Wasserstoff kommt durch geringe Reste an Templat im Netzwerk zu Stande. Diese Rückstände können über die Extraktion nicht entfernt werden und behindern die anschließenden Funktionalisierungsschritte nicht.

Infrarot-(IR)-Spektroskopie

In Abbildung 4.2 ist das Spektrum von einem reinen Soxleth-extrahierten SBA-15-Material dargestellt. Die Signale bei 1055, 791 und 433 cm^{-1} belegen, dass es sich bei dem Material um ein kondensiertes Silica-Material handelt (Si-O-Si-Valenzschwingungen), das weiterhin Silanolgruppen besitzt. Die Bande bei 1055 cm^{-1} unterscheidet sich in ihrer Breite von den restlichen Banden im IR-Spektrum. Bei näherer Betrachtung dieser Bande bei 1055 cm^{-1} fällt auch auf, dass sie eine asymmetrische Bandenform ausprägt. Die Asymmetrie und die Breite lassen sich auf die amorph kondensierten Silicaeinheiten im Netzwerk zurückführen. Diese kondensierten Silicaeinheiten verfügen über unterschiedlich lange Si-O-Bindungenlängen und

aus den unterschiedlichen Bindungslängen resultieren unterschiedliche Kraftkonstanten der Bindungen. Die Kraftkonstante ist proportional zu der Lage der Absorptionsbande. Somit kann sowohl die Breite als auch die Asymmetrie mit den unterschiedlichen Si-O-Spezies erklärt werden. ^[158–160] Die Banden bei 3384 und 953 cm^{-1} bestätigt die Anwesenheit von Silanolgruppen. Die C-H-Valenzschwingung bei 554 cm^{-1} kann auf geringe Reste an Templat in den Poren zurückgeführt werden. Zusätzlich ist noch eine Absorption bei 1636 cm^{-1} erkennbar, die der Streckschwingung von adsorbiertem Wasser zuzuordnen ist (siehe Tabelle 4.2). ^[161]

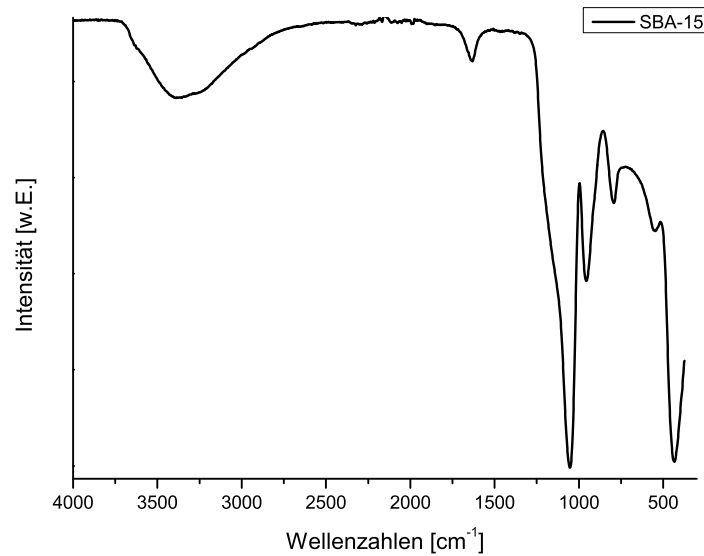


Abbildung 4.2. IR-Spektrum von SBA-15.

Tabelle 4.2. Zuordnung der im IR-Spektrum 4.2 beobachteten Banden.

Wellenzahlen [cm^{-1}]	Zuordnung der Schwingung
3384	$\nu(\text{O-H})$ ^[162–164]
1636	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) ^[162, 163, 165]
1055	$\nu_{asym}(\text{Si-O-Si})$ ^[166–169]
953	$\nu(\text{Si-OH})$ ^[162, 164, 170]
791	$\nu_{sym}(\text{Si-O-Si})$ ^[162, 163, 166–168, 171–173]
554	$\delta(\text{C-C})$ ^[174]
433	$\delta_{rocking}(\text{Si-O})$ ^[166–168, 172, 173]

NMR-Spektroskopie

Über den NMR-aktiven ^{29}Si -Kern können unterschiedliche Kondensationsstufen sowie der organisch gebundene Teil in SBA-15 quali- und quantifiziert werden. Dabei werden die Signale in unterschiedliche Zweige unterteilt. ^[175-177] In Abbildung 4.3 ist eine Auswahl der verschiedenen Zweige und die dazugehörigen chemischen Verschiebungen dargestellt.

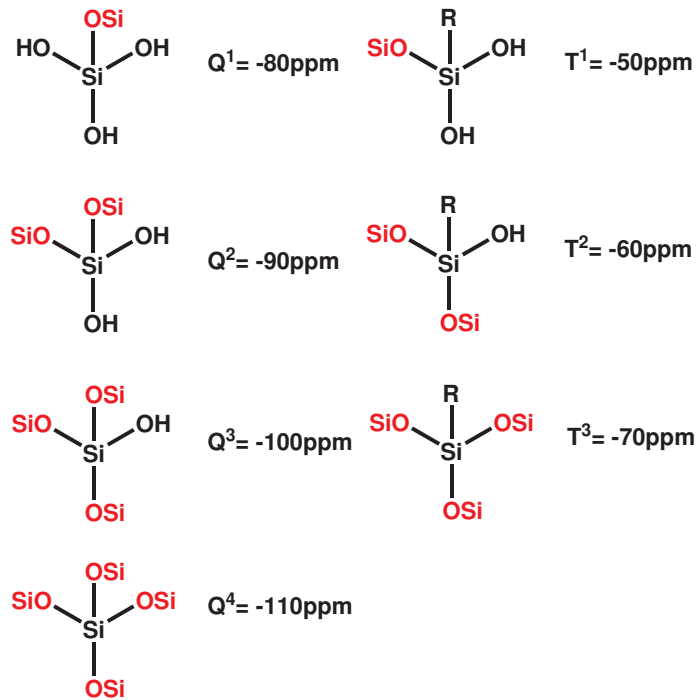


Abbildung 4.3. Auswahl der unterschiedlichen Zweige, die in einem ^{29}Si -NMR auftreten können.

Im ^{29}Si -CP(Cross-Polarisation)-MAS(magic-angle-spinning)-NMR-Spektrum von SBA-15 können nur Q-Zweige beobachtet werden ($Q^2 = -91$ ppm, $Q^3 = -101$ ppm, $Q^4 = -110$ ppm; Abbildung 4.4). Diese Beobachtung unterstreicht somit, dass es sich um ein reines Silicamaterial handelt, da bei anorganisch-organischen Hybridmaterialien T-Zweige (vgl. Abbildung 4.3) auftreten. Die Lage der Signale stimmt sehr gut mit den literaturbekannten Werten von 92 ppm für den Q^2 , 99 ppm für den Q^3 und 109 ppm für den Q^4 -Zweig überein. ^[133] Die unterschiedlichen Intensitäten der Signale lassen Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad zu, welcher durch Integration der Signale bestimmt werden kann. Die Integration ergibt, dass der Q^2 -Zweig mit 10% nur schwach ausgeprägt ist. Das bedeutet, dass die meisten Silica-Einheiten stark kondensiert und relativ wenige Silanolgruppen im Material vorhanden sind

(Q³ (65%), Q⁴ (24%)). Die Integration und die erhaltenen Flächeninhalte sind der Abbildung A.1 im Anhang zu entnehmen. Weiterhin fällt im ²⁹Si-NMR-Spektrum von SBA-15 (Abbildung 4.4) eine starke Linienverbreiterung der Signale auf. Diese Verbreiterung resultiert aus den unterschiedlichen Silicaeinheiten, die durch ihre unterschiedlichen Anordnungen unterschiedliche chemische Umgebungen ausprägen und somit eine geringe chemische Verschiebung im NMR-Spektrum verursachen. [178] Diese Verbreiterung ist mit der Linienverbreiterung des IR-Spektrums von SBA-15 (Abbildung 4.2) vergleichbar und wird ebenfalls durch den amorphen Charakter des Materials hervorgerufen.

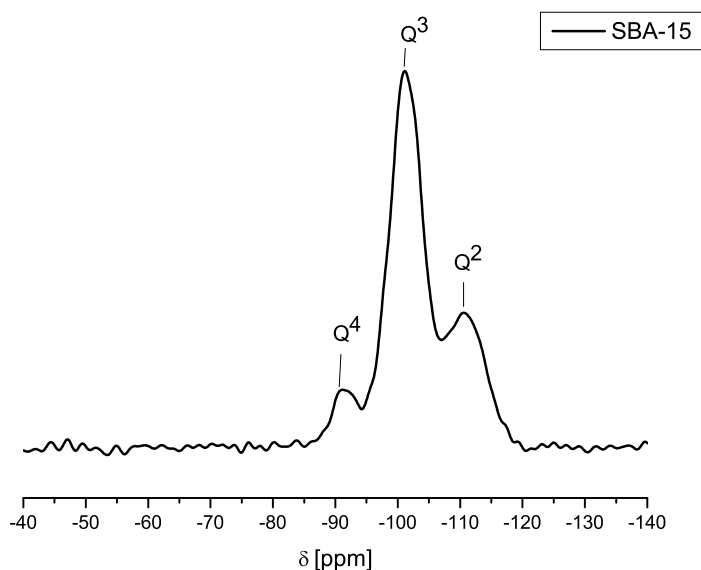


Abbildung 4.4. Festkörper-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Mesoporöse Silicamaterialien bestehen aus amorph kondensierten Silicaeinheiten, die die Porenwände bilden. Die Porenstruktur selbst ist periodisch angeordnet und führt in Röntgenpulverdiffraktogrammen zu Reflexen, die durch die Elektronendichteunterschiede zwischen der Pore und der Porenwand hervorgerufen werden. Die Anzahl und Lage der Reflexe sind von der Porenstruktur und der Porengröße abhängig. Bei SBA-15 treten auf Grund der hexagonalen Anordnung der Poren drei Reflexe im Kleinwinkelbereich (bei SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 6 nm liegen die Reflexe bei 0,8, 1,5 und 1,7 °2θ (Abbildung 4.6), Literatur: 0,8, 1,5 und 1,7 °2θ [11])

auf. Die literaturbekannten Werte für ein SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 6,0 nm entsprechen exakt den hier erhaltenen Reflexlagen. Aus dem Umformen der quadratischen Bragg-Gleichung für das hexagonale Kristallsystem und unter Verwendung des d-Wertes des 10-Reflexes kann mit Hilfe folgender Gleichung 4.4 der Abstand a zwischen zwei Porenmitten erhalten werden: [11, 179]

$$a = \frac{2d}{\sqrt{3}} \quad (4.4)$$

Dies ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

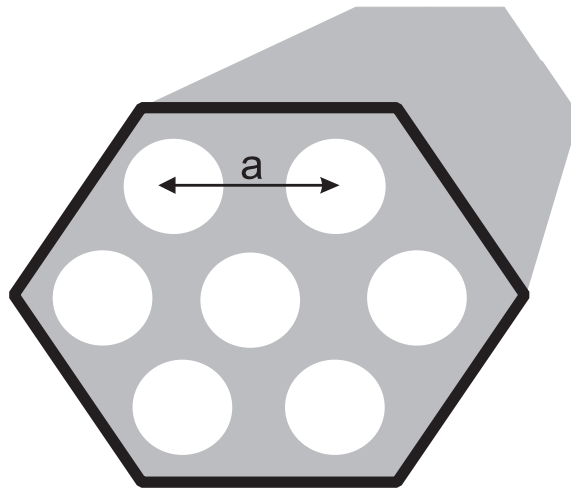


Abbildung 4.5. hexagonale Porenstruktur von SBA-15 (grau: amorph kondensiertes Silica, weiß: zylindrische Poren nach dem Extrahieren oder Kalzinieren).

Weiterhin kann angenommen werden, dass der Abstand zweier Porenmitten genau dem Doppelten des Porendurchmessers entspricht. TEM-Aufnahmen bestätigen, dass der Porendurchmesser ungefähr der Wanddicke entspricht. [11]

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von SBA-15 (Abbildung 4.6) sind die erwarteten drei Reflexe bei 0,8, 1,5 und 1,7 °2 θ zu erkennen und aus der quadratischen Bragg-Gleichung ergibt sich für den (10)-Reflex ein a -Wert von 11,8 nm, was einem Porendurchmesser von 5,9 nm entspricht. Das Ergebnis stimmt gut mit dem erwarteten Porendurchmesser von 6,0 nm für das SBA-15-Material und der Literatur überein. [11]

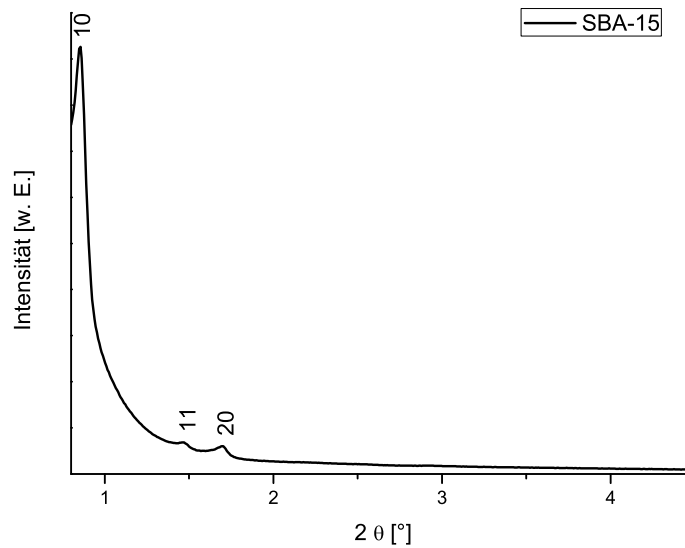


Abbildung 4.6. Röntgenpulverdiffraktogramm von SBA-15.

Stickstoffphysisorption

Zur weiteren Bestimmung der Porengröße wurden auch Stickstoffphysisorptionsmessungen durchgeführt. Die gemessene Isotherme kann anschließend durch unterschiedliche Methoden ausgewertet werden. Im Anhang in Kapitel A.1 wird näher auf die verwendeten Auswertemethoden eingegangen. Alle Auswertungen der gemessenen Isothermen sind ebenfalls im Anhang zu finden. Die Isotherme (Abbildung 4.7) zeigt zunächst, dass es sich bei der Substanz um ein mesoporöses Material handelt, da sie den exakten Verlauf einer Typ IV-Isotherme nach der IUPAC-Klassifizierung zeigt (vgl. Abschnitt 1.5).^[152] Aus der BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Auswertung (Abbildung A.2) wird eine spezifische Oberfläche von $736 (\pm 104) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und über die BJH (Barett-Joyner-Halenda)-Methode eine Porenverteilung im Bereich von 3,3 bis 6 nm mit einem Maximum bei 4,7 nm ermittelt (Abbildung A.3). Die Werte der erhaltenen Oberfläche und des Porendurchmessers stimmen gut mit dem Literaturwert von $780 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und 6,0 nm überein.^[11] Die Abweichung des Porendurchmessers von 1,3 nm liegt im Bereich der Messungenauigkeit. Der Fehler der spezifischen Oberfläche ist mit $104 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ relativ groß und zeigt, dass die BET-Methode nur auf die Größenordnung der spezifischen Oberfläche schließen lässt. Die BET-Methode selbst beruht auf vielen Annahmen, die nur teilweise auf reale Systeme anwendbar sind, wie beispielsweise eine vollständig homogene Oberfläche der Probe (näheres in Kapitel

A.1). Dennoch ist die BET-Methode eine geeignete Methode zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Stickstoffphysisorptionsmessung stimmen sehr gut überein und es liegt ein Material mit einem Porendurchmesser von etwa 5 nm vor.

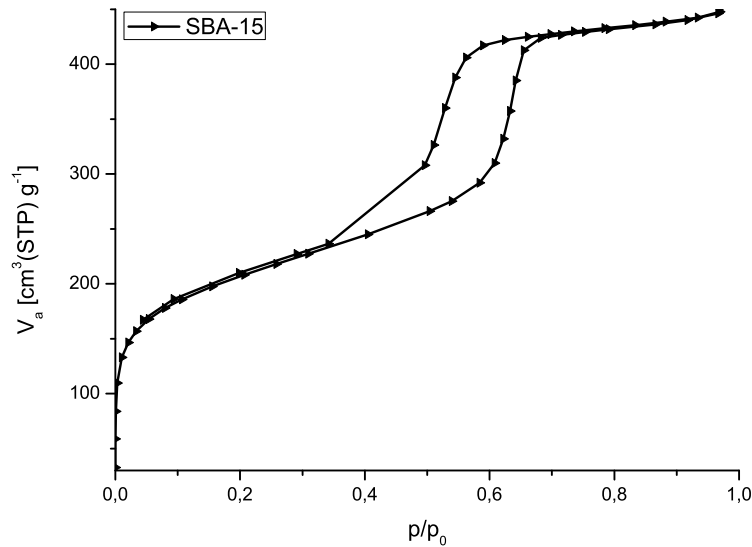


Abbildung 4.7. Stickstoffphysisorptionsisotherme von SBA-15.

4.1.2 Benzylverbrückter PMO mit nicht-ionischem Tensid

Bei der Synthese der organisch verbrückten Materialien findet, wie bei den reinen Silicamaterialien, zunächst die Hydrolyse und anschließend die Kondensation des Prekursors statt (vgl. Gleichungen 4.1 und 4.2). Bei der Bildung von periodisch mesopores Organosilicas ist der Prekursor ein bissilyliertes, organisches Molekül. In dieser Dissertation wurden ausschließlich 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) als organischer Prekursor verwendet. In Abbildung 4.8 ist die Hydrolyse und Kondensation des BTEB-Prekursors stark vereinfacht dargestellt.

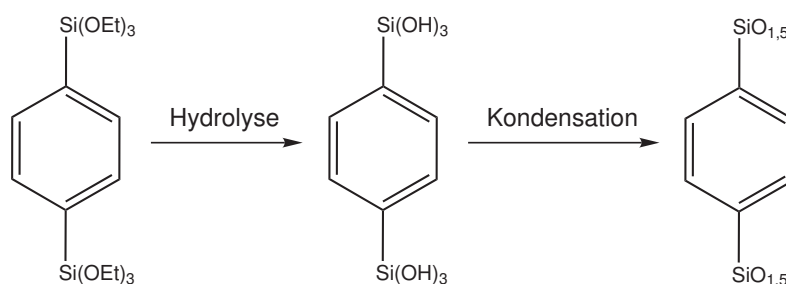


Abbildung 4.8. Schematische Darstellung der Hydrolyse und der Kondensation des verwendeten 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol-Prekursor.

Synthese des benzylverbrückten PMOs mit nicht-ionischem Tensid ^[180] (PMO(P123))

1,02 g P-123 wurden in 30 mL 0,1M Salzsäure und 9 mL dest. Wasser gelöst. Anschließend wurden 1,01 g (2,51 mmol) BTEB zugegeben und die Lösung für 20 Std. bei 40 °C gehalten. Daraufhin wurde das Gemisch in einen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt und bei 100 °C für 22 Stunden getempert.

Elementaranalyse

In Tabelle 4.3 sind die gemessenen und theoretischen Kohlen- und Wasserstoffgehalte des benzylverbrückten PMOs vergleichend gegenüber gestellt.

Tabelle 4.3. Elementaranalyse des benzylverbrückten PMO, der mit einem nicht-ionischen Tensid synthetisiert wurde.

	C [%]	H [%]
berechnet	39,98	2,24
gemessen	35,88	4,04

Es fällt auf, dass der Kohlenstoffgehalt geringer ist im Vergleich zum theoretischen Wert und der Wasserstoffgehalt etwas zu groß ist. Dies kann daran liegen, dass nicht alle Silylestermoleküle kondensiert sind, sondern teilweise noch hydrolysiert vorliegen. Außerdem könnte physisorbiertes Wasser den Wasserstoffgehalt erhöhen.

IR-Spektroskopie

In Abbildung 4.2 ist das IR-Spektrum des benzylverbrückten PMOs, der unter sauren Bedingungen synthetisiert wurde, dargestellt. Zunächst fällt die sehr breite Ab-

sorptionsbande bei 3367 cm^{-1} auf. Diese Bande kann Streckschwingungen von adsorbierten Wassermolekülen zugeordnet werden. ^[162, 163] Bei größeren Wellenzahlen (3743 cm^{-1}) ist noch eine schwach ausgeprägte Bande erkennbar. Diese kann mit einer O-H-Streckschwingung, wie sie in Silanolgruppen auftritt, beschrieben werden. ^[165, 181, 182] Die Anwesenheit von Silanolgruppen wird weiterhin durch die Absorptionsbande bei 880 cm^{-1} bestätigt, da es sich hierbei um eine Deformationsschwingung der Silanolgruppe handelt. ^[183, 184] Die Absorptionsbande bei 1635 cm^{-1} steht für die Deformationsschwingung von adsorbierten Wassermolekülen und bestätigt somit zusammen mit der breite Bande bei etwa 3367 cm^{-1} die Anwesenheit von Wassermolekülen im Material. Weiterhin können die Absorptionsbanden bei $3067, 2974, 1379, 1154, 773, 645$ und 632 cm^{-1} dem aromatischen para-substituierten Benzolkernen (1,4-Substitution am aromatischen Kern), die die anorganischen Silicaeinheiten miteinander verbrückten, zugeordnet werden. Die Banden bei $1204, 1052, 1019, 917$ und 809 cm^{-1} zeigen die Anwesenheit von kondensierten Silicaeinheiten. Die Lage der Banden stimmt gut mit den literaturbekannten Werten für amorphe, poröse, silicabasierte Netzwerke überein. ^[162, 163, 169, 172, 183] Die detaillierte Zuordnung der verschiedenen Banden kann Tabelle 4.4 entnommen werden. Weiterhin tritt eine Absorption bei 518 cm^{-1} auf, die die erfolgreiche Verknüpfung von der organischen, aromatischen Funktionalität mit der anorganischen Silicaeinheit bestätigt, da diese einer Si-C-Valenzschwingung entspricht. Die Linienbreiten unterscheiden sich stark voneinander. Die Verbreiterung lässt sich hier mit dem amorphen, ungeordneten Charakters des Silicamaterials erklären. Die Si-O-Einheiten haben keine identischen Bindungsabstände und daraus resultieren unterschiedliche Kraftkonstanten der Bindungen, welche wiederum durch leichte Verschiebungen im IR-Spektrum sichtbar werden, d.h. die Verbreiterung kommt durch gering verschobene Absorptionsbanden in diesem Bereich zustande. Berechnungen zu Si-O-Bindungslängen zeigen weiterhin, dass bei solch amorphen, porösen Materialien wahrscheinlich unterschiedliche Bicyklen im Material vorliegen und mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen. ^[158] In Tabelle 4.4 ist die Zuordnung der Signale zusammengefasst. Die Lage und auch die Form der Banden zeigen, dass es sich bei dem untersuchten Material um ein anorganisch-organisches Hybridnetzwerk handelt, das über Silanolgruppen verfügt und aus kondensierten Silicaeinheiten, die über para-disubstituierte Benzolkerne verbrückt sind, besteht.

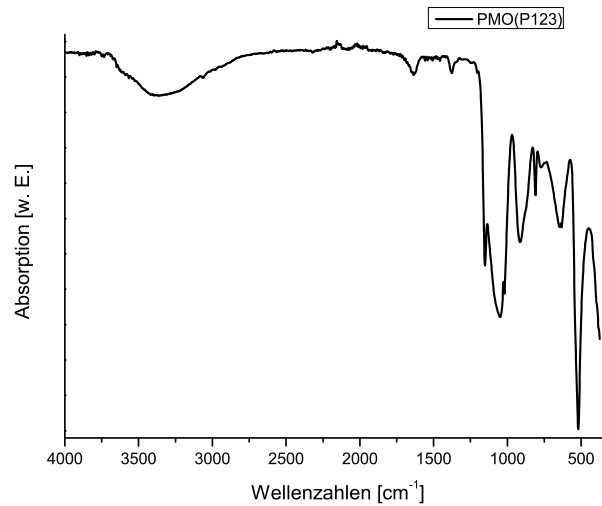


Abbildung 4.9. IR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit P123 als Templat hergestellt wurde.

Tabelle 4.4. Zuordnung der im IR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMO, der mit P-123 als Templat hergestellt wurde.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3743	$\nu(\text{Si-OH})$ [165, 181, 182]
3367	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3067	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2974	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
1635	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1379	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1154	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
1052	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1019	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
917	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
880	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
809	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
773	$\delta_{oop}(\text{C-H})$ [174]
646	$\delta_{oop}(\text{C-C})$ [174]
632	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174]
519	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]

NMR-Spektroskopie

^{13}C -NMR

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMOs (Abbildung 4.10), der mit Pluronic P-123 als Templat hergestellt wurde, zeigt ein Signal bei 133 ppm. Diese chemische Verschiebung kann den aromatischen Kernen des PMOs zugeordnet werden und steht in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten, porösen Feststoff ($\delta = 133$ ppm).^[192] Das Auftreten eines einzelnen Signals ist signifikant bei para-disubstituierten Aromaten. Alle Kohlenstoffatome, die eine Bindung zu einem Wasserstoffatom ausprägen, liegen in identischer chemischer Umgebung vor und liefern daher nur ein einziges Signal. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum kann somit geschlossen werden, dass alle vorhandenen Prekursormoleküle nun verbrückend vorliegen, da sich die chemische Verschiebung nur um 1 ppm von Prekursormolekül zu Hybridmaterial verändert hat (Prekursor: $\delta = 134$ ppm^[39, 190]). Die Breite der Bande fällt wie auch bei der IR-Spektroskopie auf und ist wiederum mit der Bildung eines amorphen Netzwerkes, in dem die aromatischen Einheiten in gering veränderten chemischen Umgebungen vorliegen, zu erklären. Wäre es während der Bildung des Festkörpers zu Bindungsbrüchen gekommen, so müssten zusätzliche Signale im NMR-Spektrum erkennbar sein. Die in Abbildung 4.10 mit * gekennzeichneten Rotationsseitenbanden treten bei Festkörper-NMR-Spektren, die mit der Magic-Angle-Spinning-(MAS)-Methode gemessen wurden, durch die Rotation um genau diesen magischen Winkel auf. Die Lage der Rotationsseitenbanden bzw. der Abstand von den Seitenbanden zu den Signalbanden ist von der Feldstärke des angelegten Magnetfeldes während der Messung und der verwendeten Rotationsfrequenz abhängig.

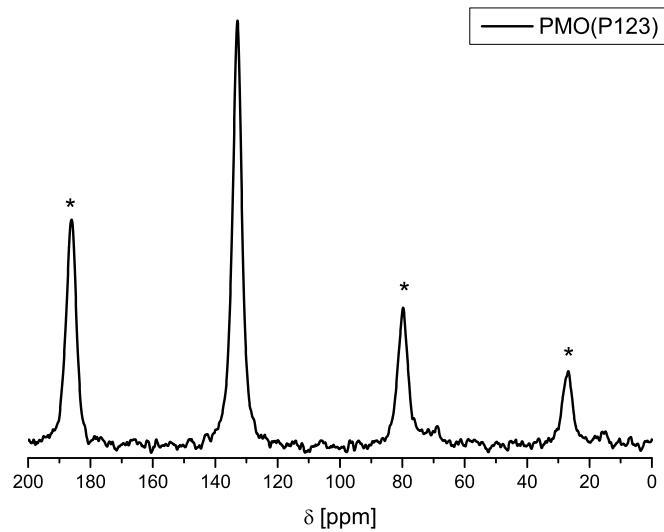


Abbildung 4.10. Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit P-123 als Templat hergestellt wurde (mit * sind die Rotationsseitenbanden des Signals bei 133 ppm gekennzeichnet).

^{29}Si -NMR

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum in Abbildung 4.11 weist drei T-Zweige auf. Bei -62 ppm tritt der T^1 -, bei -71 ppm der T^2 - und bei -78 ppm der T^3 -Zweig auf. Die Lage und Anzahl stimmt sehr gut mit der Literatur überein (T^1 : $\delta = -62$ ppm, T^2 : $\delta = -72$ ppm, T^3 : $\delta = -78$ ppm).^[180, 192] Die Integration der Signale ergibt, dass der T^2 - und der T^3 -Zweig mit jeweils 42% bzw. 46% dominieren, was auf ein stark kondensiertes Netzwerk schließen lässt. Der T^1 -Zweig, welcher 12% beträgt, weist auf Silanolgruppen im Material hin. Die Werte der Integration können Abbildung A.4 im Anhang entnommen werden. In dem ^{29}Si -NMR-Spektrum fällt auf, dass im Vergleich zum ^{29}Si -NMR-Spektrum von SBA-15 (Abbildung 4.4) nur T-Zweige auftreten. Dies liegt daran, dass wir hier ein anorganisch-organisches Hybridmaterial vorliegen haben, bei dem jede anorganische Einheit über eine Si-C-Bindung kovalent mit der organischen Einheit verknüpft ist. Ein Bindungsbruch der Si-C-Bindung hätte somit zur Folge, dass Q-Zweige im Bereich von etwa -80 bis -110 ppm (vgl. Abbildung 4.3) auftreten würden. Es sind keinerlei Q-Zweige sichtbar und somit kann von einem intakten, anorganisch-organischen Hybridmaterial ausgegangen werden. Die Signale sind wiederum verbreitert. Dieser Effekt hängt wieder mit dem amorphen Charakter der kondensierten Silicaeinheiten zusammen. Diese liegen nicht geordnet vor, führen

somit zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen und diese Veränderung der chemischen Umgebung wird wiederum im NMR-Spektrum durch eine leichte chemische Verschiebung sichtbar. Folglich entsteht die Verbreiterung durch Signale, die sich stark überlagern.

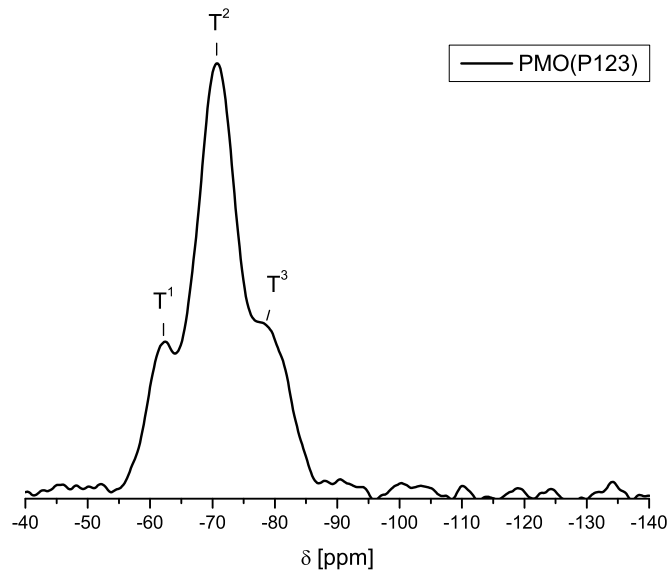


Abbildung 4.11. Festkörper-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit P123 als Templat hergestellt wurde.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des PMO(P123)s (Abbildung 4.12) werden im Kleinwinkelbereich drei Reflexe ($0,9, 1,6, 1,8^\circ 2\theta$) beobachtet, d.h. das Material weist eine 2D-hexagonale Porenstruktur auf und der Porendurchmesser kann mit Hilfe von Gleichung 4.4 zu 5,6 nm ($a = 11,2$ nm) abgeschätzt werden. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Produkten der literaturbekannten Synthesen und weichen nur gering von dem ermittelten Porendurchmesser ab ($a = 10,4/10,7$ nm ^[192]; $a = 11,1$ nm ^[180]). Es wurde ein amorphes Material erhalten, das über eine regelmäßige hexagonale Porenstruktur verfügt. Die Porengröße liegt etwa bei 6 nm.

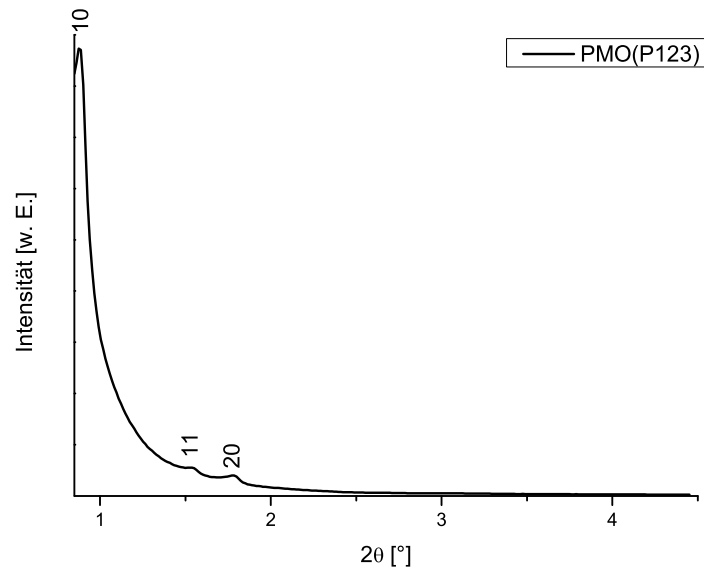


Abbildung 4.12. Röntgenpulverdiffraktogramm des benzylverbrückten PMO(P123)s.

Stickstoffphysisorption

In Abbildung 4.13 ist die Stickstoffphysisorptionsisotherme von dem benzylverbrückten PMO, der mit P123 als Templat hergestellt wurde, dargestellt. Nach der IUPAC-Einteilung liegt eine Typ IV-Isotherme vor, die für mesoporöse Substanzen typisch ist. Die BET-Auswertung ergibt eine spezifische Oberfläche von $863 (\pm 50) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (Abbildung A.5) und eine Porengrößenverteilung im Bereich von 5 bis 7 nm mit einem Maximum bei 5,4 nm. Die Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode ist in Abbildung A.6 dargestellt. Der Fehler der Oberfläche ist bei dem benzylverbrückten PMO (P123) geringer als bei SBA-15. Dieses Ergebnis kann rein mathematisch aus der Fehlerrechnung begründet werden, da der Fehler für größere Oberflächen immer etwas geringer als für kleinere Oberflächen ausfallen sollte. Die SBA-15-Oberfläche ist etwa um $160 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ geringer als die des benzylverbrückten PMO, der mit P123 hergestellt wurde (vgl. Abbildung A.2). Die Größenordnung der Oberfläche und die Porengrößenverteilung stimmen gut mit der Literatur überein (Oberfläche: $800 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ [180] / $792 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ [192] und Porengröße: $4,8 \text{ nm}$ [180] / $6,0 \text{ nm}$ [192]). Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Stickstoffphysisorptionsmessung in Bezug auf die Porengröße von 5,6 und 5,4 nm stimmen gut überein.

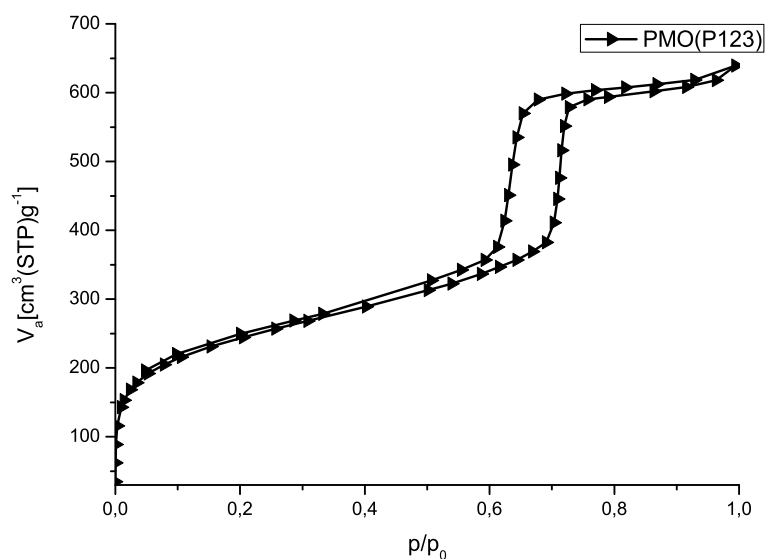


Abbildung 4.13. Sorptionsisotherme von PMO(P123).

4.1.3 Benzylverbrückter PMO mit kationischem Tensid

Synthese des benzylverbrückten PMOs mit kationischem Tensid [43](PMO(OTAC))

1,67 g (4,78 mmol) OTAC (Octadecyltrimethylammoniumchlorid) wurden in 50 mL dest. H_2O und 4 g 6M NaOH gelöst. Anschließend wurden 2,15 g (5,35 mmol) BTEB zugegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde Suspension in einen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt und bei 95 °C für 24 Stunden getempert.

Elementaranalyse

Wie den Werten der Elementaranalyse (Tabelle 4.5) entnommen werden kann, stimmen die Erwartungswerte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt und die gemessenen Werte gut überein. Die geringen Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten liegen im Bereich der Messgenauigkeit der Methode.

Tabelle 4.5. Elementaranalyse des benzylverbrückten PMO, der mit einem OTAC als Tensid synthetisiert wurde.

	C [%]	H [%]
berechnet	39,98	2,24
gemessen	40,34	2,76

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum in Abbildung 4.14 belegt, dass es sich bei dem Material um ein kondensiertes Netzwerk handelt, da die Absorptionsbanden bei 1204, 1050, 1020, 919, 809 und 425 cm^{-1} von Si-O-Valenzschwingungen hervorgerufen werden. Die detaillierte Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4.6 dargestellt. Die Banden stimmen in ihrer Lage sehr gut mit dem bereits vorgestellten benzylverbrückten Material, das mit P123 als Templat hergestellt wurde, überein (vgl. Tabelle 4.4). Bei diesem Vergleich wird ebenfalls sichtbar, dass die Bande bei 425 cm^{-1} nur in dem Silicamaterial, das mit OTAC als Templat hergestellt wurde, auftritt. Die Absorption kann der asymmetrischen Deformationsschwingung einer SiO_3 -Gruppe zugeordnet werden und ist ein Hinweis darauf, dass sich unter basischen Bedingungen ein höher kondensiertes Netzwerk gebildet hat. Im Vergleich mit dem IR-Spektrum des benzylverbrückten PMOs (P123 als Templat, Abbildung 4.9) fällt auf, dass im Bereich zwischen 4000 bis 2500 cm^{-1} (vergrößerter Bereich in Abbildung 4.14) nur sehr geringe Absorptionsintensitäten vorliegen. In diesem Bereich liegen die Schwingungen für Silanolgruppen (bei 3730 cm^{-1}) und für adsorbierte Wassermoleküle (bei 3362 cm^{-1}). Da diese Absorptionen nur durch starke Vergrößerung beobachtet werden können, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem erhaltenen Material um ein hydrophoberes Material im Vergleich zu dem benzylverbrückten PMO, der unter sauren Bedingungen mit P123 als Templat hergestellt wurde, handelt. Der hydrophobe Charakter wird weiterhin durch die schwache Intensität der Bande bei 1635 cm^{-1} angezeigt, da diese Absorption der Deformationsschwingung von adsorbierten Wassermolekülen zugesprochen wird. Diese Beobachtungen sprechen wie auch die bereits erwähnte Bande bei 425 cm^{-1} für einen höheren Kondensationsgrad des Hybridmaterials, da die polaren Silanolgruppen hier ebenfalls zum Großteil als kondensierte Si-O-Einheiten vorliegen. Die Kondensation der Silylestergruppen scheint sogar schneller als die Hydrolyse abgelaufen zu sein. Diese Annahme lässt sich mit der Anwesenheit der Banden bei 759 und 554 cm^{-1} begründen, da diese Absorptionen ebenfalls SiO_3 -Deformationsschwingungen („Umbrella“-Schwingung)

entsprechen, die nach DFT(Dichtefunktionaltheorie)-Berechnungen möglicherweise nicht hydrolysierten Silylestergruppe zugeordnet werden können ^[193] und in dem Material, das im sauren Reaktionsmilieu mit P123 als Templat hergestellt wurde, komplett fehlen (vgl. Abbildung 4.9). Die Beobachtungen, dass die Kondensation im basischen Reaktionsmedium wesentlich schneller als die Hydrolyse ist, stehen auch in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen bzgl. des Wachstums von Silicapartikeln (Stöber-Prozess). ^[194] Die Absorptionsbande bei 515 cm^{-1} beweist, dass es sich bei dem erhaltenen Festkörper, um ein intaktes anorganisch-organisches Hybridmaterial handelt, da sie einer Si-C-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die anderen Absorptionsbanden ($3058, 2979, 1386, 1157, 723$ und 385 cm^{-1}) können Schwingungen der aromatischen Baueinheit zugeordnet werden und zeigen, dass der para-substituierte Aromat (1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol) nun als verbrückende Einheit vorliegt. Die Verbreiterung der Banden (bei $1050, 919$ und 759 cm^{-1}) liegt, wie es bereits bei SBA-15 (Abbildung 4.2) und dem benzylverbrückten PMO (P123) (Abbildung 4.9) beobachtet werden konnte, an der Amorphizität des Materials und den damit verbundenen unterschiedlichen Bindungslängen der Si-O-Bindung im Netzwerk. Das IR-Spektrum des PMO(OTAC) zeigt, dass es sich um ein stark kondensiertes, anorganisch-organisches Hybridnetzwerk handelt. Die Zuordnung der IR-Absorptionsbanden von dem benzylverbrücktem PMO-Material ist in Tabelle 4.6 aufgelistet.

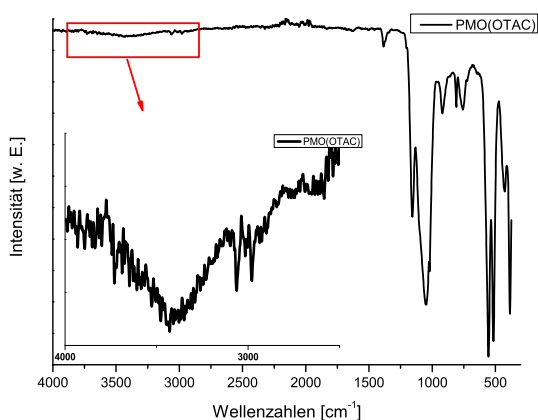


Abbildung 4.14. IR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde.

Tabelle 4.6. Zuordnung der im IR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
3730	$\nu(\text{Si-OH})$ [165, 181, 182]
3362	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3058	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2979	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
1635	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1386	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1157	$\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
1050	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1020	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
919	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
809	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
759	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
723	$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ [174, 189]
554	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
425	$\delta_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [163, 183]
385	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

NMR-Spektroskopie

¹³C-NMR

Das ¹³C-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO (Abbildung 4.15), der im alkalischen Reaktionsmedium hergestellt wurde, weist im Vergleich zu dem benzylverbrückten PMO, der mit P123 hergestellt wurde, zwei zusätzliche Signale auf. Die beiden Signale bei 15 und 58 ppm können nicht hydrolysierten Ethoxygruppen zugeordnet werden und unterstreichen somit die Annahme, dass die Hydrolyse der im Vergleich zu der Kondensation sehr langsam verläuft. Diese pH-Wertabhängigkeit der Hydrolyse bzw. Kondensation wurde für reines Silicamaterial bereits in Kapitel 4 erwähnt [156, 157, 194] und wurde auch für den verwendeten BTEB-Prekursor beobachtet. [195] Das intensivste Signal des ¹³C-NMR-Spektrum bei 132 ppm resultiert aus den tertiären Kohlenstoffatomen des aromatischen Kerns. Die beobachtete Signallage stimmt gut mit den NMR-Signalen für die aromatischen Kohlenstoffatome des Pre-

kursors ($\delta=134$ ppm^[39, 190]), des benzylverbrückten PMOs (P123) ($\delta=133$ ppm) und des literaturbekannten PMOs, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde ($\delta=133$ ppm) überein.^[43]

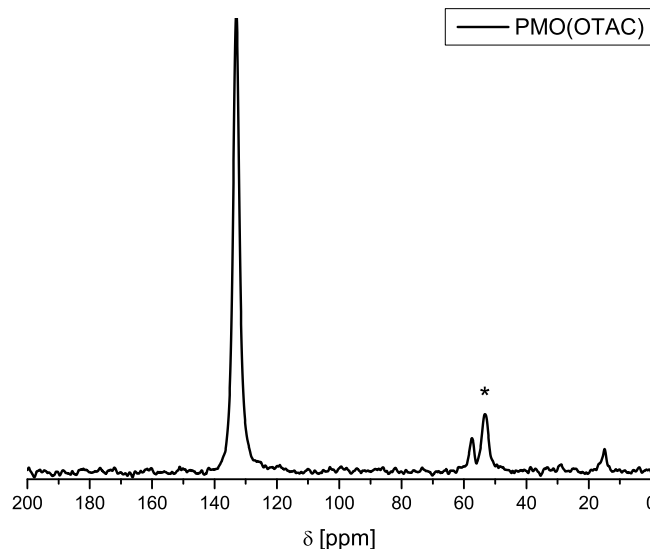


Abbildung 4.15. Festkörper-¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde (mit * ist die Rotationsseitenbande des Signals bei 133 ppm gekennzeichnet).

²⁹Si-NMR

Im ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4.16) treten nur zwei T-Zweig-Signale auf. Das T²-Signal ist bei -71 ppm und das T³-Signal bei -80 ppm lokalisiert. Die Integration der Signale ergibt für T² = 44% und für T³ = 56%. Des Weiteren fällt auf, dass der T¹-Zweig, der auf eine Spezies mit zwei OH-Gruppen (vgl. Abbildung 4.3) hinweist und bei dem PMO (P123) noch mit einem Anteil von 12% (vgl. Abbildung 4.11) vorlag, vollständig fehlt. In der Literatur treten auch nur diese zwei T-Zweige mit der selben hier beobachteten chemischen Verschiebung.^[43] Das Fehlen des T¹-Zweiges wie auch das Verhältnis von T² zu T³ von 1:1,3 weist auf ein stark kondensiertes Netzwerk mit geringem Anteil an Silanolgruppen hin. Die Annahme, dass die Kondensation unter alkalischen Reaktionsbedingungen schneller als die Hydrolyse verläuft^[156, 157, 194], kann auch durch die NMR-Spektroskopie anhand des geringen Anteils der Silanolgruppen im erhaltenen PMO-Material unterstrichen werden. Das Fehlen von Q-Zweigen (Bereich von -80 bis -110 ppm, vgl. Abbildung 4.3) zeigt, dass sich die Reaktionsbedingungen gut zur Bildung anorganisch-organischer

Hybridmaterialien mit intakter Si-C-Bindung eignen.

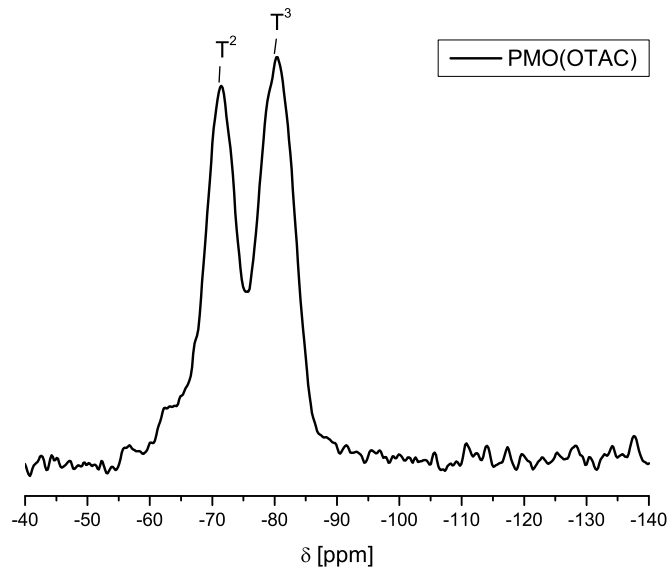


Abbildung 4.16. Festkörper- ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO(OTAC) (Abbildung 4.17) sind im Kleinwinkelbereich drei Reflexe zu erkennen. Die Reflexe bei $2,0$ und $3,5$ $^{\circ}2\theta$ können dem (10)- und dem (11)-Reflex zugeordnet werden. Der dritte Reflex bei $4,1$ $^{\circ}2\theta$ weist nur eine sehr geringe Intensität auf und kann dem (20)-Reflex zugeordnet werden. Das Auftreten dieser drei Reflexe zeigt, dass das gemessene PMO-Material eine hexagonale Porenstruktur (Ebenengruppe: $p6mm$) bildet mit einem abgeschätzten Porendurchmesser von $2,5$ nm (bezogen auf den (10)-Reflex). Die erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur ((10)-Reflex: bei $2,0$ $^{\circ}2\theta$; (11)-Reflex: $3,4$ $^{\circ}2\theta$ und (20)-Reflex: $3,9$ $^{\circ}2\theta$ [43]). Auffällig ist der Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramm, da hier ebenfalls Reflexe beobachtet werden können, obwohl es sich um einen Festkörper mit unterschiedlich kondensierten Silicaeinheiten handelt (Hinweise aus der IR- und NMR-Spektroskopie). Im Folgenden wird dieser Bereich näher betrachtet.

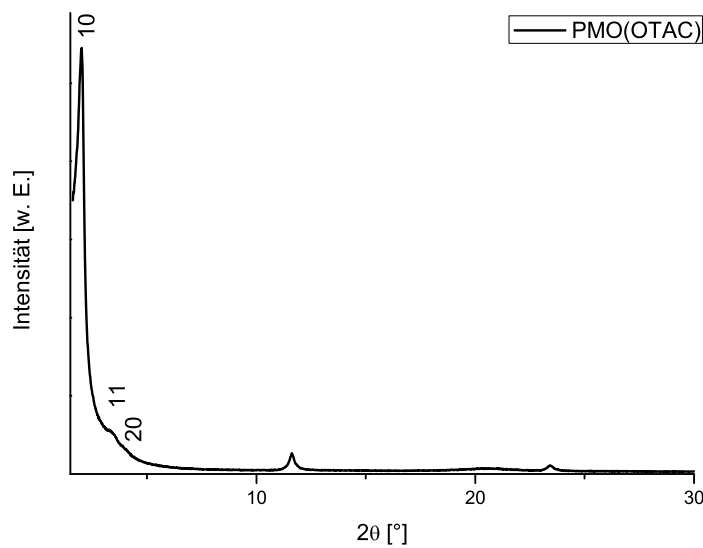


Abbildung 4.17. Röntgenpulverdiffraktogramm des benzylverbrückten PMOs, der mit OTAC als kationischen Tensid hergestellt wurde.

In Abbildung 4.18 ist der Weitwinkelbereiches des Röntgenpulverdiffraktogramms gezeigt. Die zusätzlichen Reflexe bei 11,7, 23,4 und 35,5 °2θ resultieren aus einer hochsymmetrische Anordnung der aromatischen Benzolringe im Hybridmaterial (vgl. Kapitel 1.2.3 und Abbildung 1.12).^[43] Der d-Wert des Reflexes bei 11,7 °2θ beträgt 7,6 Å und definiert den Abstand der periodisch angeordneten, aromatischen Ringe in der Porenwand. Der sehr breite Reflex („Halo“) bei 20,6 °2θ tritt bei allen amorphen Silicamaterialien auf.^[196–200]

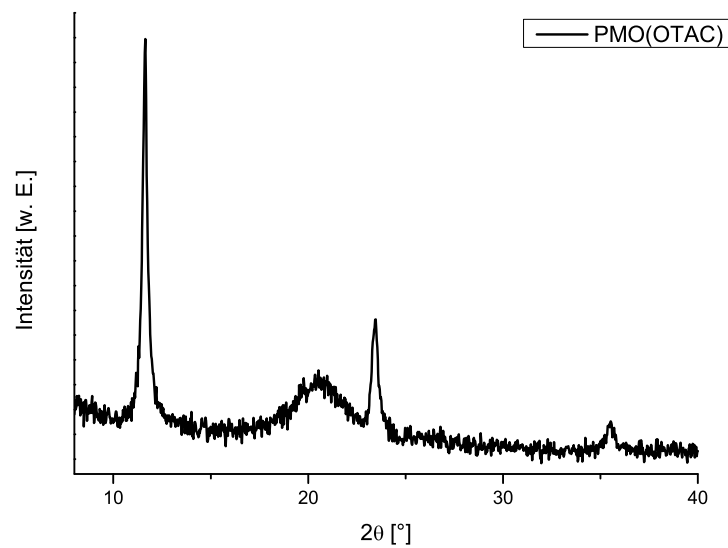


Abbildung 4.18. Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von PMO(OTAC).

Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme in Abbildung 4.19 zeigt zunächst den Verlauf für eine mesoporöse Substanz (nach IUPAC, vgl. Abbildung 1.18). Ein großer Unterschied zu den bereits gezeigten Isothermen (Abbildungen 4.7 und 4.13) ist in der Größe und Form der beobachteten Hysterese zu erkennen, was nach IUPAC als H4-Hysterese erklärt werden kann (vgl. Abbildung 1.19). Mikroporöse Substanzen mit schlitzartigen Poren weisen solche Hysteresen auf. Für das Material kann erwartet werden, dass die Porengröße im Grenzbereich von mikroporös zu mesoporös liegt. Die Auswertung der Stickstoffphysisorptionsmessung ergibt eine spezifische Oberfläche von $810 (\pm 205) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ laut BET-Methode (Abbildung A.8), der Porendurchmesser beträgt nach der t-plot-Auswertung 2,3 nm (Abbildung A.9) und nach der DFT-Auswertung 1,6 nm (Abbildung A.10). Der Fehler der spezifischen Oberfläche ist relativ groß und kann damit erklärt werden, dass sich das Material in genau dem Grenzbereich zwischen Mikro- und Mesoporen befindet. Die BET-Auswertung bei Mikroporen wird mit Hilfe der Gurvich-Regel korrigiert bzw. ausgewertet ^[201], da diese nicht berücksichtigt wurde, wird auch nicht näher darauf eingegangen. Die erhaltene Oberfläche von $810 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ stimmt sehr gut mit der Oberfläche des literaturbekannten PMO-Materials überein ($818 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$). ^[43] Ein Vergleich der Werte der Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsmessungen ergibt nur ei-

ne geringe Abweichung und daher kann von einem Material mit einem Porendurchmesser von etwa 2 nm ausgegangen werden.

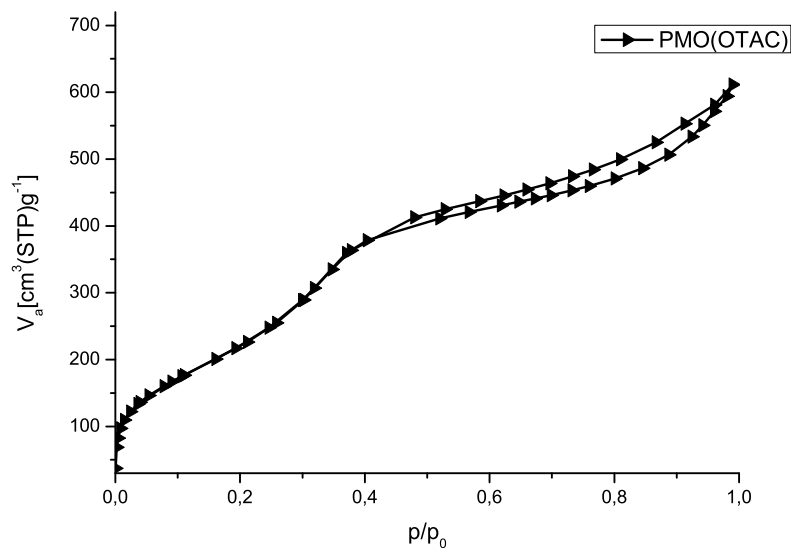
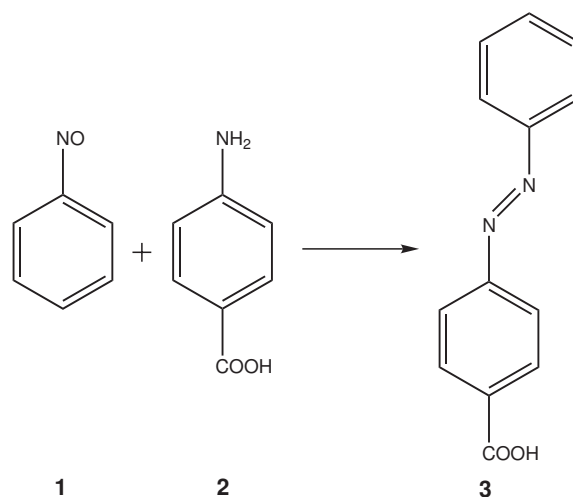


Abbildung 4.19. Stickstoffphysorptionsisotherme von PMO(OTAC).

4.2 Synthese der Azobenzolmoleküle

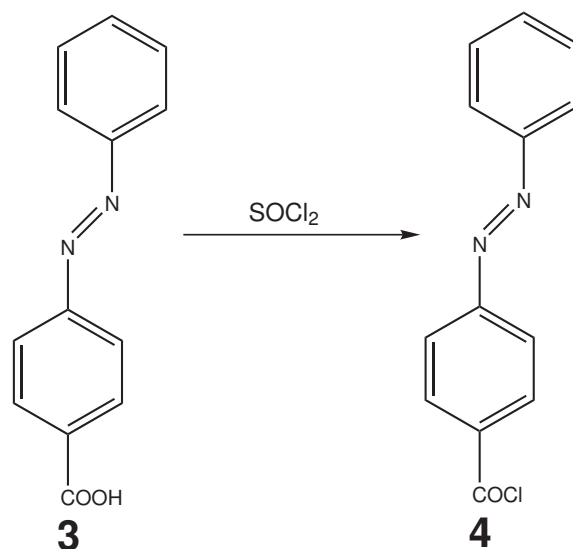
4.2.1 Synthese von 4-Phenylazobenzoessäure (3)

Als photoschaltbare Einheit wurde *p*-Phenylazobenzoylchlorid eingesetzt. Zunächst wurden 2,74 g (20 mmol) 4-Aminobenzoessäure (**2**) in 20 mL Eisessig gelöst. Anschließend wurden 2,14 g (20 mmol) Nitrosobenzol (**1**) zugegeben (Abbildung 4.20). Das Gemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde der orange Feststoff abfiltriert, mit wenig Eisessig und Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 3,62 g (80%)

Abbildung 4.20. Synthese der 4-Phenylazobenzoessäure (**3**).

4.2.2 Synthese des 4-Phenylazobenzoylchlorids (**4**)

2,00 g (8,8 mmol) 4-Phenylazobenzoessäure (**3**) wurden zusammen mit 10 mL (140 mmol) Thionylchlorid unter Rückfluss für 1,5 Stunden erhitzt (Abbildung 4.21). Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid destillativ entfernt und das Gemisch für 3 Stunden mit 10 mL Petrolether unter Rückfluss sieden gelassen. Das Gemisch wurde eingengt bis ein Feststoff ausfiel. Dieser orange gefärbte Feststoff wurde aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 1,40 g (65%)

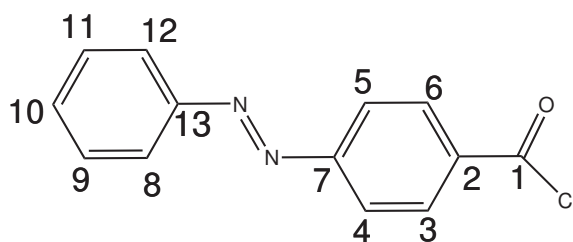
Abbildung 4.21. Synthese des 4-Phenylazobenzoylchlorids (**4**).

IR-Daten des 4-Phenylazobenzoylchlorids:

IR(KBr-Pille): $\tilde{\nu} =$ 3436 (O-H)^[174], 3084 (C-H_{aromatisch} Streck.)^[174], 3049 (C-H_{aromatisch} Streck.)^[174], 2925 (C-H_{aromatisch} Streck.)^[174], 2854 (C-H_{aromatisch} Streck.)^[174], 2360 (CO₂)^[174], 2332 (CO₂)^[174], 1939 (C-H_{out of plane} Def.(Oberton))^[202], 1767 (C=O-Streck.)^[174], 1737 (C-H_{out of plane}-Def.(Oberton))^[202], 1706 (C=O-Streck.)^[174], 1595 (C=C-*wagging*)^[203], 1575 (C-C-Def.(Oberton))^[204], 1494 (C-C/C-H/C-N-Kombinationsbande)^[204], 1474 (C-C/C-H/C-N-Kombinationsbande)^[204], 1443 (C-C/N=N-Kombinationsbande)^[204], 1403 (N=N-Streck.)^[174, 203], 1301 (C-N-Streck.)^[203], 1220 (=C-H_{in plane}-Def.)^[174], 1200 (C-C_{out of plane}-Def.)^[204], 1139 (C-H_{in plane}-Def.)^[203], 1109 (=C-H_{in plane}-Def.)^[174], 1079 (C-C_{in plane}-Streck.)^[204], 998 (C-H_{out of plane}-Def.)^[204], 977(=C-H_{in plane}-Def.)^[174], 927(C-H_{out of plane}-Def.)^[204], 876 (C-H_{out of plane}-Streck.)^[174], 805 (C-H_{out of plane}-Def.)^[205], 775 (C-C-Torsion)^[204], 684 (C-H_{out of plane}-Def.)^[205], 644 (C-H_{inplane}-Def.)^[174], 593 (C-Cl-Streck.)^[174], 542 (C-C-Torsion)^[204], 491 (C-C_{out of plane}-Def.)^[174], 421 (C-C-Torsion)^[204] cm⁻¹.

Alle beobachteten Signale sind eindeutig dem 4-Phenylazobenzoylchlorid zuzuordnen. Die entscheidenden Banden liegen zum einen bei 1706 und 593 cm⁻¹, da sie zeigen, dass in dem erhaltenen Produkt sowohl eine C-Cl-Bindung als auch eine Carbonyl-Funktion enthalten sind und bestätigen somit die erfolgreiche Synthese des Carbonsäurechlorids. Eine weitere wichtige Bande tritt bei 1403 cm⁻¹ auf und kann der Streckeschwingung der N-N-Doppelbindung, wie sie in *trans*-Azobenzolmolekülen auftritt, zugeordnet werden. Es konnte erfolgreich das 4-Phenylazobenzoylchlorid synthetisiert werden. Das Spektrum ist in Abbildung A.11 im Anhang dargestellt.

NMR-Daten des 4-Phenylazobenzoylchlorid:



¹H-NMR: δ (500MHz, DMSO): 8.14 (*dd*, ³J=8.6Hz, ⁴J=1.8Hz, 2H, *H*-3/-6), 7.96 (*d*, ³J=8.4Hz, 2H, *H*-4/-5), 7.93 (*dd*, ³J=7.4Hz, ⁴J=2.0Hz, 2H, *H*-8/-12), 7.62 (*m*, 3H, *H*-9/-10/-11) ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung A.12 im Anhang dargestellt.

¹³C-NMR: δ (500MHz, DMSO): 166.82 (*s*, 1C, *C*-1), 154.37 (*s*, 1C, *H*-7), 152.00 (*s*,

1C, *H*-13), 132.94 (*s*, 1C, *H*-2), 132.32 (*d*, 2C, *H*-3/-6), 130.22 (*d*, 1C, *H*-10), 129.69 (*d*, 2C, *H*-9/-11), 122.93 (*d*, 2C, *H*-4/-5), 122.66 (*d*, 2C, *H*-8/-12) ppm. Abbildung A.13 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von des 4-Phenylazobenzoylchlorid (4).

Das 4-Phenylazobenzoylchlorid wurde für die zweistufige Funktionalisierung von SBA-15 und benzylverbrückten PMOs verwendet. Zur Funktionalisierung wurde ein weiterer Silylester (Aminopropyltriethoxysilan (APTES)) als Linker an das Material angebunden und anschließend wurde das Azobenzolderivat über eine Amidbindung mit dem Linker verknüpft. In Abbildung 4.22 ist die zweistufige Funktionalisierung schematisch dargestellt.

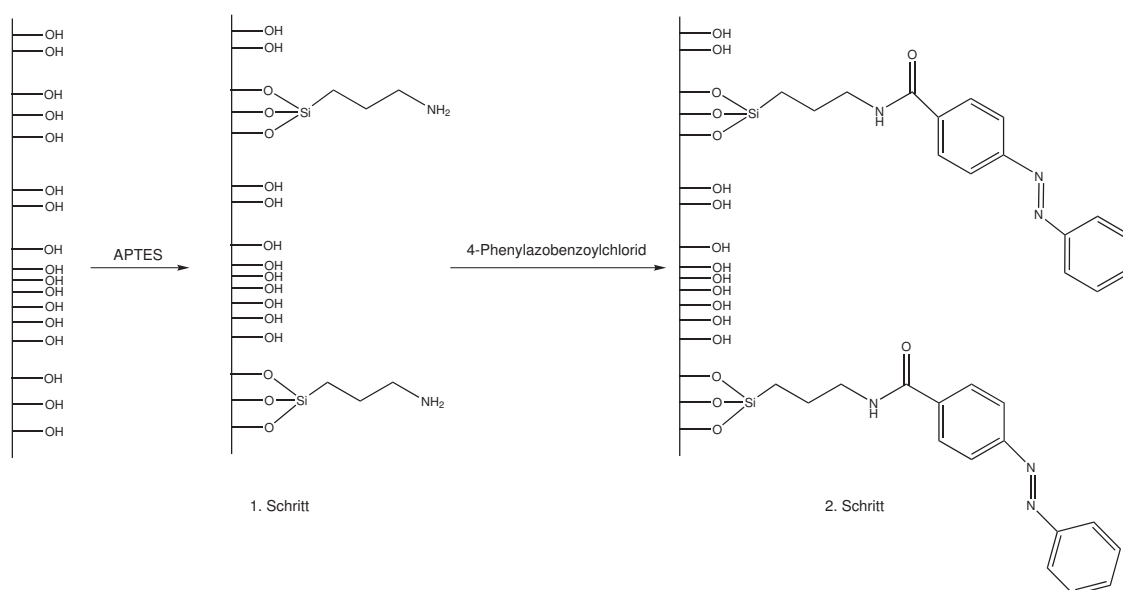


Abbildung 4.22. Synthese des azobenzolfunktionalisierten mesoporösen Silicamaterials.

Die Synthese, Untersuchung des Schaltvorgang und der Trenneigenschaften werden in der folgenden Veröffentlichung näher beschrieben:

4.3 Veröffentlichung

Azobenzene functionalized SBA-15 Material for Application in Selective Separation

Die Veröffentlichung *Azobenzene functionalized SBA-15 Material for Application in Selective Separation* ist in der *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* erschienen. (DOI:10.1002/zaac.201300477). In der Veröffentlichung wird die post-synthetische zweistufige Funktionalisierung von SBA-15 mit einem Azobenzolderivat beschrieben (vgl. Abbildung 4.22). Das funktionalisierte Material wurde mittels optischer Spektroskopie (IR, Raman) sowie Festkörper-NMR und Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Der reversible Schaltvorgang des Azobenzolderivates in den Poren konnte mit UV/Vis-Untersuchungen bestätigt werden. Des Weiteren war es möglich die Halbwertszeit des *cis*-Isomers zu bestimmen, wobei steigende Halbwertszeiten des *cis*-Isomers mit abnehmender Funktionalisierungsdichte gefunden wurden. Das Material wurde auch auf seine Eigenschaften in Bezug auf die Trennung unterschiedlicher Farbstoffe getestet. Es wurde als Testfarbstoffe Rhodamin B und Patentblau V (Abbildung 4.23) auf Grund ihrer guten Nachweisbarkeit mittels UV/Vis-Spektroskopie und vergleichbarer Größe und Polaritäten untereinander ausgewählt.

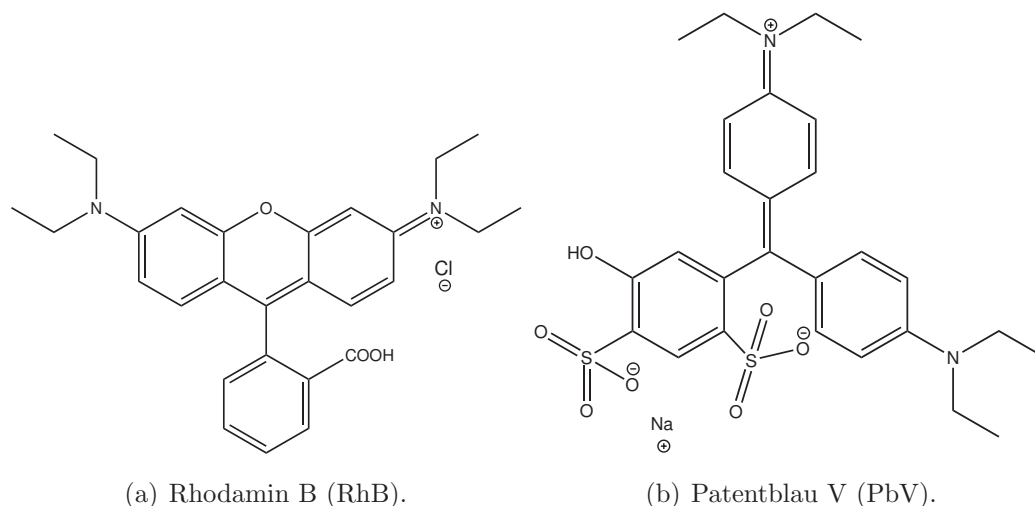


Abbildung 4.23. in der Veröffentlichung verwendeten Farbstoffe.

Bei diesen Versuchen ergab sich, dass einerseits die Funktionalisierungsdichte und andererseits auch der Schaltvorgang einen Einfluss auf die Trennleistung haben.

Es konnte zum Beispiel gefunden werden, dass das mit dem molekularen Schalter funktionalisierte Material nach der Belichtung mit der Wellenlänge von 365 nm attraktiver mit dem polaren Farbstoff PbV und dem polaren Lösungsmittel Ethanol wechselwirkt. Dies liegt in der unterschiedlichen Polarität/Dipolmomenten der Azobenzolmoleküle begründet (*trans*: 0 Debye, *cis*: 3 Debye). Weitere Ergebnisse zeigen, dass die unterschiedlichen Schalterdichten sich zum Teil stark auf die Aufnahme und Abgabe der Farbstoffe auswirken. Dieser Effekte kann damit begründet werden, dass das hydrophilere *cis*-Isomer mit der hydrophilen OH-terminierten Oberfläche von SBA-15 konkurriert und je geringer die Schalterdichte des azobenzolfunktionalisierten Materials desto eher überwiegen die polaren Silanolgruppen. Außerdem konnte eine Zeitabhängigkeit der Aufnahme und der Abgabe der Farbstoffe Rhodamin B und Patentblau V festgestellt werden.

Azobenzene-Functionalized SBA-15 Material for Application in Selective Separation

Jana Timm,^[a] Christian Stoltenberg,^[a] Jürgen Senker,^[b] and Wolfgang Bensch*^[a]

Keywords: Mesoporous materials; Silica; SBA-15; Azobenzene; Separation

Abstract. Selective adsorption of large organic molecules is controlled by switchable azobenzene-based molecules. The azobenzene molecules change their configuration after irradiation with light of 365 nm from the *trans* to the *cis* isomer. The light-induced process occurs in the pore-system of the mesoporous silica SBA-15. A new synthetic route is presented allowing a distinct control of the density of functionalization on the inner pore walls of SBA-15. This control may lead to more possible applications of the functionalized mesoporous silica

material. Herein we show that the behavior of the silica matrix depends on the density of functionalization. The density of the azobenzene functionalization in SBA-15 enables the selective up-take of different dye molecules. Not only the density is responsible for the selective up-take but also the configuration (*cis* or *trans*) of the azobenzene units in the pores. Furthermore dependences concerning the release of the embedded dye molecules are observed.

Introduction

Mesoporous silica materials like MCM-41 or SBA-15 are in the focus of research since the discovery in the early 90s of the last century. The properties and possible applications of such materials were highlighted in several review articles.^[1] Generally, the materials are characterized by a remarkable stability of the porous structure under different conditions and they exhibit a very large specific surface area up to 1000 m²·g⁻¹. The huge surface is a result of the regularly arranged pores, which are accessible after removal of the structure directing molecules by calcination or extraction. Another enormous advantage of silica based materials is the biocompatibility allowing application in the metabolism.^[2] A promising application is the usage in medicine as storage material for drugs or for diagnostic purposes using fluorescent molecules.^[3] In several studies mesoporous silica materials were used as storage and release containers for dye molecules or e.g. antibiotics, drugs, or anti-cancer agents.^[3b,4] At least two different strategies for such applications can be distinguished: the silica materials are used in the *as prepared* state for molecule uptake and release or the inner pore walls are chemically modified by organic molecules covalently bonded to the sur-

face.^[5] The latter approach allows controlling the adsorption and release of distinct molecules. For example amino functionalized MCM-41 and SBA-15 are able to adsorb more alendronat, which is a drug for increase of bone density than the pure mesoporous materials.^[6] The carboxy groups of ibuprofen exhibit ionic interactions to amino groups on the surface of SBA-15/MCM-41 allowing an effective control of the release velocity.^[7] Another possibility is to modify the pore walls with hydrophobic molecules leading to controlled release of e.g. erythromycin.^[8] Many more examples can be found in the above mentioned review articles.^[4b,5a]

Another possible application of mesoporous silica-materials is the selective adsorption of organic molecules^[9] like dyes,^[10] gases,^[11] or ions.^[12] Other applications are the immobilization of enzymes^[13] or the improvement of the optical properties by introducing metal ions in the framework^[14] or fluorescing dyes.^[15] The silica materials like MCM-41 or SBA-15 were also used to detect or to remove heavy metals from aqueous solutions.^[16] For the detection selective fluorescing dyes were immobilized on the surface of the porous silica.^[17]

The functionality of the mesoporous silica can be enhanced introducing a molecular switch on the pore walls of the silica-matrix. Such a chemical modification may be achieved by the post-synthetic grafting method.^[1,18] The mesoporous silica material is synthesized first followed by functionalization with a distinct molecule.^[1] There are only very few reports about covalently anchoring a switchable molecule on the surface of SBA-15 or MCM-41. The functionalization with switchable molecules offers the great opportunity to create materials, which could change their behavior like hydrophobicity,^[19,20] the void space in the pores or the width of the pore channel.^[5c,21,22] The most used stimulus for such switches is light irradiation applying the suitable wavelength.^[5c,23,24] The syntheses of an azobenzene, bound inside a pore system of a

* Prof. Dr. W. Bensch
Fax: +49-431/880-1520
E-Mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

[a] Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Max-Eyth-Str. 2
24118 Kiel, Germany

[b] Institut für Anorganische Chemie I
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30
95440 Bayreuth, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201300477> or from the author.

mesoporous material, was first published by *Brinker et al.*,^[23] and the applicability of this approach was also demonstrated for microporous materials.^[25] The synthesis of silica materials with covalent links between a silica-matrix and several organic linkers with different functionalization is also possible.^[24] In most cases urea derivatives were used to link the SBA-15 with an azobenzene switch.^[3a,23]

In our research, we focused on the functionalization of SBA-15 with an azobenzene switch, which is performed in two steps allowing a very good control of the switch density. The development of the two step synthesis leads to more possible applications of such hybrid materials because the molecular switch itself has two different properties. On one hand, the *trans* isomer has no dipole moment, whereas the SBA-15 pore surface has a distinct polarity due to the presence of surface Si–OH groups.^[26] The *cis* isomer of the azobenzene molecule has a dipole moment^[19] and switching from *trans* to *cis* alters the polarity of the surface and therefore changes the interaction between the surface and polar molecules.^[7,24a,27] Controlling the switch density on the pore wall surface leads to a control of the polarity and materials with distinct properties for different applications like selective uptake of molecules with different polarities can be designed. The other important change of the properties during isomerization is the alteration of the free space in the pores.^[24a] For a high density of functionalization, the space inside the pores is changed during *cis-trans* switching, which might hamper the entrance of large molecules into the pores thus allowing a size dependent selective up-take of molecules. In the presented work the performance of the azobenzene containing SBA-15 was tested with two different dye molecules, namely Rhodamine B and patent blue. We note that Rhodamine B (RhB) was used as test molecule and was bound covalently on the mesoporous silica matrix surface.^[28] In contrast to these investigations we only studied the non-covalent bonding interaction like hydrogen bonding or ionic interactions. Thus all the time-depending up-take and release experiments are based on the diffusion velocity of the dye through the pores.

Results and Discussion

The synthesis of the azobenzene functionalized SBA-15-material is performed in two steps. In the first step APTES reacts with the statistically distributed OH groups at the surface of SBA-15.^[26] After this surface modification the amount of APTES units were estimated by chemical analysis and the amount of the 4-phenylazobenzoyl chloride was adapted in the second step to optimize the yield of switches (Figure 1).

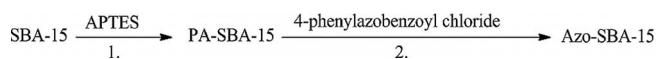


Figure 1. Schematic overview of the two step synthesis of the azobenzene functionalized SBA-15 (abbreviated Azo-SBA-15). 3-Aminopropyl-triethoxysilane (abbreviated APTES), SBA-15, and 4-phenylazobenzoyl chloride were used.

The successful synthesis of an azobenzene functionalized SBA-15-material is clearly demonstrated by several analytic methods.

In the FT-IR spectra all vibrations for SBA-15 (1632, 1082, 952 cm^{-1}) and also new bands caused by the azobenzene switch (1546, 1406, 693 cm^{-1}) appear. The ^{29}Si CP MAS NMR spectroscopic data (Figure 2) confirm the covalent bonding of the aminopropyl-linker on the surface of SBA-15 as evidenced by the presence of additional peaks at -58.6 (T^2 -branch) and -67.0 (T^3 -branch) ppm.

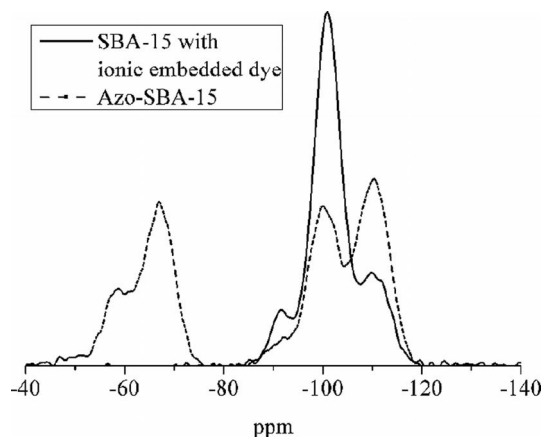


Figure 2. ^{29}Si CP MAS NMR spectra of SBA-15 with ionic embedded dye and Azo-SBA-15. The typical Q-branches for SBA-15 and Q- and T-branches for the azobenzene functionalized sample are clearly seen ($\text{T}^2 = -58.6$, $\text{T}^3 = -67.0$, $\text{Q}^3 = -100.0$, $\text{Q}^4 = -110.3$ ppm).

Using only SBA-15 and the 4-phenylazobenzoyl chloride in the synthesis no covalent bonding between the silica and the organic molecule could be detected and in the ^{29}Si -NMR spectroscopic data (Figure 2) only the typical Q-branches for SBA-15 ($\text{Q}^4 = -110$, $\text{Q}^3 = -101$, $\text{Q}^2 = -92$ ppm) were detected.^[29]

In Figure 3 the XRD patterns of the starting material (SBA-15) and of the materials after the different synthesis steps of functionalization are presented. The relative intensity of the reflections decreases due to the increasing amount of organic units in the pores. But the hexagonal pore structure of SBA-15 (*p6mm*) remains intact after the different steps of functionalization.

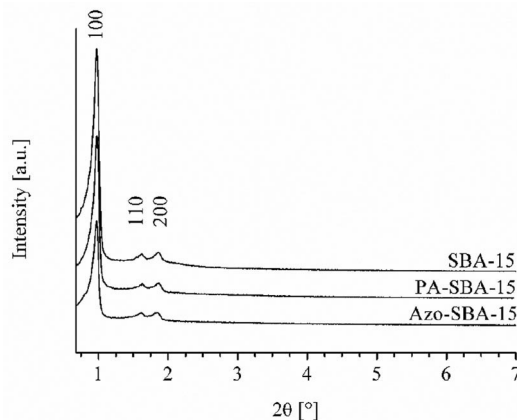


Figure 3. The XRD data confirm the integrity of the porous network after the different functionalization steps.

The N₂ sorption measurements underline the expected effect of functionalization, i.e. the internal surface area and the pore volume decrease with increasing degree of functionalization (see Table 1).

Table 1. Data of the N₂ sorption measurements.

Sample	BET surface /m ² ·g ⁻¹	BJH pore size /nm	V _m /cm ³ ·g ⁻¹
A (Azo-SBA-15)	841	5.41	193
1A (PA-SBA-15)	857	5.41	197
B (Azo-SBA-15)	738	5.41	169
1B (PA-SBA-15)	721	5.41	166
C (Azo-SBA-15)	723	5.41	166
1C (PA-SBA-15)	780	6.18	179
D (Azo-SBA-15)	631	6.18	145
1D (PA-SBA-15)	744	6.18	171
E (Azo-SBA-15)	590	5.41	136
1E (PA-SBA-15)	941	6.18	216
F (Azo-SBA-15)	248	4.76	57
1F (PA-SBA-15)	535	5.41	123

All samples (A–F) and the appropriate densities of functionalization are summarized in Table 2. The samples A–C have a lower and the samples D–F a higher density of functionalization. For sample B the pore volume after functionalization with the azobenzene molecule decreases only by 3 cm³·g⁻¹ compared to the step where PA was anchored. For sample F a pronounced decrease in the pore volume of about 66 cm³·g⁻¹ is observed. These observations fit quite well with the assumption of a covalent azobenzene functionalization in the pore of SBA-15.

Table 2. Calculation of the different functionalization degrees of the synthesized materials.

Sample	PA-/Azo-SBA-15 / wt % N ^{c)}	S /10 ¹⁹	A _S /m ²	F /nm ²
A (ca ^{a)})	0.1/0.1	–	930	–
B (ex ^{b)})	0.2/0.4	4.3	944	22
C (ca)	0.3/0.5	4.3	895	21
D (ex)	1.0/1.5	11	775	7
E (ex)	2.8/3.9	24	680	3
F (ex)	3.5/4.8	28	640	2

a) ca = extracted and calcined. b) ex = extracted. c) Data from chemical analysis. S = number of switching units in the pore system; A_S = specific surface of azo-SBA-15; F = area between two azobenzene units.

The pronounced difference of our approach compared to those reported in literature is the control of the density of functionalization. From the results of the chemical analysis the degree of functionalization could be estimated. At first the number of switching units in the pore system S is calculated using Equation (1):

$$S = \frac{P_{\text{Azo}} N_{\text{A}}}{2M_{\text{N}}} \quad (1)$$

P_{Azo} is the difference in the nitrogen content after the first and the second step of functionalization. N_A is the Avogadro constant and M_N is the molar mass of nitrogen. The specific surface A_S of Azo-SBA-15 is the sum of the specific surface of the Azo-SBA-15 and a correction factor, which is derived from the data of the chemical analysis of the non-function-

alized SBA-15 (see Table 2). The area between two azobenzene units F is estimated as the quotient of A_S and S (see Table 2). At lower degrees of functionalization and thus smaller amounts of nitrogen (sample A) an estimation of F yields unrealistic values. Hence, only confident values are obtained at higher degrees of functionalization.

The isomerization from the *trans* to the *cis* configuration was induced by light (λ = 365 nm) and the reverse switching process with light at 440 nm or by heating. In Figure 4 the UV/Vis spectra of the switching process are presented. The absorption maximum for the *trans* isomer is located at about 310 nm. During the switching process the configuration changes and the absorption of the *cis* isomer increases (450 nm) while the band of the *trans* isomer decreases. This behavior is well-known for azobenzene and its derivatives in solution^[30] and in the solid state.^[21,24b]

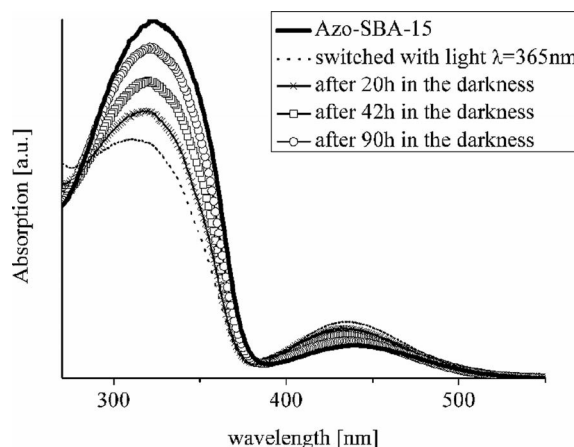


Figure 4. UV/Vis reflection spectra of azo-SBA-15 at lower degree of functionalization (here sample C).

For further applications of the material the knowledge of the half-life period is essential, i.e. the time when half of the *cis*-azobenzene molecules switched back to the more stable *trans* configuration (first order kinetics).^[31] The half-life period strongly depends on the density of functionalization (Figure 5)

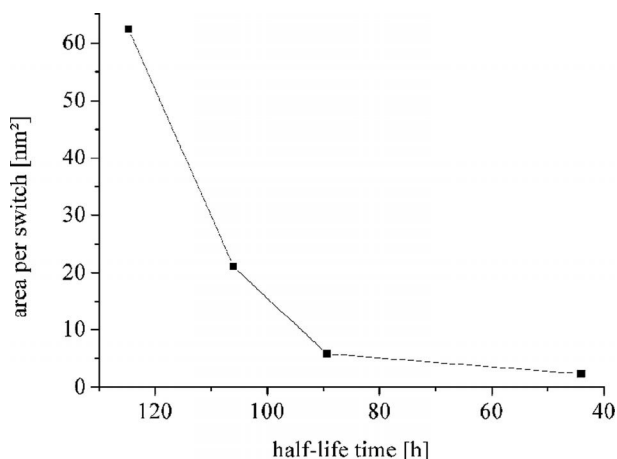


Figure 5. Half-life period of the *cis* isomer depends on the degree of functionalization. The solid line is a guide for the eyes.

reaching more than 120 h for the lowest functionalization degree, while for the highest switch density (large area per switch, F) the half-life period is about 42 h.

This behavior can be explained by the less pronounced interactions between the azobenzene switches on the surface of the pore walls. The stability of the *cis* isomer depends on the presence of neighboring azobenzene units. At higher switch density the azobenzene units disturb each other during the switching process and the *cis* isomer is less stable. We note that additional to the adjustable degree of functionalization the half-life time of the switched state can be controlled.

In all our experiments we want to prove that both isomers of Azo-SBA-15 show different up-take behavior caused by four important characteristics: (i) only ionic interactions between the embedded dyes (RhB or pbV) and the Azo-SBA-15 occur as evidenced by NMR spectroscopy; (ii) switching from *trans* to *cis* increases the space in the pores which is schematically shown in Figure 6; (iii) different accessibility of the OH groups on the silica surface; (iv) change in the dipole moment.^[19]

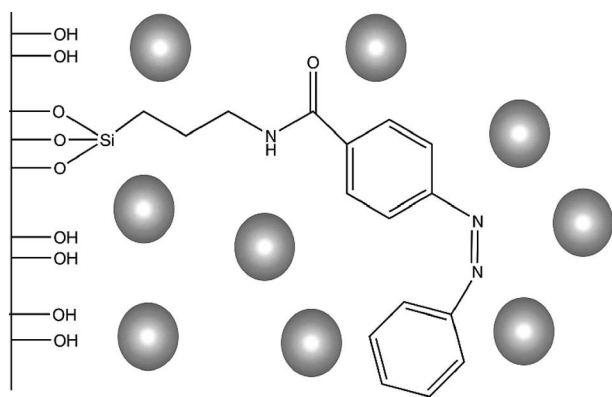


Figure 6. Schematic explanation of the up-take behavior of the azo-SBA-15 after irradiation with 365 nm (*cis* configuration). The tagged Si-OH groups on the surface can not interact with the embedded dyes.

According to the scheme in Figure 6 we predict that the *cis* isomer is oriented into the pores leading to more empty space in the pores. Additionally the hydroxyl groups on the surface of the *cis*-azo-SBA-15 are almost blocked and could not interact with polar groups of embedded molecules. The schematic situation for *trans*-azo-SBA-15 is displayed in Figure 7. In this configuration less empty space is available for the molecules but in this situation Si-OH groups are accessible.

In up-take experiments we tested the behavior between the laser dye Rhodamine B (abbreviated RhB, $\lambda_{\text{abs}} = 552$ nm) and the functionalized material depending on the different degrees of functionalization.

The UV/Vis data of the up-take of RhB in chloroform shows that the amount of adsorbed RhB by the *cis* isomer is larger than by the *trans* material independent from the concentration of RhB. The pivotal question is how this up-take can be controlled. A possible solution offers SBA-15 materials with different densities of functionalization. In the SBA-15 material with a high density of functionalization the steric hindrance is quite large causing a lower up-take by the *trans* isomer in comparison to the *cis* isomer. In addition, during the switching

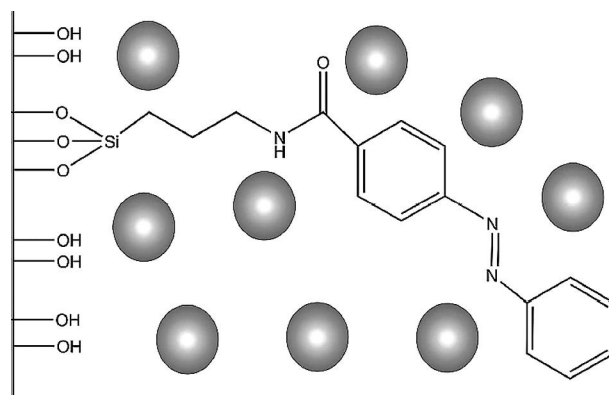


Figure 7. The *trans*-azobenzene. The thermodynamically stable conjugation is always observed before irradiation with light ($\lambda = 365$ nm), after heating the *cis* isomer or after irradiation with $\lambda = 440$ nm. The tagged Si-OH groups on the surface are able to interact with the embedded dyes.

process the OH groups on the surface of SBA-15 are blocked in the *cis* configuration (Figure 6) inhibiting the attractive hydrogen bonding between the surface of SBA-15 and the embedded molecules. In Figure 8 the dependence of the up-take of RhB as function of the functionalization density is presented.

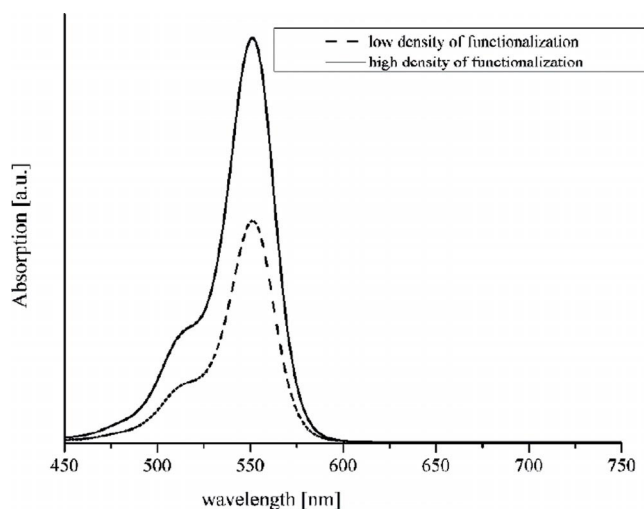


Figure 8. UV/Vis spectra of an azo-SBA-15 material with high (3.37 nm^2 per molecular switch) and low density of functionalization (21.4 nm^2 per molecular switch).

The larger up-take of the materials with the lower density of functionalization may be explained by more empty space in the pores independent of the isomer (compare Figure 6 and Figure 7).

To probe the influence of the Si-OH groups on the pore wall surface, experiments were done with the more polar dye patent blue V (abbreviated pbV, $\lambda_{\text{abs}} = 632$ nm). The up-take experiments were done in ethanol and also chloroform but using ethanol the good solubility of pbV leads to no up-take of pbV in the SBA-15 material. The results of the experiments with pbV in chloroform show the same tendencies as for RhB. A pronounced difference is the large amount of pbV absorbed

by the Azo-SBA-15 materials compared to RhB. Using chloroform as solvent the up-take of pbV is almost quantitative for all materials. The results obtained so far indicate that a selective separation of the two dyes depending on the density of functionalization and the configuration of the azobenzene switch should be possible.

In Figure 9 the UV/Vis spectra of such competitive up-take experiments of the mixture of pbV ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and RhB ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) are presented. The data show that the azobenzene functionalized material with a low density of functionalization (21.4 nm^2 per molecular switch) absorbs all pbV molecules, demonstrated by the absence of the band at 632 nm . Regarding the up-take of RhB there are differences between the isomers. For the *trans* isomer the up-take is lower than of the *cis* isomer, and this effect may be caused by the less empty space in the pores due to the stronger interaction of pbV and the hydroxyl groups of SBA-15. At the beginning of the absorption process the space in the pores will be filled with pbV molecules and afterwards only the remaining space is available for RhB. To proof this hypothesis, experiments with Azo-SBA-15 with a higher density of functionalization of 1.4 nm^2 per molecular switch were done. As can be seen from Figure 10 the *trans* isomer absorbs all pbV molecules in contrast to the *cis* isomer.

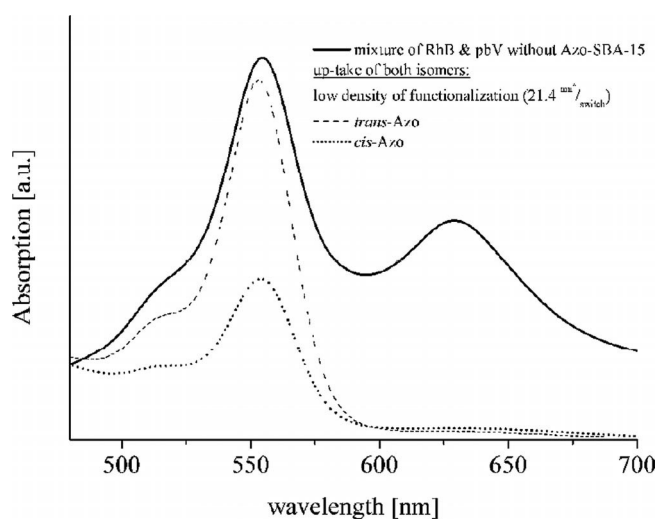


Figure 9. UV/Vis spectra of a mixture of both dyes (pbV and RhB) after the up-take of the *trans* and *cis* isomer of the azo-functionalized SBA-15-material.

These results support the hypothesis of strong interactions between pbV molecules and the Si–OH groups on the surface of the pores of Azo-SBA-15. In the *cis* configuration most of these OH groups are blocked, and the strong interactions are hindered. The amount of absorbed RhB molecules is also in accordance with the results shown in Figure 10, i.e. only the remaining empty space in the pores is filled with RhB.

Release of Both Dyes

Regarding the possible application as a drug delivery system, more characteristics of the functionalized material espe-

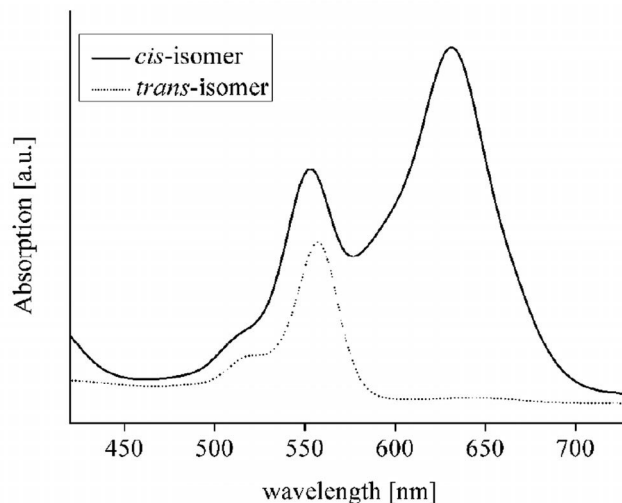


Figure 10. UV/Vis spectra of up-take-experiments with both dyes (pbV and RhB) and an azobenzene functionalized SBA-15-matrix with a high density of functionalization (1.4 nm^2 per molecular switch). The experiments were done in chloroform as solvent.

cially concerning the release behavior are quite important. The release experiments of the dyes were done in polar and protic solvents like ethanol or water. The time dependence is very important for a drug delivery system because the active agent should be released during a distinct time period in the body after ingestion of a pill or after usage as ointment. Additionally to the time dependence, the influence of the isomer onto the release is very important. An application in the body leads to a heat mediated isomerization from *cis* to *trans* isomer. In Figure S1 (Supporting Information) the different isomers and the release of pbV for materials with different degrees of functionalization are presented.

The spectra in Figure S1 indicate that the influence of the density of functionalization is more important than the type of isomer. From the spectra it is obvious that the material with the low density shows a more pronounced release of pbV. But one should keep in mind that the up-take of the material with the low density of functionalization was significantly larger than the up-take of the material with the high density of functionalization. Hence, the results must be discussed by comparing the percentage of released dye molecules (Figure S1 in the parentheses) being related to the value of the maximum release of the embedded pbV. This analysis yields an interesting effect being related to the density of the functionalization of the different isomers. The percentage of released pbV by the *trans* isomer with the low density of azobenzene switches is the largest for all materials, despite the low amount of pbV absorbed by this material. Several factors may contribute to this behavior. First the good mobility of water molecules in the functionalized SBA-15 matrix and the very good solubility of pbV in water must be considered. Furthermore, the weak interactions between the pbV molecules and the less polar *trans* isomer are important and contribute to this behavior. The *cis* isomer with the low density of functionalization shows only

about 25% release of pbV in water, which may be explained with the stronger interactions between the pbV molecules and the more polar *cis* isomer in the pores. Furthermore one can envisage that the embedded pbV molecules are pressed to the pore walls by the *cis* isomer and hence they are slightly immobilized. We note that the release of pbV was not measured as function of time because we measured in previous experiments the highest release amounts after 40 min and the influence of the different isomers were more important in these experiments than the different times.

To exclude that the results obtained so far are caused by the special properties of the pbV molecule, further experiments were done with RhB. Because RhB shows only a negligible solubility in water, experiments were conducted with chloroform and ethanol. The usage of chloroform as solvent offers the opportunity to investigate also the influence of the polarity on the release behavior. For the two isomers an identical tendency is observed for the degree of functionalization after a release time of 40 min (Figure 11), which was also used for the experiments with pbV.

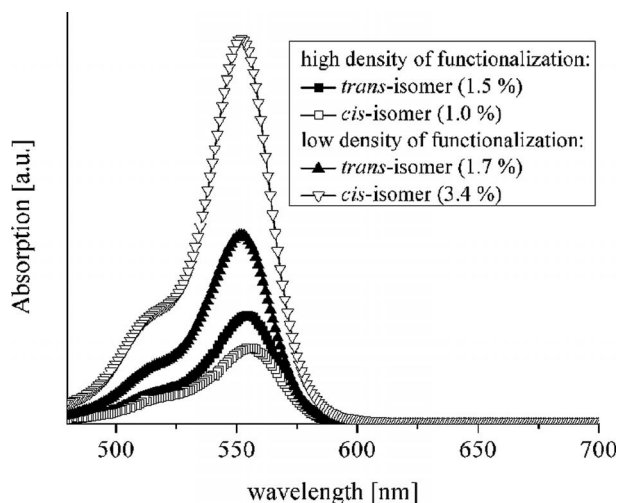


Figure 11. UV/Vis spectra of the released RhB from the azofunctionalized SBA-15-material after 40 min comparing both isomers and both densities of functionalization.

The material with the lower switch density released more RhB than the samples with high density. But interestingly the behavior of the *cis* and *trans* isomers is different compared to the release of pbV. The *cis* isomer (low density of functionalization) released the largest amount of RhB in chloroform, while the opposite was observed for the release of pbV.

In further experiments the time dependent release of RhB for both isomers and the different configurations of the azobenzene switch and different densities of functionalization were investigated and quantified by UV/Vis measurements. In Figure S2 (Supporting Information) the results of the time dependent release of the *trans* isomer with high density of functionalization are presented. Only about 2% of RhB is released after 60 min, which may be caused by the good interaction between the azobenzene and the dye molecules. Furthermore

the mobility of chloroform molecules is exposed to a steric hindrance.

Regarding the same density of functionalization (1.4 nm^2 per molecular switch) the *cis* isomer shows also the largest amount of release of about 2.1%. But the interesting fact here is that only 20 min were required for the maximum release (Figure 12), i.e. at the beginning of the release experiment the interactions between chloroform and RhB dominate.

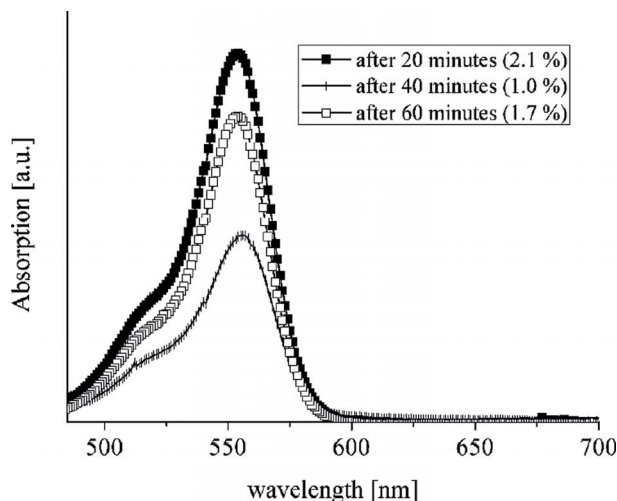


Figure 12. UV/Vis spectra of the release of RhB in chloroform for the *cis* isomer (density of functionalization: 1.4 nm^2 per molecular switch).

It can be assumed that after a distinct time a dynamic equilibrium between the dye and the solvent molecules remaining in the pores and those released from the silica material develops. The effect could be observed for the material with the lowest density of functionalization (Figure S3 and Figure S4, Supporting Information).

In the UV/Vis spectra it is eye-catching that the release behavior of the isomers is reverse in comparison to the results presented in Figures S2 and Figure 12. The *trans* isomer released the largest amount of the dye after 20 min and the percentage is slightly higher (3%) compared to the *trans* isomer with the higher density of functionalization (1.3%). Notably, the *cis* isomer shows the biggest release ability after 40 min of 3.4%. The differing properties of the materials can be explained by the better mobility of the chloroform molecules in the SBA-15 pores and interactions between RhB and the azobenzene switch.

The time dependent release experiments of the absorbed dyes were done separately for RhB and pbV. In further experiments the materials were loaded with both dyes and the release was measured with UV/Vis. The spectra of these experiments show no remarkable time-dependence in the release of the dyes (Figure 13). Only for one experimental setup (*trans* isomer, low density of functionalization) time dependence was observed. A comparison of this result with those obtained for materials with only one of the two dyes (Figure 11 and Figure S2) demonstrates that the same isomers show the same behav-

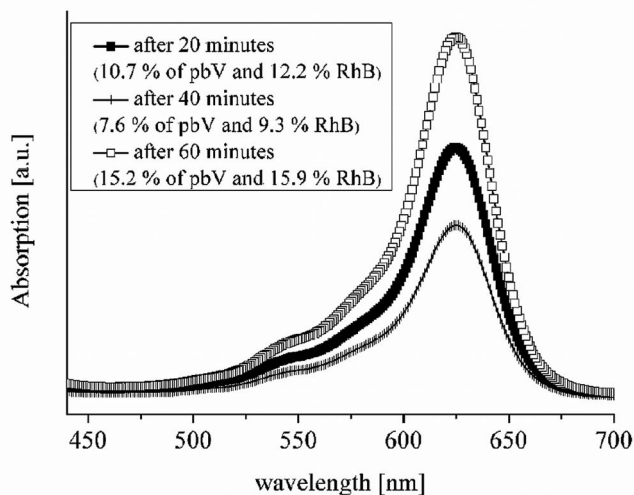


Figure 13. UV/Vis spectra of the time dependent release of both dyes simultaneous from *trans*-azo-SBA-15. The degree of functionalization is low (21.4 nm² per molecular switch) The release experiment was done in ethanol.

ior, and it is not surprising that after 60 min the largest release of dye molecules was observed. But one should keep in mind that the system with the two dyes and the azobenzene switch is very complex and beside hydrogen bonding and ion–ion interactions π – π stacking may play a crucial role because all three molecules may interact by this attractive interaction.

The experiments with the *cis* isomer (low density of functionalization) and the *cis* and *trans* isomer (high density of functionalization) exhibited no measurable time dependent release.

Conclusions

The two-step synthesis strategy allows controlling the switch density in the pores of mesoporous SBA-15. We also demonstrated that the azobenzene functionalized SBA-15 material features interesting properties like the selectivity of the up-take of quite similar dyes. The two dyes investigated herein have a very similar size, but differ in the polarity. The different color leads to a different absorption maximum in UV/Vis measurements, and allow monitoring the results of the experiments precisely. Furthermore solid-state NMR spectroscopy experiments proof that the up-take is only an effect of ionic interactions being important for the reversibility of up-take and release. The release experiments suggest a possible application of the materials in the area of drug delivery because we showed that the two isomers of the azobenzene switch differ significantly in their release behavior concerning different substances. The amount of the azobenzene (density of functionalization) in the SBA-15 material influences the polarity and the up-take-/release characteristics. Because the density of azobenzene can be precisely controlled, it is possible to tune the characteristics of such hybrid materials in directed manner. Further investigations with drug molecules like ibuprofen [2-(*p*-isobutyl-phenyl-)propionic acid] are under way.

Experimental Section

X-ray powder diffraction experiments were performed with a Siemens D 5000 powder diffractometer in reflection geometry and a copper radiation source [$\lambda(K_{\alpha}) = 154.056$ pm]. Nitrogen sorption studies were done with a BelsorpMAX, the purity of nitrogen was 5.0. For chemical analysis a Eurovector EA3000 was employed. UV/Vis spectroscopy was carried out with a Varian Cary 5 Photospectrometer, while the samples were diluted with BaSO₄.

Solid-state ²⁹Si MAS-NMR spectra were measured with a conventional impulse spectrometer Avance II (Bruker) operating with a resonance frequency of 300 MHz for ¹H ($B_0 = 9.4$ T). The samples were filled in zirconia rotors with a diameter of 7 mm (²⁹Si) and mounted in standard double-resonance MAS probes (Bruker). The rotation frequencies ν_{rot} were set to 4.5 kHz and 30 kHz for the 7 mm rotors. All shifts are reported with respect to TMS.

The ²⁹Si MAS spectra were measured using a ramped ¹H-X cross-polarization double resonance experiments with contact times t_{H} between 1 ms and 5 ms. The ¹H radiation power was reduced from 100% to 50% during the spin lock. The FIDs for all X spectra were recorded using broadband proton decoupling with a SPINAL64 sequence.

The infrared spectroscopy was done with an ATI-Mattson Genesis spectrometer. Switching of the azobenzene molecule was induced with light from a Panacol-Elosol UV-P 250 C, filtered by band-pass filters from Laser Components, LC-365BP20–25 and LC-440BP10–25 for 365 nm and 440 nm, respectively.

Preparation of SBA-15: In deionized water (600 mL), concentrated hydrochloric acid (61 mL) and the poly(ethylene)-poly(propylene)-poly(ethylene) tri-block copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (20 g) were dissolved. After the addition of tetraethoxysilane (TEOS, 40 g), the mixture was stirred for 20 h at 308 K. Afterwards, the mixture was transferred into a teflon bottle and stored under hydrothermal conditions for 24 h at 353 K. The resulting white powder was filtered off and washed with ethanol. For the removal of the tri-block copolymer the product was extracted with a mixture of ethanol (970 mL) and concentrated hydrochloric acid (30 mL) for 4 d. After drying in vacuo, the SBA-15 powder (pore diameter roughly 6 nm) was stored over phosphorus pentoxide.

Some SBA-15 samples were additionally calcined. Therefore the SBA-15 was heated at air with a rate of 1 K·min⁻¹ to 773 K, hold at this temperature for 3 h and finally cooled to room temperature within 3 h.

Synthesis of the Azo Compound: 4-Phenylazobenzoic acid was synthesized according to the literature.^[32] The 4-phenylazobenzoyl chloride was also synthesized as already described.^[33]

Two Step Functionalization of SBA-15: *First step:* Typically, in chloroform (25 mL) SBA-15 (1.00 g) was stirred with different amounts of (3-aminopropyl)-triethoxysilane (APTES) for 24 h in a nitrogen atmosphere to avoid hydrolysis of APTES (Table 3). The resulting propylamine-functionalized SBA-15 (PA-SBA-15) was filtered off, washed with chloroform and dried in vacuo. *Second Step:* From chemical analysis the amount of nitrogen in the PA-SBA-15 samples were determined (see Table 2). According to this value, 4-phenylazobenzoyl chloride (1.2 equiv.) and potassium carbonate (1.2 equiv.) were stirred in chloroform together with the PA-SBA-15 for 24 h. Afterwards the

Table 3. Exact weighed portion of the two step synthesis.

Sample	PA-SBA-15 /g	Chloroform /ml	4-Phenylazobenzyl chloride /g	K ₂ CO ₃ /g
A	0.5	20	0.0083	0.0047
B	0.5	20	0.024	0.013
C	1.0	40	0.057	0.032
D	0.3	10	0.063	0.036
E	0.3	10	0.18	0.099
F	0.3	10	0.22	0.12

suspension was decanted from the potassium carbonate and the resulting Azo-SBA-15 was filtered off.

Up-take Experiments of the Mixture of Both Dyes: For each up-take-experiment a solution of both dyes in chloroform were used. The mixture was prepared from a solution of pbV (0.5 mmol·L⁻¹) and a solution of RhB (0.1 mmol·L⁻¹) in a ratio of 1:1. After the up-take (1 h) the suspension was filtered and analyzed by the UV/Vis spectroscopy.

Release Experiments: The release experiments were done in different solvents (ethanol, distilled water, chloroform). The release time differs in 20 min intervals (0/20/40/60 min). The released amount of dye in the solution was measured by UV/Vis spectroscopy.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): additional UV/Vis spectra.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG) (SBF 677) and Land Schleswig-Holstein.

References

- a) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328; b) F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3730–3750; c) T. Ukmair, O. Planinsek, *Acta Pharm.* **2010**, *60*, 373–385.
- a) P. Korteso, M. Ahola, S. Karlsson, I. Kangasniemi, A. Yli-Urpo, J. Kiesvaara, *Biomaterials* **2000**, *21*, 193–198; b) S. Chia, J. Urano, F. Tamanoi, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6488–6489; c) S. Radin, G. El-Bassyouni, E. J. Vresilovic, E. Schepers, P. Ducheyne, *Biomaterials* **2005**, *26*, 1043–1052.
- a) J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small* **2008**, *4*, 421–426; b) M. Vallet-Regí, J. C. Doadrio, *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 435–439; c) Q. He, J. Shi, X. Cui, J. Zhao, Y. Chen, J. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3395–3403; d) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925.
- a) A. L. Doadrio, E. M. B. Sousa, J. C. Doadrio, J. Perez Pariente, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, *J. Controlled Release* **2004**, *97*, 125–132; b) M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Acros, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7692–7703.
- a) M. Vallet-Regí, *Dalton Trans.* **2006**, *44*, 5211–5220; b) V. S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S.-A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11510–11511; c) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350–352.
- F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada, M. Vallet-Regí, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8116–8117.
- a) B. Munoz, A. Ramila, J. Perez-Pariente, I. Diaz, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 500–503; b) S. W. Song, K. Hidajat, S. Kawi, *Langmuir* **2005**, *21*, 9568–9575.
- J. C. Doadrio, E. M. B. Sousa, I. Izquierdo-Barba, A. L. Doadrio, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 462–466.
- Y. Zhang, Z.-A. Qiao, Y. Li, Y. Liu, Q. Huo, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17283–17289.
- C.-H. Huang, K.-P. Chang, H.-D. Ou, Y.-C. Chiang, C.-F. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 102–109.
- a) P. Sharma, J.-K. Seong, Y.-H. Jung, S.-H. Choi, S.-D. Park, Y. Yoon II, I.-H. Baek, *Powder Technol.* **2012**, *219*, 86–98; b) S. Fiorilli, B. Onida, D. Macquarrie, E. Garrone, *Sens. Actuators B* **2004**, *100*, 103–106.
- a) Q. Meng, W. Su, X. Hang, X. Li, C. He, C. Duan, *Talanta* **2011**, *86*, 408–414; b) C. Song, X. Zhang, C. Jia, P. Zhou, X. Quan, C. Duan, *Talanta* **2010**, *81*, 643–649; c) Z. Wang, D.-M. Fang, Q. Li, L.-X. Zhang, R. Qian, Y. Zhu, H.-Y. Qu, Y.-P. Du, *Anal. Chim. Acta* **2012**, *725*, 81–86; d) B. Melde, B. Johnson, P. Charles, *Sensors* **2008**, *8*, 5202–5228.
- a) T. J. Pisklak, M. Macias, D. H. Coutinho, R. S. Huang, K. J. Balkus, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 269–278; b) M. Park, S. S. Park, M. Selvaraj, D. Zhao, C.-S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124*, 76–83; c) A. Vinu, W. Murugesan, O. Tangermann, M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3056–3065; d) M. Hartmann, X. Kostrov, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6277–6289.
- a) H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 536–541; b) H. Yu, H. Zhang, W. Yang, J. Feng, W. Fan, S. Song, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *170*, 113–122; c) C. Zhang, S. Guang, H. Xu, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1409–1415.
- a) C.-C. Yang, Y. R. Zheng, *J. Power Sources* **2012**, *201*, 387–394; b) H. Shi, X. He, K. Wang, Y. Yuan, K. Deng, J. Chen, W. Tan, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **2007**, *3*, 266–272; c) Q. He, J. Shi, X. Cui, J. Zhao, Y. Chen, J. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3395–3403; d) F. May, M. Peter, A. Hütten, L. Prodi, J. Mattay, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 814–821; e) M. Guli, L. Zhang, J. Yao, X. Li, *Powder Technol.* **2012**, *219*, 271–275.
- a) M. Benitez, D. Das, R. Ferreira, U. Pischel, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5597–5603; b) B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 77–90.
- a) K. Dinakaran, A. Chandramohan, M. R. Venkatesan, S. Devraj, V. Devi, M. Alagar, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 3861–3864; b) Q. Meng, W. Su, X. Hang, X. Li, C. He, C. Duan, *Talanta* **2011**, *86*, 408–414; c) P. Zhou, Q. Meng, G. He, H. Wu, C. Duan, X. Quan, *J. Environ. Monit.* **2009**, *11*, 648–653; d) X. Qiu, S. Han, M. Gao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1319–1325.
- N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. Mariana Balu, E. Losada, R. Luque, J. Garcia-Martinez, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9024–9035.
- G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *139–140*, 281.
- H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14458–14459.
- N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1773–1776.
- S. Angelos, M. Liong, E. Choi, J. I. Zink, *Chem. Eng. J.* **2002**, *137*, 4–13.
- N. Liu, D. R. Dunphy, M. A. Rodriguez, S. Singer, J. Brinker, *Chem. Commun.* **2003**, *10*, 1144–1145.
- a) T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* **2007**, *23*, 11417–11420; b) Y. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2291–2294.
- K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.-P. Schröder, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 15–26.
- L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318.
- a) M. Irie, H. Tanaka, *Macromolecules* **1983**, *16*, 210–214; b) F. Ciardelli, O. Pieroni, A. Fissi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 264–265.
- a) M. Guli, Y. Chen, X. Li, G. Zhu, S. Qiu, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 723–727; b) J. Tu, N. Li, Y. Chi, S. Qu, C. Wang, Q. Yuan, X. Li, S. Qiu, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *118*, 273–276; c) X. Gao, J. He, L. Deng, H. Cao, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1715–1719.

- [29] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552.
- [30] a) T. Asano, T. Yano, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4900–4904; b) D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2004–2008; c) M. Kojima, S. Nebashi, K. Ogawa, N. Kurita, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 994–1000.
- [31] D. Schulte-Frohlinde, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 612, 138–152.
- [32] H. D. Ansporn, *Org. Synth.* **1945**, 25, 86–87.
- [33] G. H. Coleman, G. Nichols, C. M. McCloskey, H. D. Ansporn, *Org. Synth.* **1945**, 25, 87–89.

Received: September 19, 2013
Published Online: January 31, 2014

SUPPORTING INFORMATION

Title: Azobenzene functionalized SBA-15 Material for Application in Selective Separation

Author(s): J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch

Ref. No.: Z201300477

Supplementary Material

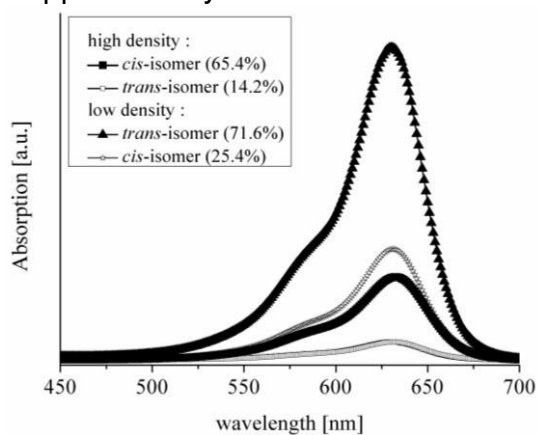


Figure S1. UV/Vis spectra of the release of pbV in water after 40 min. Different densities of functionalization were used (high density = 1.4 nm^2 per molecular switch and low density = 21.4 nm^2 per molecular switch).

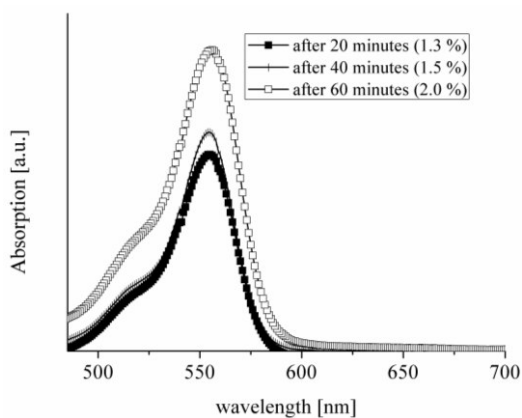


Figure S2. UV/Vis spectra of the release of RhB in chloroform from the *trans*-isomer (density of functionalization: 1.4 nm^2 per molecular switch).

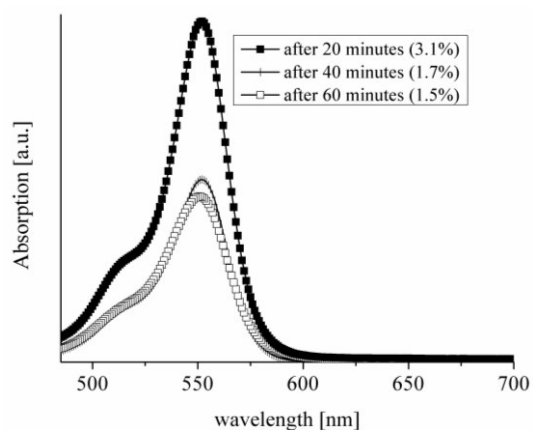


Figure S3. UV/Vis spectra of the time dependent release of RhB in chloroform for *trans*-Azo-SBA-15 with a low switch density (21.4 nm^2 per molecular switch).

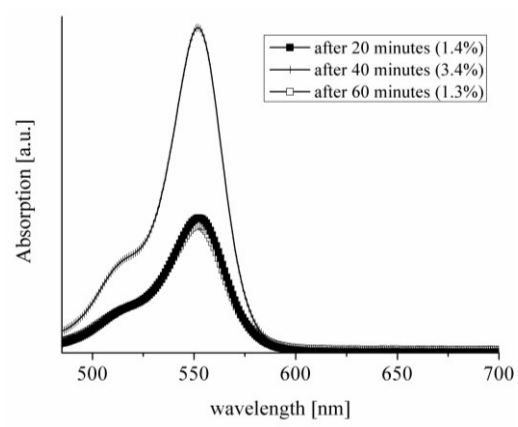


Figure S4. UV/Vis spectra of the time dependent release of RhB in chloroform for *cis*-Azo-SBA-15 with a low switch density (21.4 nm^2 per molecular switch).

Die analoge Synthese (vgl. 4.22) wurde ebenfalls in PMO-Materialien durchgeführt. Hierbei sollte die $\pi - \pi$ - Wechselwirkung zwischen PMO-Wand und dem Schalter bzw. den unterschiedlichen Isomeren des Azobenzolderivates in den Poren untersucht werden.

4.4 Veröffentlichung

High azobenzene functionalization enhances stability of the cis isomer: periodic mesoporous organosilica network on the way to new light triggered applicable materials

Das Manuskript *High azobenzene functionalization enhances stability of the cis isomer: periodic mesoporous organosilica network on the way to new light triggered applicable materials* wurde bei der Zeitschrift *Microporous and Mesoporous Materials* zur Veröffentlichung eingereicht. In der Veröffentlichung wird die bereits vorgestellte zweistufige Synthese zur Funktionalisierung des benzylverbrückten PMOs verwendet. Hierbei wurde die Fragestellung in wie weit sich die hydrophobere Oberfläche der PMO-Materialien auf die Schalteigenschaften äußert, betrachtet. Es wurde mit PMO(P123) ein mit SBA-15 vergleichbares Material zur Funktionalisierung verwendet. Das azobenzolfunktionalisierte PMO-Material wurde mit dem höchst möglichen Funktionalisierungsgrad hergestellt, so dass sich etwa alle 4 nm² eine benachbarte photoschaltbare Einheit befindet. Das funktionalisierte Material wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, UV/Vis- und Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene funktionalisierte Produkt zeigt eine reversible Schaltfähigkeit (vgl. Abbildung 4.24).

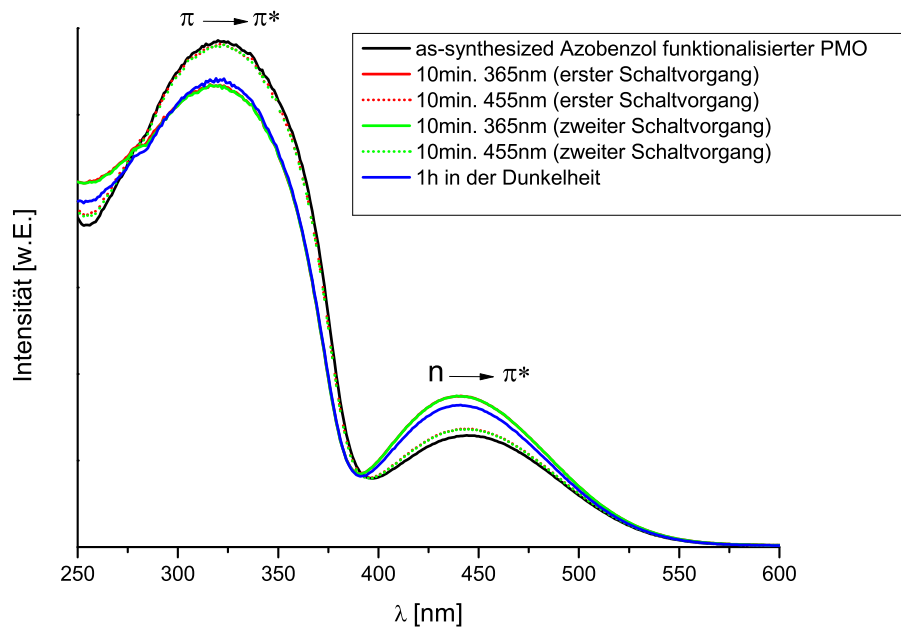


Abbildung 4.24. reversibler Schaltvorgang des azofunktionalisierten benzylverbrückten PMO mit hoher Schaltdichte.

Weiterhin ist an diesem Material die hohe Halbwertszeit des *cis*-Isomers der photoschaltbaren Einheit von 87 Stunden interessant, da diese stark in Bezug auf die Halbwertszeit anderer Azobenzolderivate erhöht ist. Die thermische Halbwertszeit des *cis*-Isomers wurde mit Hilfe von zeitabhängigen UV/Vis-Messungen ermittelt und zeigt, dass das *cis*-Isomer im PMO-Material stabilisiert werden kann. Die hohe Stabilität des *cis*-Isomers in Kombination mit der hohen Funktionalisierungsdichte des PMO-Materials weisen auf eine gute Anwendbarkeit im Bereich von Langzeitanwendung wie beispielsweise in der Separation oder drug-delivery-Systemen hin.

High azobenzene functionalization enhances stability of the *cis* isomer: periodic mesoporous organosilica network on the way to new light triggered applicable materials

Jana Timm^{†,*} and Wolfgang Bensch[†]

[†] Institute for Inorganic Chemistry, University of Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany

*corresponding autor, email: jtimm@ac.uni-kiel.de

ABSTRACT: Azobenzene and its derivatives are in the focus of research for the application as molecular switch for medical uses or industrial processes. An optical switchable azobenzene molecule was covalently anchored on the pore walls of a benzene molecule bridged periodic mesoporous organosilica material (abbreviated bz-PMO). The two step synthesis allowed the preparation of a hybrid material with a very high switch density exhibiting an extraordinary long half-life time of 87 h of the *cis*-isomer. The material was thoroughly characterized applying UV/Vis- and solid state NMR-spectroscopy demonstrating the successful covalent anchoring of the switch onto the pore walls.

Keywords: periodic mesoporous organosilica, inorganic-organic hybridmaterials, azobenzene, reversible switching

1. Introduction

The research on mesoporous silica materials started in 1992 with the first report by *Kresge et al.* who discovered well-ordered mesoporous networks with different pore structures.[1,2] These materials known as the M41S family involve hexagonal MCM-41, cubic MCM-48 and lamellar MCM-50. The abbreviation MCM stands for Mobile Composition of Matter and indicates the company for which the authors worked at these times (Mobil Oil). In general silica materials are widely used for many applications especially as a support for catalysts.[3–5] The research activities in the field of mesoporous silicas raised since 1992 when a material called SBA-15 (Santa Barbara No.15) was synthesized and characterized by *Stucky et al.* [6] This material differs from MCM-41 in the pore diameter, the thickness of the pore walls and the synthesis conditions. [6] Like for the M41S family the group of SBA materials exhibit also different pore architectures like hexagonal or cubic arrangements. [6–9] All these materials (MCM and SBA) are characterized by large specific surface areas of about 1000 m²/g, highly ordered pore architectures and narrow pore size distributions.[1,2,6] Compared to the less ordered silica hydrogels, the thermal and chemical stability is improved, and therefore much more applications can be envisaged like in catalysis [3,4,10–15], gas storage[16–20], separation[21–23] or medicine[24–28]. To enhance the functionality of these ordered porous networks, organically functionalized silica-based porous materials were synthesized. Two different approaches were established for the functionalization process: the post-synthetically grafting method[29–32] or the one-pot approach during synthesis of the materials.[33–35] The combination of well-known organic bisilyl precursors (for aerogels or hydrogels) and the synthesis procedures of mesoporous silica networks allowed preparation of a new class of materials, the so called periodic mesoporous organosilica (PMO). [36–40] They exhibit a uniform pore structure with high specific surface areas and organic molecules integrated in the pore walls. The first PMO was successfully synthesized in 1999 by three different groups.[36–38] The main advantage of PMO materials is that the organic bridging unit can be tailored for designed applications like e.g. integrating ethylene or other alkyl bridges[41,42] to produce hydrophobic networks.[43–45] Using aromatic bisilyl precursors, the preparation of fully ordered mesoporous networks is possible being further characterized by ordered pore walls.[39,46,47] The building mechanism of PMO materials is very similar to that of mesoporous silicas and results in comparable diversity of the pore diameters, surface areas and pore structures.[43,44,48] Another similarity with mesoporous silica is the occurrence of silanol groups on the pore wall surfaces [49,50] which are attractive reactive sites for post-synthetically grafting.[51–55] In principal, a huge number of organic linkers for the generation of PMOs can be envisaged [56–59], which are accompanied by a large variety of functionalities for distinct applications.

Attractive molecules for a post-synthetic functionalization of PMOs are azobenzene based molecules.[60–72] The photo induced *trans* to *cis* isomerization proceeds using light with a wavelength of about 365 nm. The reverse isomerization from *cis* to *trans* is easily induced by light of longer wavelength ($\lambda \approx 455$ nm) or by heat.[61,62,73] The isomerization is accompanied by a change of the dipole moments[60] with the value of the dipole moment depending on the azobenzene derivative applied. E.g. the *trans* isomer of 1,2-diphenyldiazene (azobenzene) has a dipole moment of zero and the dipole moment of

the *cis* isomer is about 3 Debye. [60] Additionally to the change of the polarity, the isomerization process also leads to different geometries of the isomers. The *trans* isomer is almost planar while the *cis* isomer sticks out of the plane. [61,73,74] This light triggered volume difference takes also place in the pores of PMOs and alters the accessible space in the pores. Brinker et al. synthesized a silica based azobenzene functionalized material in 2003.[75,76] Afterwards different photo triggered silica materials were investigated due to their possible applications in medicine as drug-delivery systems[76–80] or for molecule separation.[81] The requirement for using or exploiting the change in the properties of each isomer or the resulting material is the knowledge about the stability of the isomers under the actual application conditions. In our previous work we thoroughly investigated half-life time of the *cis* isomer of an azobenzene molecule in a SBA-15 modified network and demonstrated the potential of this material for dye separation.[81]

Furthermore we demonstrated that the density of azobenzene molecules on the surface of the pores of silica materials plays an important role for the stabilization of the *cis*-isomer[81], i.e. the stability of the *cis* isomer decreased with increasing density of functionalization.

Based on these results we focused on the question why the density of the azobenzene molecules plays such an important role for the stabilization of the *cis* isomer and is it possible to tune this behavior by replacing the hydrophilic surface of SBA-15 by a more hydrophobic surface like in PMO's.[44,45] The functionalization density should be as high as possible to achieve the largest change in the polarity of the material during the switching process due to the *trans*→*cis* isomerization (3 D → 0 D [60]). A long half-life of the *cis* isomer in the pores is an important prerequisite regarding long term applications like drug delivery or storage. A strong interaction between the *cis* isomer and the inserted molecules inside the pores is required for achieving controlled release into in a fluid or in the body.[77]

From a synthetic point of view it is a serious challenge to obtain a very high density of functionalization in pores of PMOs to achieve a pronounced light induced change in the polarity and also in the accessible space in the pores. The synthetic challenge bases on the fact that azobenzene molecules are covalently anchored at the entrance of the pores thus hindering the diffusion of further molecules into the pores. Therefore, we developed a two-step synthesis approach with the aim to reach a very high density of azobenzene switches in the PMO matrix, where every switch is about 4 nm² away from the next one. In the first step of the synthesis an aminopropyltriethoxysilyl linker (APTES) is linked to the PMO surface. After this step of functionalization almost all silanol groups on the surface of the PMO are functionalized with the APTES linker. The second step of the synthesis is the reaction of APTES with the azobenzene derivative to reach the highest possible density of azobenzene switches on the surface. For the stabilization of the *cis* isomer we applied a benzene bridged mesoporous material (bz-PMO). The presence of the aromatic rings in the pore walls enabling π - π -stacking interactions might stabilize the *cis* isomer in the porous network reaching a long half-life time.

2. Experimental Section

2.1 Chemicals All purchased chemicals were used without further purification except of toluene which was dried over CaH₂. BTEB (1,4-bis(triethoxysilyl)benzene) (96%), APTES (4-aminopropyltriethoxysilane) (99%), Pluronic P123, Nitrosobenzene (99%) and *p*-aminobenzoic acid (99%) (all Sigma-Aldrich), toluene (pure), alkali carbonate (99%), dichloromethane (pure), hydrochloric acid (37% in aqueous solution), glacial acetic acid (99%) and petroleum ether (bp: 60-90°C, 99%) (all Walter CMP).

2.2 Sorption measurements The sorption measurements were carried out with a BelSorpMax system. The samples were degassed at 100°C. The nitrogen purity was 5.0.

2.3 UV/Vis-measurements The UV/Vis spectra were recorded by Varian Cary5000 Photospectrometer in reflection mode (samples were diluted with BaSO₄).

2.4 NMR-spectroscopy The solid state CP(Cross Polarization)-MAS (magic angle spinning)-NMR spectra were collected on a Bruker Avance III spectrometer operating at 7 T using a Bruker 4 mm MAS probe. The liquid NMR data were collected by a Bruker DRX 500 (500 MHz).

2.5 X-ray powder diffraction The XRPD patterns were measured with a Panalytical X'Pert Pro MPD using Cu-K_α radiation.

2.6 Synthesis of *p*-phenylazobenzoylchloride *p*-Phenylazobenzoyl chloride was synthesized in two steps. [82,83] In a typical synthesis 2.74 g (20 mmol) *p*-aminobenzoic acid was dissolved in 20 mL glacial acetic acid. 2.14 g (20 mmol) Nitrosobenzene were added to the clear solution and stirred at room temperature for 20 h. Then the solid product was filtered and washed with small amounts of glacial acetic and water. The product (*p*-phenylazobenzoyl acid) was recrystallized from ethanol (yield: 3.62 g, 80%) and directly without further purification used for the synthesis of *p*-phenylazobenzoyl chloride. 2.00 g (8.8 mmol) *p*-phenylazobenzoyl acid were refluxed with 10 mL (140 mmol) thionyl chloride for 1.5 h. The remaining thionyl chloride was removed by distillation and afterwards the solid was dissolved in 20 mL petroleum ether and refluxed for 3 h. again. After cooling the solution the solvent was removed by distillation and the solid was recrystallized from petroleum ether. Yield: 1.40 g (65%)

¹H-NMR(Figure S3): δ (500 MHz, DMSO, TMS): 8.14 (dd, ³J=8.6Hz, ⁴J=1.8Hz, 2H, H-3), 7.96 (d, ³J=8.4Hz, 2H, H-4), 7.93 (dd, ³J=7.4Hz, ⁴J=2.0Hz, 2H, H-7), 7.62 (m, 3H, H-8/-9) ppm.

^{13}C -NMR (Figure S4): δ (500 MHz, DMSO, TMS): 166.82 (s, 1C, C-1), 154.37 (s, 1C, C-5), 152.00 (s, 1C, C-6), 132.94 (s, 1C, C-2), 132.32 (d, 2C, C-3), 130.22 (d, 1C, C-9), 129.69 (d, 2C, C-8), 122.93 (d, 2C, C-4), 122.66 (d, 2C, C-7) ppm.

2.6 Synthesis of the phenylene bridged PMO The phenylene bridged PMO was synthesized by a standard method.[84] In a typical synthesis 1.0166 g Pluronic P123 were dissolved in a solution of 30 mL 0.1M hydrochloric acid and 9 mL distilled water. Then 1.0084g (2.50 mmol) 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB) was added to the solution and the mixture was stirred for 20 h at 40 °C. The mixture was transferred to a Teflon bottle and heated up to 100°C. After 22 h the mixture was cooled and filtered. Then the colourless solid was Soxhlet extracted by an ethanol/hydrochloric acid (1000:36) for 24 h and dried.

2.7 Synthesis of the Aminopropyl functionalized PMO In general, 0.100 g of the phenylene bridged PMO was dispersed in 10 mL dry toluene. Afterwards 5 mL (21.37 mmol) 4-aminopropyltriethoxysilane (APTES) were added and the mixture was stirred for 24 h at room temperature under N_2 -atmosphere. Then the colourless solid was filtered and washed three times with dry toluene and dried.

2.8 Synthesis of the Azobenzene functionalized PMO In a typical synthesis 0.050 g amino functionalized PMO was dispersed in 12 mL CH_2Cl_2 . Then 0.022 g (0.09 mmol) *p*-Phenylazobenzoylchloride and 0.001 g (0.007 mmol) K_2CO_3 were added. The mixture was stirred overnight. Afterwards the orange solid was filtered and washed with H_2O , CH_2Cl_2 and toluene till the filtrate was colourless.

3. Results and discussion

The benzene bridged PMO (bz-PMO) was synthesized by the literature known procedure reported by Fröba *et al.* [84] The reaction parameters during the synthesis of the bz-PMO are comparable to those of SBA-15 [7] and enable the comparison of both materials due to pore structure and diameter. The functionalization of the inorganic-organic hybrid material (bz-PMO) proceeds in two steps applying the post synthetical grafting. First, the APTES linker was anchored by reaction of the silanol groups on the surface of the pore walls with the 4-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and afterwards the azobenzene switch was introduced into the pores by reaction of *p*-phenylazobenzoyl chloride and the terminal amine group of APTES (Figure 1). With this two-step synthesis the pore blocking, which could be observed by using large linker molecules[43], was minimized because in the first step only the small linker molecules are anchored and then the *p*-phenylazobenzoyl chloride could react with the anchored linker molecules. Therefore, almost a homogenous distribution of photo switchable azobenzene derivatives in the pores can be assumed. Azobenzene molecules are also anchored on the outer surface of the bz-PMO material but this surface is extremely small compared to the inner surface area and therefore the amount of azobenzene molecules sitting on the surface can be safely neglected.

Figure 1. Scheme of the synthesis of the azobenzene functionalized bz-PMO material.

The successful synthesis of the azobenzene functionalized materials could be proved by X-ray powder diffraction, nitrogen sorption measurements and solid state NMR spectroscopy (CP-MAS).

The integrity of the pore structure (hexagonal, $p6mm$) is monitored by X-ray powder diffraction (XRPD) (Figure 2) and nitrogen sorption (Figure 3) measurements. The XRPD patterns clearly evidence that after each synthesis step the hexagonal pore structure is retained (Figure 2) because the position of the 10 and the 11 peak shows no shift. If the pore diameter would be altered, a shift should be observable. According to the Bragg equation [85] the d value represents the distance between the centers of two neighbored pores.[6,86] For the bz-PMO the pore diameter is about 5.9 nm and for the azobenzene functionalized bz-PMO the value is 5.6 nm. These values are similar because the distance between the centers of two neighbored pores is not significantly affected during the functionalization. The most prominent difference in the powder patterns of the different samples is a decrease of the intensity caused by the incorporation of the molecules in the pores.

Figure 2. Comparison of the powder diffraction pattern of all synthesized samples.

Nitrogen sorption measurements (Figure 3) show type IV-isotherms (IUPAC)[87] typical for mesoporous materials. Furthermore a remarkable decrease of the specific surface area from 860 to 100 m^2g^{-1} and of the pore diameter from 5.4 to 3.3 nm after full functionalization (Table 1) is clearly visible. The low specific surface area after functionalization is a clear hint for the high degree of functionalization. The pore diameter decreased to about 2.1 nm demonstrating a more dense material compared to the starting bz-PMO. The difference between the values for the pore diameter from the XRD measurement and the nitrogen measurement (5.6 nm and 2.1 nm) can be explained with the fact that in the XRD measurements only the distance of the centers of neighbored pores is detected which is not affected by incorporation of the azobenzene molecules. In the nitrogen sorption measurements the whole surface area and pore diameter is crucial and all the included organic molecules lead to a decrease of the surface area. The pore diameter of about 2.1 nm may be explained by two azobenzene molecules being nearly on opposite sides of the pore walls (length of planar trans-isomer of the azobenzene and the APTES linker

is about 1.4 nm). These observations underline the successful functionalization with the highest possible amount of azobenzene switches in the PMO material.

Figure 3. Nitrogen sorption measurements of the synthesized samples with decreasing specific surface area starting with the bz-PMO.

Table 1. Results from the Nitrogen sorption measurements for all functionalization steps.

The solid state NMR spectra (^{13}C , ^{29}Si) yield information about the bonding situation within the porous network. In the ^{29}Si -NMR spectrum of bz-PMO (Figure 4) the T-branches ($T_1 = -60\text{ppm}$, $T_2 = -70\text{ppm}$, $T_3 = -80\text{ppm}$) are caused by Si-C bonds.[39,88] The chemical shifts of the T-branches are in accordance with literature data for bz-PMO.[39] In the spectrum of the functionalized bz-PMO a broadening of the signals is visible because the linker molecule APTES leads to T_1 -, T_2 - and T_3 -branches which differ from those of bz-PMO because the alkyl chain of APTES and the benzene molecules of the PMO generate a different electron density on the ^{29}Si nuclei, i.e. generally the T-branches of APTES are shifted towards more negative ppm values. [89–92]

Additionally, these peaks give information about the degree of functionalization in the pores. Integration of the signals (see Table 2 and Figure S1) demonstrates that the amount of silanol (Si-OH) groups decreased due to increasing numbers of siloxy (Si-O_x) groups. The ratio of the T_1 -branch (RSi(OH)₂) and the T_3 -branch (RSiO_x) in the azofunctionalized bz-PMO evidences that the material mainly contains condensed siloxy groups.

Table 2: Analysis of all signals of the ^{29}Si -NMR-spectra.

Figure 4. ^{29}Si -NMR spectrum of bz-PMO and the azobenzene functionalized bz-PMO.

The ^{13}C -NMR spectrum (Figure 5; for the assignment of the carbon atoms see Figure S2) shows signals which belong to the bz-PMO (133 ppm)[39], the APTES linker (10 ppm, C-12; 22 ppm C-1; 36 ppm C-10)[54,90,93] and also to the azobenzene molecules (169 ppm C-1, 164 ppm C-5/-6, 152 ppm C-2, 127 ppm C-7/-4, 122 ppm C-8/-9 and 114 ppm C-3). The appearance of all these signals confirms the successful covalent anchorage of the molecular switch.

Figure 5. The ^{13}C -NMR spectrum of the azobenzene functionalized sample (the asterisk presents the rotary side band from the band at 133 ppm).

Regarding the switching process of the azobenzene molecules, UV/Vis-spectroscopy is the most powerful method. In Figure 6 the UV/Vis spectrum of the as-synthesized azobenzene functionalized bz-PMO is presented showing two absorptions which are assigned to the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of the *trans* isomer at 320 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) and to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition of the *cis* isomer at about 445 nm ($n \rightarrow \pi^*$).

Figure 6. UV/Vis spectrum of the *as-synthesized* azobenzene functionalized bz-PMO (the weak absorption at 277 nm is based on the absorption of the phenyl groups of the bz-PMO. [39]).

After irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm, LED with 115 W) the photo isomerization from *trans* to *cis* takes place ($S_0 \rightarrow S_2$ transition). The light induced *cis* to *trans* isomerization ($S_0 \rightarrow S_1$ transition) was done with $\lambda = 455$ nm (LED with 69 W). As can be seen from Fig. 7 the switching process is reversible and the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band assigned to the *trans* isomer reached the intensity of the material before the first isomerization.

Figure 7. UV/Vis spectra of the azobenzene functionalized material under irradiation with light of different wavelength (the small shoulder at 277 nm is the absorption of the phenyl groups of the PMO [39]).

The completely reversible switching process in this high functionalized material is an important advantage for possible applications. Only due to this reversibility the reloading of the same material after e.g. the release of molecules is possible, so there is only small amounts of the material needed for more than one application cycle. But the combination of high functionalization and the stability of the *cis* isomer in the pores is also of importance. Hence, the stability was determined by time dependent UV/Vis spectra. These spectra recorded in the dark are presented in Figure 8. After irradiation with light ($\lambda = 365$ nm) the intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, which represents the *trans* isomer, decreases (cf. Figure 7). Afterwards the thermal *cis* \rightarrow *trans* isomerization occurs driven by the thermodynamically more stable *trans* configuration of the azobenzene ($\Delta H^* = \sim$

23 kcal·mol⁻¹ [94–97]). The time dependent degradation of the *cis* isomer is clearly visible by the decrease of the intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ transition band.

Figure 8. UV/Vis spectra of the azobenzene functionalized material after irradiation with $\lambda=365\text{nm}$ in the dark.

From the UV/Vis data the half-life time of the *cis* isomer was obtained by linear fitting of $\ln ([A_t]/[A_0])$ vs. t . The kinetics of the switching process can be regarded as a first order process (see Figure S3).[98,99]

During the first 5 h the degradation of the *cis* isomer is faster than for longer times ($k_1 = 4.40 \cdot 10^{-6} \pm 1.77 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) yielding a half life time of the *cis* isomer of about 44 h. During the remaining degradation of the *cis* isomer a half-life time of about 87 h is obtained with $k_2 = 2.22 \cdot 10^{-6} \pm 1.86 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. The different values for the back switching process/thermal isomerization may be explained with the different locations of the azobenzene in the material. Azobenzene switches at the pore entrances could isomerize faster than those in the pores. This assumption is not easy to verify but experiments on Au surfaces with different azobenzene switches showed that the usage of a sterical hindered switches leads to larger half life time of the *cis* isomer.[99,100] Within the pores the sterical hindrance is more pronounced than at the pore entrances or the outer surface. Comparing these values to the values reported in literature, the half life time of the *cis* isomer of azobenzene derivatives is quite long for both cases (half life time in the literature: 1 min- 48 h [61,98,101–105]) and shows that the π electron rich environment inside the bz-PMO could stabilize the *cis* configuration of the azobenzene switch.

4. Conclusions

We synthesized a PMO-material with a very high density of azobenzene molecules in the pores. The separation of one azobenzene switch and a neighbored molecule is only approximately 4 nm². This material shows a completely reversible *cis-trans*-isomerization by light and the isomerization is not affected by the small distance between the switching units. The half life time of 87 h of the *cis* isomer in the azobenzene functionalized bz-PMO by thermal isomerization is very high. The π electron rich environment of the bz-PMO might play a role stabilizing the *cis* isomer in the pores. Further investigations to elucidate the role of π electrons onto stabilization of the *cis* isomer are under way.

APPENDIX- SUPPLEMENTARY DATA

Supporting Information. Fitting data of the ²⁹Si-CP-MAS-spectra, plot of the time dependent degradation of the *cis* isomer, liquid ¹H- and ¹³C-NMR data of the azobenzene derivative.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Prof. Dr. Leo van Wüllen and Dr. Sabarinathan Venkatachalam (University of Augsburg) for the CP-MAS-NMR measurements, Dr. Lars Schilling for the cover picture and the Land Schleswig-Holstein for the financial support.

ABBREVIATIONS

Bz-PMO, phenylene bridged; K₂CO₃, potassium carbonate; CH₂Cl₂, dichloromethane; H₂O, water.

References

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, Chu, C. T. W., D.H. Olson, E.W. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834–10843.
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 359 (1992) 710–712.
- [3] M. Stockenhuber, R.W. Joyner, J.M. Dixon, M.J. Hudson, G. Grubert, Micro. Mesopor. Mater. (2001) 367–375.
- [4] W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem. (1999) 91–99.
- [5] E. Armengol, M. L. Cano, H. Garcia, M. T. Navarro, M. L. Cano, A. Corma, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 519–520.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279 (1998) 548–552.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. (1998) 6024–6036.
- [8] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, Rosa Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, Nature 368 (1994) 317–321.
- [9] O. Trofymuk, A.A. Levchenko, S.H. Tolbert, A. Navrotsky, Chem. Mater. (2005) 3772–3783.
- [10] W.C. Vining, J. Strunk, A.T. Bell, J. Catal. (2012) 160–167.

- [11] Z.-D. Huang, W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, G. Alonso, C. Ornelas, *Catal Lett* (2009) 132–142.
- [12] M. Wang, Z. Shu, L. Zhang, X. Fan, G. Tao, Y. Wang, L. Chen, M. Wu, J. Shi, *Dalton Trans.* (2014) 9234–9241.
- [13] Y. Wan, H. Wang, Q. Zhao, M. Klingstedt, O. Terasaki, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* (2009) 4541–4550.
- [14] K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I.E. Wachs, S. Lwin, A.I. Frenkel, A. Patterlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem.* (2013) 13796–13800.
- [15] C.W. Kim, M. Kang, B. Moon, J. Kim, Y.S. Kang, *Chem. Eur. J.* (2013) 135–140.
- [16] E. de Canck, I. Ascoop, A. Sayari, P. van der Voor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013) 9792–9799.
- [17] A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, L. Ferretti, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 8566–8576.
- [18] L. Zhou, X. Liu, Y. Sun, J. Li, Y. Zhou, *J. Phys. Chem. B* (2005) 22710–22714.
- [19] P. Sharma, J.-K. Seong, Y.-H. Jung, S.-H. Choi, S.-D. Park, Y. Yoon, I.-H. Baek, *Powder Technol.* (2012) 86–98.
- [20] L. Borello, B. Onida, C. Barolo, K.J. Edler, C. Areán, E. Garrone, *Sensor Actuat. B-Chem.* (2004) 107–111.
- [21] K.F. Lam, K.L. Yeung, G. McKay, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2007) 191–201.
- [22] H. Sepeshrian, S. Waqif-Husain, M. Ghannadi-Maragheh, *Chroma* (2009) 277–280.
- [23] H. Matsuoka, T. Nakagama, T. Hobo, *J. High Resol. Chromatogr.* (1998) 25–31.
- [24] C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein, *Chem. Mater.* (2014) 435–451.
- [25] R. Vathyam, E. Wondimu, S. Das, C. Zhang, S. Hayes, Z. Tao, T. Asefa, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13135–13150.
- [26] K. Epler, D. Padilla, G. Phillips, P. Crowder, R. Castillo, D. Wilkinson, B. Wilkinson, C. Burgard, R. Kalinich, J. Townson, B. Chackerian, C. Willman, D. Peabody, W. Wharton, C.J. Brinker, C. Ashley, E. Carnes, *Adv. Healthc. Mater.* (2012) 348–353.
- [27] S. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2009) 1–9.
- [28] C.X. Lin, S.Z. Qiao, C.Z. Yu, S. Ismadji, G.Q. Lu, *Micro. Mesopor. Mater.* (2009) 213–219.
- [29] E. Beyers, E. Biermans, S. Ribbens, K. de Witte, M. Mertens, V. Meynen, S. Bals, G. van Tendeloo, E.F. Vansant, P. Cool, *Appl. Catal. B- Environ.* (2009) 515–524.
- [30] P. Das, A.R. Silva, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Colloids Surf., A* (2008) 190–197.
- [31] T. P. B. Nguyen, J.-W. Lee, W.G. Shim, H. Moon, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2008) 560–569.
- [32] Z. Zhou, S. Zhu, Di Zhang, *J. Mater. Chem.* (2007) 2428–2433.
- [33] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (2000) 2448–2459.
- [34] A. Walcarius, C. Delacôte, *Chem. Mater.* (2003) 4181–4192.
- [35] M.S. Moorthy, H.-B. Kim, A.-R. Sung, J.-H. Bae, S.-H. Kim, C.-S. Ha, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2014) 219–228.
- [36] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature* (1999) 867–871.
- [37] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3302–3308.
- [38] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9611–9614.
- [39] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* 416 (2002) 304–307.
- [40] M. Beretta, J. Morell, P. Sozzani, M. Fröba, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2495–2497.
- [41] K. Landskron, B.D. Hatton, D.D. Perovic, G.A. Ozin, *Science* 302 (2003) 266–269.
- [42] K. Landskron, G.A. Ozin, *Science* 306 (2004) 1529–1532.
- [43] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* (2006) 3290–3328.
- [44] P. van der Voort, D. Esquivel, E. de Canck, F. Goethals, I. van Driessche, F.J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* (2013) 3913–3955.
- [45] W. Wang, J.E. Lofgreen, G.A. Ozin, *Small* 6 (2010) 2634–2642.
- [46] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* (2002) 2410–2411.
- [47] M.P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 15176–15177.

- [48] S.S. Park, M.S. Moorthy, C.-S. Ha, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1707–1719.
- [49] L.T. Zhuravlev, *React. Kinet. Catal. Lett.* (1993) 15–25.
- [50] L.T. Zhuravlev, *Colloid Surfaces A* (2000) 1–38.
- [51] D. Aiello, N. Folliet, G. Laurent, F. Testa, C. Gervais, F. Babonneau, T. Azaïs, *Micro. Mesopor. Mater.* (2013) 109–116.
- [52] M. Bandyopadhyay, N.R. Shiju, D.R. Brown, *Catal. Commun.* (2010) 660–664.
- [53] Corriu, R. J. P., A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* (2002) 1382–1383.
- [54] R. Villanneau, A. Marzouk, Y. Wang, A. Ben Djamaa, G. Laugel, A. Proust, F. Launay, *Inorg. Chem.* (2013) 2958–2965.
- [55] W. Klinthong, C.-H. Huang, C.-S. Tan, *Energy Procedia* (2013) 175–179.
- [56] T. Benamor, J. Miesh, G. Montégut, H. Nouali, C. Marichal, B. Lebeau, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012 (2012) 5371–5379.
- [57] M. Sharifi, C. Köhler, P. Tölle, T. Frauenheim, M. Wark, *Small* 7 (2011) 1086–1097.
- [58] M. Sharifi, D. Wallacher, M. Wark, *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012) 428–437.
- [59] J.Y. Shi, C.A. Wang, Z.J. Li, Q. Wang, Y. Zhang, W. Wang, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 6206–6213.
- [60] G. S. Hartley, *Nature* (1937) 281.
- [61] H. M. D. Bandara, S.C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* (2012) 1809–1825.
- [62] C.J. Barrett, J.-i. Mamiya, K.G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter.* 3 (2007) 1249.
- [63] Z. Mahimwalla, K.G. Yager, J.-i. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, C.J. Barrett, *Polym. Bull.* 69 (2012) 967–1006.
- [64] J. Ronayette, R. Arnaud, P. Lebourgeois, J. Lemaire, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1848–1857.
- [65] R. Lyndon, K. Konstas, B.P. Ladewig, P.D. Southon, C.J. Kepert, M.R. Hill, *Angew. Chem.* 125 (2013) 3783–3786.
- [66] Y. Zhu, W. Zhang, *Chem. Sci.* 5 (2014) 4957–4961.
- [67] J. Liu, W. Bu, L. Pan, J. Shi, *Angew. Chem.* 125 (2013) 4471–4475.
- [68] H. Liu, R. Zhang, Y. Niu, Y. Li, C. Qiao, J. Weng, J. Li, X. Zhang, Z. Xiao, X. Zhang, *RSC Adv* 5 (2015) 20848–20857.
- [69] J. Moratz, A. Samanta, J. Voskuhl, Mohan Nalluri, Siva Krishna, B.J. Ravoo, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 3271–3277.
- [70] J. Park, D. Yuan, K.T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 99–102.
- [71] X. Zhang, Y. Wen, Y. Li, G. Li, S. Du, H. Guo, L. Yang, L. Jiang, H. Gao, Y. Song, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8288–8293.
- [72] D.P. Ferris, Y.-L. Zhao, N.M. Khashab, H.A. Khatib, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1686–1688.
- [73] I. Conti, M. Garavelli, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5216–5230.
- [74] L. Gagliardi, G. Orlandi, F. Bernardi, A. Cembran, M. Garavelli, *Theor. Chem. Acc.* (2004) 363–372.
- [75] N. Liu, D.R. Dunphy, M.A. Rodriguez, S. Singer, J. Brinker, *Chem. Commun.* (2003) 1144–1145.
- [76] N. Liu, Z. Chen, D.R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R.A. Assink, C.J. Brinker, *Angew. Chem.* (2003) 1773–1776.
- [77] Y. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem.* (2007) 2291–2294.
- [78] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* (2007) 11417–11420.
- [79] M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, H. Garcia, E. Peris, *Chem. Mater.* (2005) 4958–4964.
- [80] S. Angelos, M. Liong, E. Choi, J.I. Zink, *Chem. Eng. J.* (2008) 4–13.
- [81] J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2014) 595–603.
- [82] H. D. Ansporn, *Org. Synth.* (1945) 86.
- [83] H. Coleman, Gust Nichols, Chester M. McCloskey, and Harry D. Ansporn, *Org. Synth.* (1945) 87.

- [84] J. Morell, M. Güngerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* (2006) 2809–2818.
- [85] W.H. Bragg, *Science* 40 (1914) 795–802.
- [86] P. Behrens, *Adv. Mater.* 5 (1993) 127–132.
- [87] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985).
- [88] J. P. R. Corriu., J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. W. C. Man, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1217–1224.
- [89] G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1776–1786.
- [90] C. Malba, U.P. Sudhakaran, S. Borsacchi, M. Geppi, F. Enrichi, M.M. Natile, L. Armelao, T. Fionotto, R. Marin, P. Riello, A. Benedetti, *Dalton Trans.* (2014) 16183–16196.
- [91] T. Baskaran, R. Kumaravel, J. Christopher, S. Radhakrishnan, A. Sakthivel, *Catal. Lett.* 145 (2015) 851–859.
- [92] R.K. Sharma, S. Gulati, A. Pandey, A. Adholeya, *Appl. Catal. B- Environ.* 125 (2012) 247–258.
- [93] L. Pasqua, A. Procopio, M. Oliverio, R. Paonessa, R. Prete, M. Nardi, M.F. Casula, F. Testa, J.B. Nagy, *J. Porous Mater.* (2013) 865–873.
- [94] E.V. Brown, G.R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 621–627.
- [95] J. Miltenburg, J.A. Bouwstra, *J. Chem. Thermodynamics* 16 (1984) 61–65.
- [96] T. Asano, T. Yano, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4900–4904.
- [97] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4739–4743.
- [98] D. Schulte-Frohlinde, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1957) 138–152.
- [99] S. Hagen, P. Kate, M.V. Peters, S. Hecht, M. Wolf, P. Tegeder, *Appl. Phys. A* 93 (2008) 253–260.
- [100] M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito, M. Hara, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3598–3600.
- [101] S. Ciccone, J. Halpern, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 1903–1910.
- [102] A.S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A.K. Flatt, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Nano letters* 8 (2008) 1644–1648.
- [103] Z.F. Liu, K. Morigaki, T. Enomoto, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1875–1880.
- [104] D. Gegiou, K.A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 12–18.
- [105] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tucek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22643–22650.

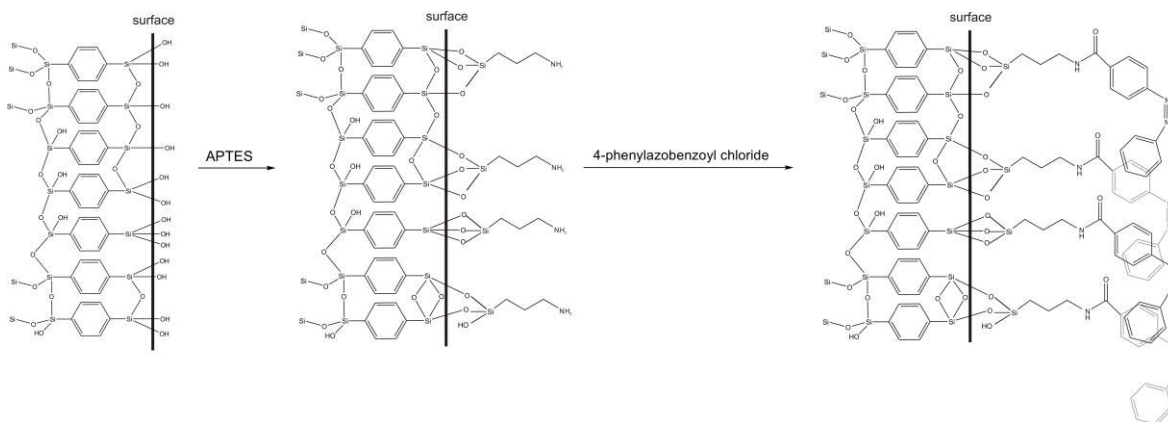


Figure 1. Scheme of the synthesis of the azobenzene functionalized bz-PMO material.

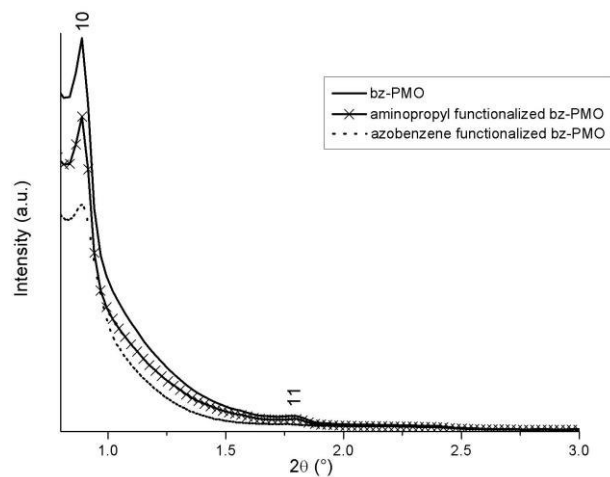


Figure 2. Comparison of the powder diffraction pattern of all synthesized samples.

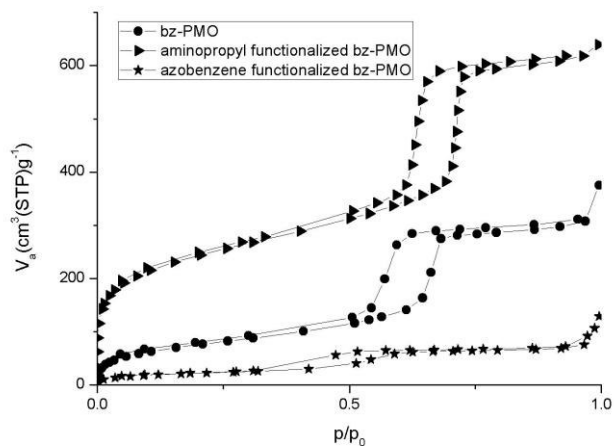


Figure 3. Nitrogen sorption measurements of the synthesized samples with decreasing specific surface area starting with the bz-PMO.

Table 1. Results from the Nitrogen sorption measurements for all functionalization steps.

	$a_{S,BET}$	d_{BJH}
bz-PMO	$860 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	5.4 nm
Aminopropyl functionalized bz-PMO	$277 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	4.8 nm
Azobenzene functionalized bz-PMO	$100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	3.3 nm

Table 2: Analysis of all signals of the ^{29}Si -NMR-spectra.

bz-PMO	
T ₁ (-62.4ppm)	11%
T ₂ (-70.5ppm)	42%
T ₃ (-78.8ppm)	46%
Azobenzene functionalized bz-PMO	
T ₁ (-59.0ppm)	6%
T ₂ (-71.2ppm)	60%
T ₃ (-79.4ppm)	34%

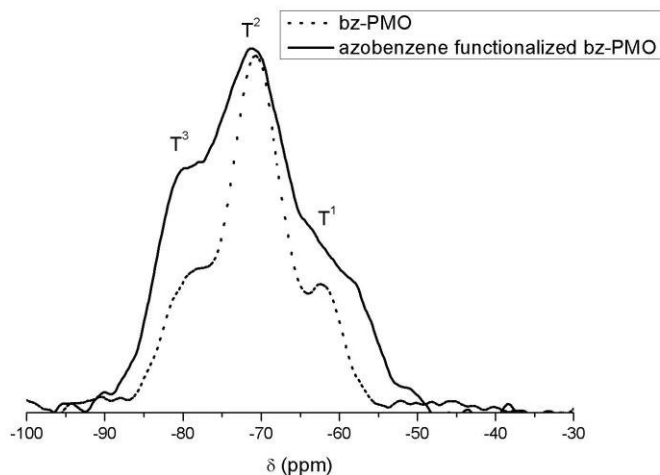


Figure 4. ²⁹Si-NMR spectrum of bz-PMO and the azobenzene functionalized bz-PMO.

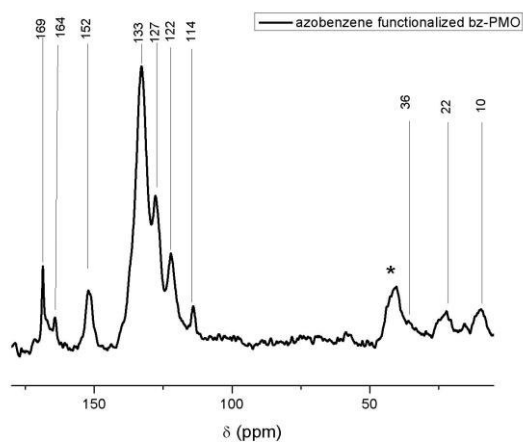


Figure 5. The ¹³C-NMR spectrum of the azobenzene functionalized sample (the asterisk presents the rotary side band from the band at 133 ppm).

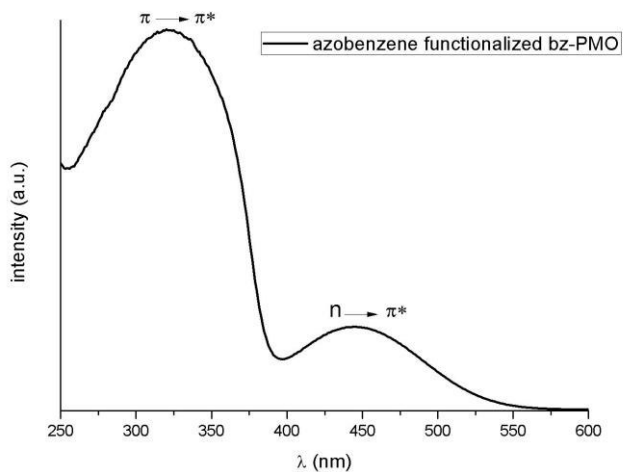


Figure 6. UV/Vis spectrum of the *as-synthesized* azobenzene functionalized bz-PMO (the weak absorption at 277 nm is based on the absorption of the phenyl groups of the bz-PMO. [39]).

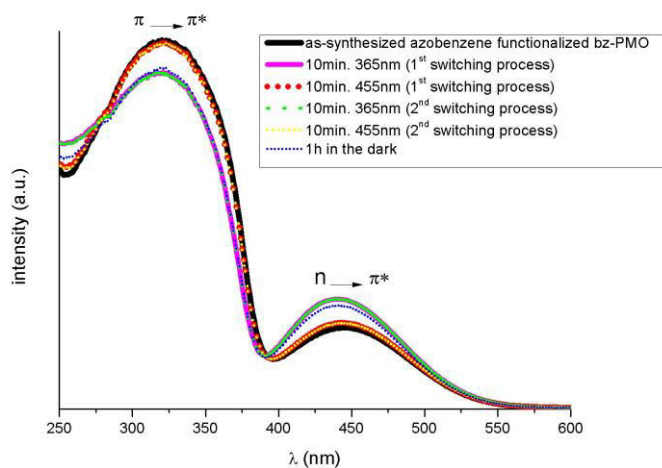


Figure 7. UV/Vis spectra of the azobenzene functionalized material under irradiation with light of different wavelength (the small shoulder at 277 nm is the absorption of the phenyl groups of the PMO [39]).

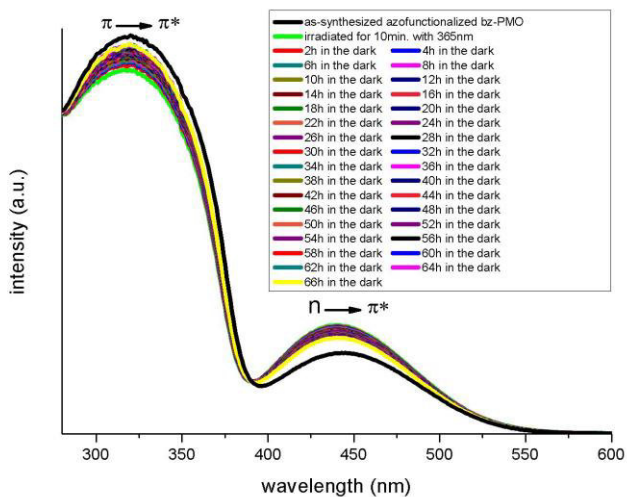


Figure 8. UV/Vis spectra of the azobenzene functionalized material after irradiation with $\lambda=365\text{nm}$ in the dark.

Supporting Information for “High azobenzene functionalization enhances stability of the cis isomer: periodic mesoporous organosilica network on the way to new light triggered applicable materials”

Jana Timm[†] and Wolfgang Bensch[†]

[†] Institute for Inorganic Chemistry, University of Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany

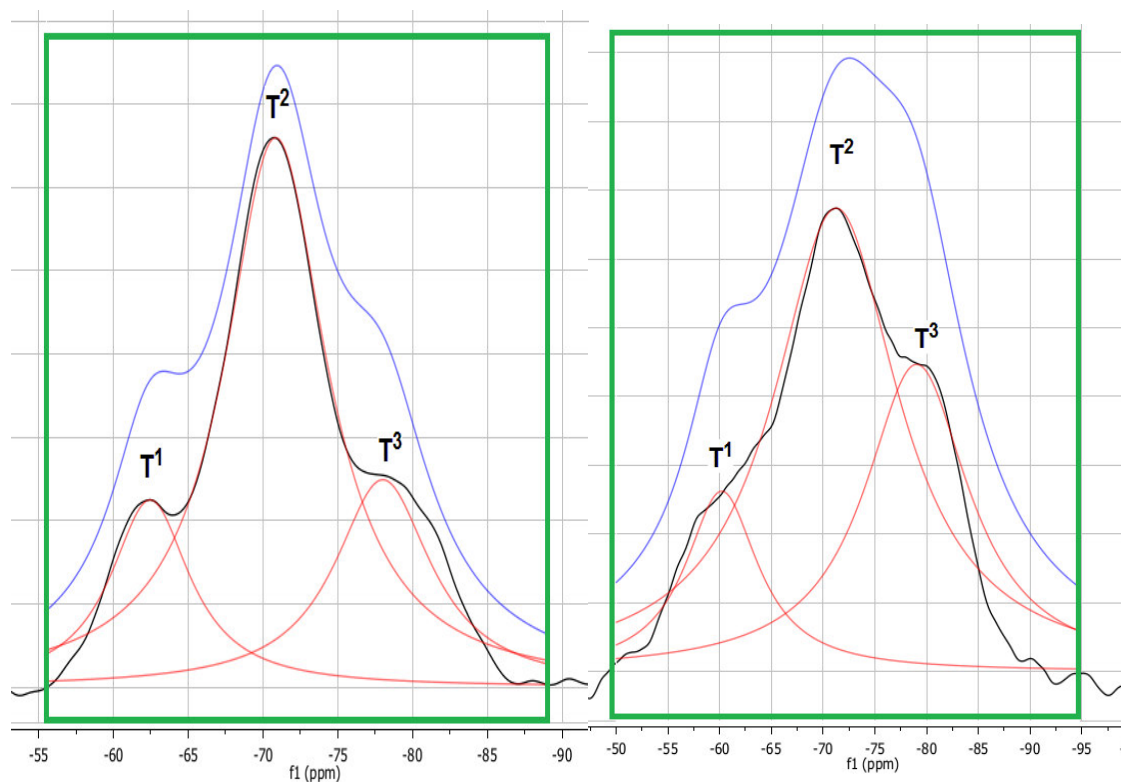


Figure S1. Gaussian fits of the ²⁹Si-CP-MAS-NMR-spectra of bz-PMO (left, area T¹-branch: 5568, T²-branch: 20932, T³-branch: 22781) and the azobenzene functionalized PMO (right, area T¹-branch: 3790, T²-branch: 37940, T³-branch: 21500).

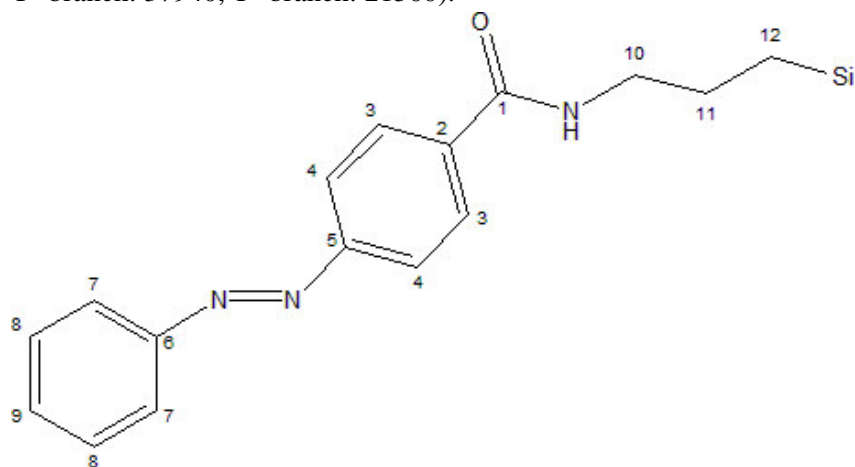


Figure S2. Assignment of the carbon atoms for the ¹³C-NMR of the functionalized bz-PMO.

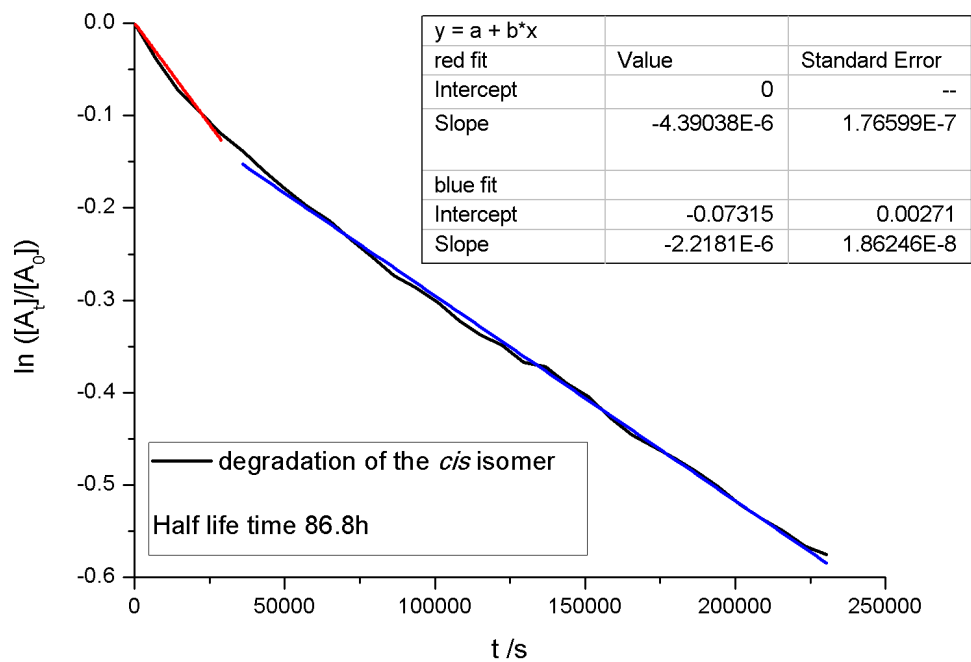


Figure S3. Time dependent degradation of the *cis* isomer in the dark (red line: fit for the degradation until 5h, blue line: fit of the residual values for the degradation of the *cis* isomer).

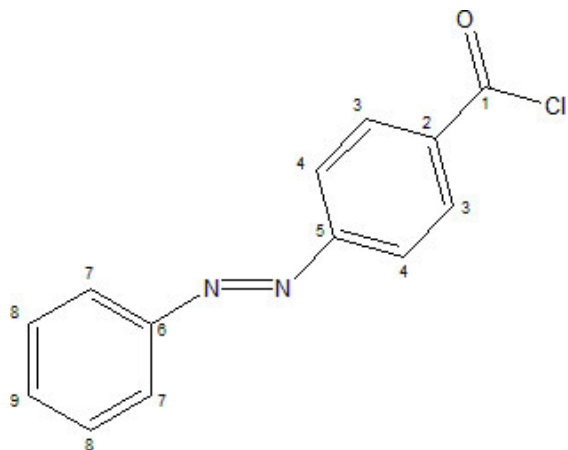


Figure S4. Assignment of the carbon atoms for the ^{13}C -NMR of p-phenylazobenzoyl chloride.

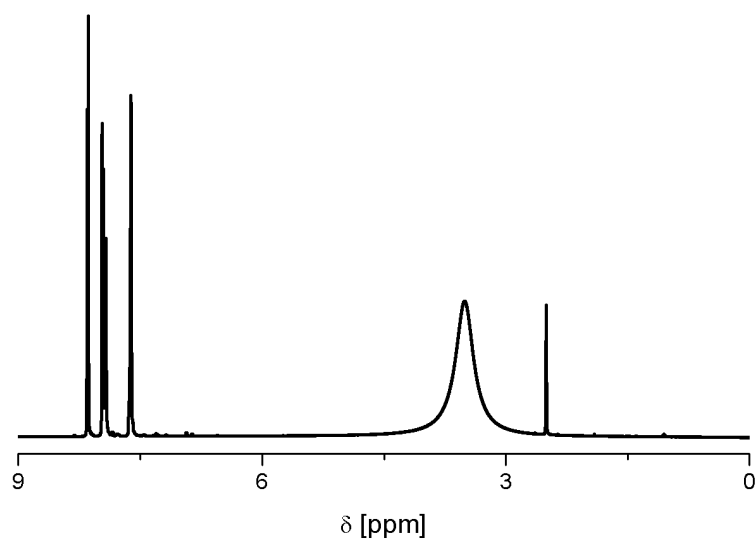


Figure S5. $^1\text{H-NMR}$ -spectrum of synthesized p-phenylazobenzoyl chloride. The broad peak at 3.5 ppm belongs to water in the solvent DMSO-d_6 .

$^1\text{H-NMR}$ (Figure S3): δ (500 MHz, DMSO, TMS): 8.14 (dd, $^3\text{J}=8.6\text{Hz}$, $^4\text{J}=1.8\text{Hz}$, 2H, H-3), 7.96 (d, $^3\text{J}=8.4\text{Hz}$, 2H, H-4), 7.93 (dd, $^3\text{J}=7.4\text{Hz}$, $^4\text{J}=2.0\text{Hz}$, 2H, H-7), 7.62 (m, 3H, H-8/-9) ppm.

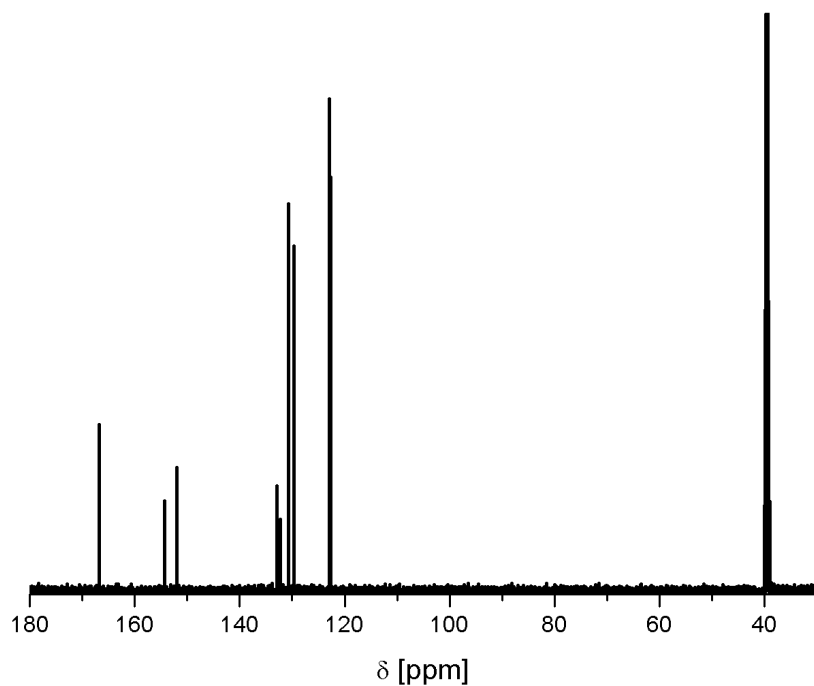


Figure S6. $^{13}\text{C-NMR}$ -spectrum of synthesized p-phenylazobenzoyl chloride. The peak at 39 ppm belongs to the solvent DMSO-d_6 .

¹³C-NMR (Figure S4): δ (500 MHz, DMSO, TMS): 166.82 (s, 1C, C-1), 154.37 (s, 1C, C-5), 152.00 (s, 1C, C-6), 132.94 (s, 1C, C-2), 132.32 (d, 2C, C-3), 130.22 (d, 1C, C-9), 129.69 (d, 2C, C-8), 122.93 (d, 2C, C-4), 122.66 (d, 2C, C-7) ppm.

4.5 Anwendung des azobenzolfunktionalisierten Materials als drug-delivery-System

Das mit Azobenzolmolekülen funktionalisierte SBA-15-Material wurde für die Verwendung als drug-delivery-System getestet, da sich lichtinduziert innerhalb weniger Minuten die Polarität und der Platzbedarf der photoschaltbaren Azobenzoleinheit verändern lässt (vgl. Kapitel 1.3.2). Dieser Effekt ist vor allem bei der Wirkstoffaufnahme entscheidend. Bei der gezielten Wirkstoffabgabe spielt vor allem die thermische Rückisomerisierung (*cis*→*trans*) eine große Rolle. Das mit Azobenzolschaltern funktionalisierte SBA-15 zeigt eine besonders langsame Rückisomerisierung, die erst innerhalb mehrerer Tage abgeschlossen ist. In diesem Zeitraum könnte eine kontinuierliche Wirkstofffreisetzung stattfinden, wie sie für ein ideales drug-delivery-System vorausgesetzt wird (vgl. Kapitel 1.4.2). Ibuprofen ((*RS*)-2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure) wurde als Testwirkstoff auf Grund seiner geringen Größe (etwa 1 nm * 0,6 nm) ^[80, 88] und guter Nachweisbarkeit über UV/Vis-Messungen (vier lokale Maxima bei 252, 258, 264 und 274 nm) verwendet. Bei der Wahl der unterschiedlichen Lösungsmittel wurde für die Aufnahme des Wirkstoffs in das poröse Material Chloroform gewählt, da Ibuprofen in Chloroform leicht löslich ist und adsorbiertes Chloroform leicht durch Trocknen an der Luft entfernt werden kann. Die Freisetzung des Wirkstoffes wurde durch die Zugabe von Ethanol als Lösungsmittel initiiert. Das Trägermaterial des Wirkstoffes ist ein Azobenzolschalter funktionalisiertes SBA-15-Material mit einer Schaltermenge von 3 nm² pro Schalter bzw. 21 nm² pro Schalter. Unter der Schaltermenge versteht man den Abstand zwischen zwei molekularen Azobenzolschaltern. Die Schaltermenge kann mit Hilfe der folgenden Gleichung 4.5 berechnet werden:

$$S = \frac{P_{Azo} N_A}{n M_N} \quad (4.5)$$

S steht für die Anzahl der Azobenzolschalter im Material, P_{Azo} ist der aus der Elementaranalyse erhaltene Stickstoffgehalt des mit Azobenzolmolekülen funktionalisierten Materials, für n wird die Anzahl der Stickstoffatome in der molekularen Schaltereinheit eingesetzt und M_N ist die Masse des Stickstoffatoms. Zusätzlich wird die spezifische Oberfläche des azobenzolfunktionalisierten Materials, wie in Gleichung 4.6 dargestellt, korrigiert.

$$A_S = \alpha_{Azo} C \quad (4.6)$$

A_S ist die korrigierte, spezifische Oberfläche des azobenzolfunktionalisierten Materials, α_{Azo} ist die experimentell ermittelte, spezifische Oberfläche nach der BET-Auswertung und für den Korrekturfaktor C wird der Anteil der organischen Einheiten, die nicht von den molekularen Schaltern (Templatreste) stammen, von dem Anteil aller organischen Einheiten subtrahiert. Die organischen Anteile wurden mit Elementaranalysen bestimmt. Die Schaltermasse F (in nm^2) wird aus dem Verhältnis von A_S zu S (Gleichung 4.7) erhalten.

$$F = \frac{A_S}{S} \quad (4.7)$$

Für die Experimente wurden 50,00 mg des mit Azobenzolmolekülen modifizierten SBA-15 zunächst in 200 mL einer 0,02 M Ibuprofenlösung (Lösungsmittel: Chloroform) für 22 Stunden ohne Belichtung bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die Freisetzung des Wirkstoffes erfolgte durch Zugabe von 10 mL Ethanol zu dem mit Ibuprofen belegten SBA-15-Pulver, von dem jeweils 5,00 mg eingesetzt wurden. Die zeitabhängige Freisetzung wurde durch Abfiltrieren nach unterschiedlichen Zeiten verfolgt. Die zurück bleibende Lösung wurde mit UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert und die enthaltene Ibuprofenmenge quantifiziert. Durch Belichten ($\lambda = 365 \text{ nm}$) während der Wirkstofffreigabe konnte auch das Releaseverhalten der unterschiedlichen Isomere der photoschaltbaren Einheit erfasst werden.

In Abbildung 4.25 sind die UV/Vis-Spektren der zeitabhängigen Ibuprofenfreisetzung mit hoher Schaltermasse (3 nm^2) dargestellt. Zunächst fällt das Absorptionsmaximum bei 223 nm auf, welches typisch für SiO_2 ist ^[133], d.h. in der Lösung sind nach dem Filtrieren weiterhin Silicapartikel vorhanden, welche rein visuell nicht als Trübung in der Lösung wahrgenommen werden konnten. Die Absorptionsbande des π - π^* -Übergangs des *trans*-Isomers des Azobenzolschalters wird bei 324 nm gefunden und weist auf Azobenzolmoleküle in der Lösung hin. Die kovalente Bindung zwischen Silicamaterial und Azobenzolmolekül kann an einer Stelle gebrochen worden sein, so dass die Azobenzolmoleküle wieder in Lösung gehen. Eine andere Möglichkeit, die Anwesenheit der Absorptionsbande bei 324 nm zu erklären, wäre, dass azobenzolfunktionalisierte Silicapartikel in der Lösung vorliegen, was gut mit dem Auftreten der Absorptionsbande bei 223 nm übereinstimmt.

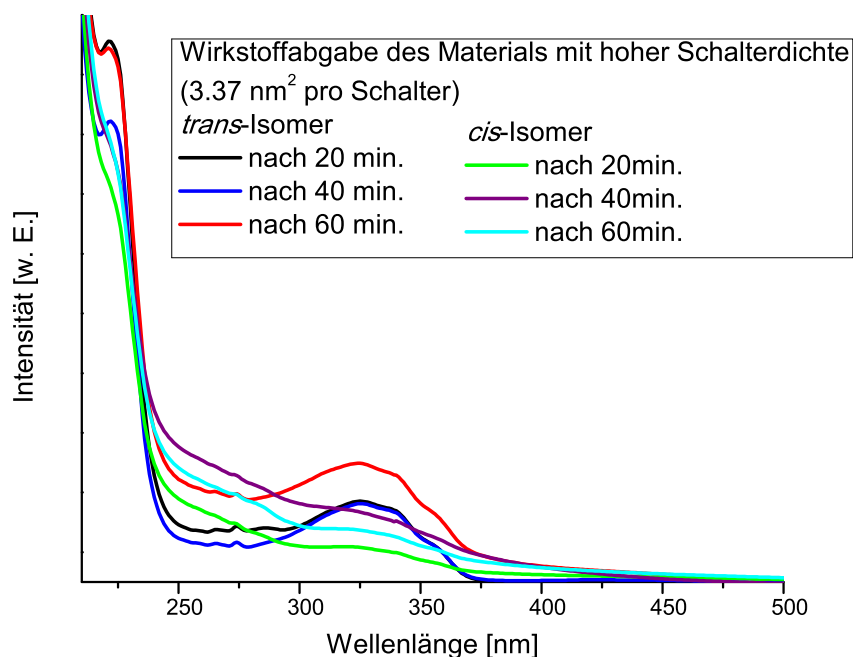


Abbildung 4.25. zeitabhängige UV-Spektren der Ibuprofenfreisetzung in Ethanol aus einem azofunktionalisierten SBA-15-Trägermaterial mit einer hohen Schaltdichte von 3 nm².

In Abbildung 4.26 ist eine Vergrößerung des Absorptionsbereich von Ibuprofen (250–300 nm) dargestellt. Hier sind Absorptionsmaxima, die aus den π - π -Übergängen des aromatischen Kerns des Ibuprofen resultieren, bei 264 und 274 nm gut zu erkennen. Der Untergrund der Spektren ist auf Grund der fein verteilten Partikel in der Lösung sehr hoch und daher kann nur eine Abschätzung der freigesetzten Ibuprofenmenge erfolgen. Das Material mit dem Azobenzolschalter in der *trans*-Konfiguration setzt nach 20 Minuten $149 \frac{mg}{L}$, nach 40 Minuten $119 \frac{mg}{L}$ und nach 60 Minuten $209 \frac{mg}{L}$ Ibuprofen frei. Die freigesetzte Ibuprofenmenge ist bei allen Proben sehr gering, da es sich hierbei um Milligramm pro Liter handelt und diese Mengen nicht annähernd zur Anwendung im medizinischen Bereich ausreichen. Die freigesetzten Ibuprofenkonzentrationen zeigen nicht gewünschten zeitabhängigen Verlauf, so zeigt der Wert nach 40 Minuten mit $119 \frac{mg}{L}$ die geringste freigesetzte Menge an Ibuprofen. Diese Beobachtung kann mit einer Gleichgewichtseinstellung zwischen freigesetzter und eingelagerter Konzentration erklärt werden. Ähnliche zeitabhängige Phänomene konnten wir bereits bei den Experimenten mit unterschiedlichen Farbstoffen feststellen und

die Gleichgewichtsabhängigkeit der freigesetzten und der eingelagerten Substanz zeigen. [27] Das Material, das während der Wirkstofffreisetzung belichtet wurde und in der *cis*-Konfiguration vorliegt, zeigt ebenfalls keine konstante Ibuprofenabgabe. (nach 20 Minuten: $208 \frac{mg}{L}$, nach 40 Minuten: $179 \frac{mg}{L}$, nach 60 Minuten: $134 \frac{mg}{L}$). Im Gegensatz zum Material mit der *trans*-Konfiguration scheint die freigesetzte Menge mit zunehmender Dauer abzunehmen. Somit wird der vom dem gewünschten Effekt entgegengesetzte Effekt beobachtet. Weiterhin ist auch kein Einfluss der unterschiedlichen Isomere oder der Zeit zu erkennen. Es kann somit bei dem azobenzolfunktionalisierten SBA-15-Material mit hoher Schaltermichte nicht von einem idealen drug-delivery-System ausgegangen werden.

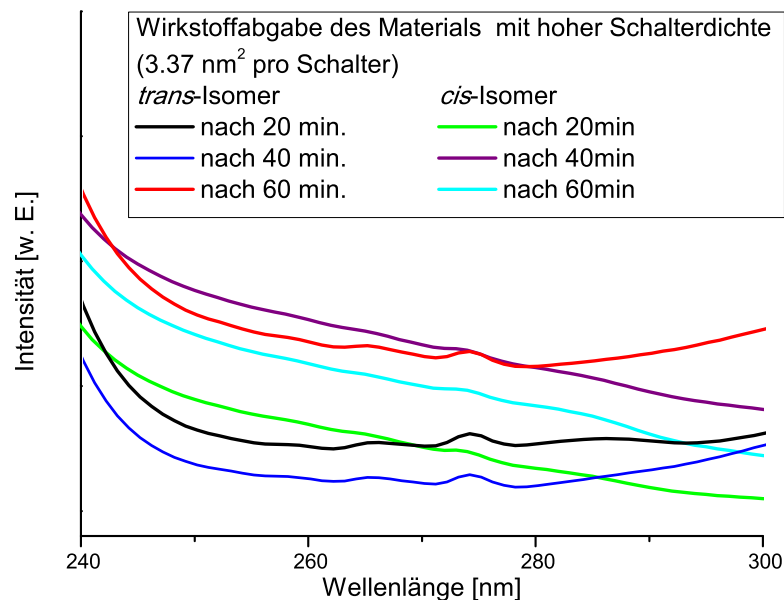


Abbildung 4.26. vergrößerter Ausschnitt des UV-Absorptionsbereich von Ibuprofen bei der zeitabhängige Ibuprofenfreisetzung in Ethanol.

Die Releaseexperimente wurden ebenfalls mit einem mit Azobenzolschalter funktionalisierten Material mit einer geringen Schaltermichte von 21 nm^2 pro Schalter durchgeführt. In Abbildung 4.27 sind die UV/Vis-Spektren der Ibuprofenfreisetzung mit diesem Material mit geringer Schaltermichte dargestellt. Auch in diesen Spektren wird anhand der Absorption bei 223 nm deutlich, dass Silicapartikel in der Lösung vorhanden sind. [133] Bei 324 nm wird wiederum die Absorptionsbande des π^* -Übergangs des *trans*-Isomers beobachtet, sodass davon ausgegangen werden muss,

dass mit Azobenzolmolekülen funktionalisierte Silicapartikel in der Lösung vorhanden sind. Auffällig in den UV/Vis-Spektren (Abbildung 4.27) ist, dass sich bei den Experimenten mit dem belichteten Material während der Ibuprofenfreisetzung weniger Silicapartikel in der Lösung befinden. Im Vergleich zu den UV/Vis-Spektren des Materials mit der hohen Schaltdichte (Abbildung 4.25) ergibt sich der gleiche Trend bezüglich der Silicateilchen in der Lösung. Dieser Beobachtung kann möglicherweise damit erklärt werden, dass durch die Belichtung die Silicapartikel zusammenwachsen und somit besser filtriert werden können. Dieses Phänomen unter Lichteinwirkung auf Silicamaterialien ist bereits bekannt und wird zur Verdichtung von Silicapartikeln verwendet. ^[206–208] Diese Verdichtung wird jedoch eigentlich in einem Wellenlängenbereich von 180 bis 300 nm mit leistungsstarken Lasern durchgeführt. Bei den hier gezeigten Experimenten wurde eine Wellenlänge von 365 nm und eine UV-LED (Licht-emittierende Diode) mit 115 W verwendet und könnte überraschender Weise den gleichen Effekt der Verdichtung/ Zusammenwachsens der Silicapartikel erzeugen.

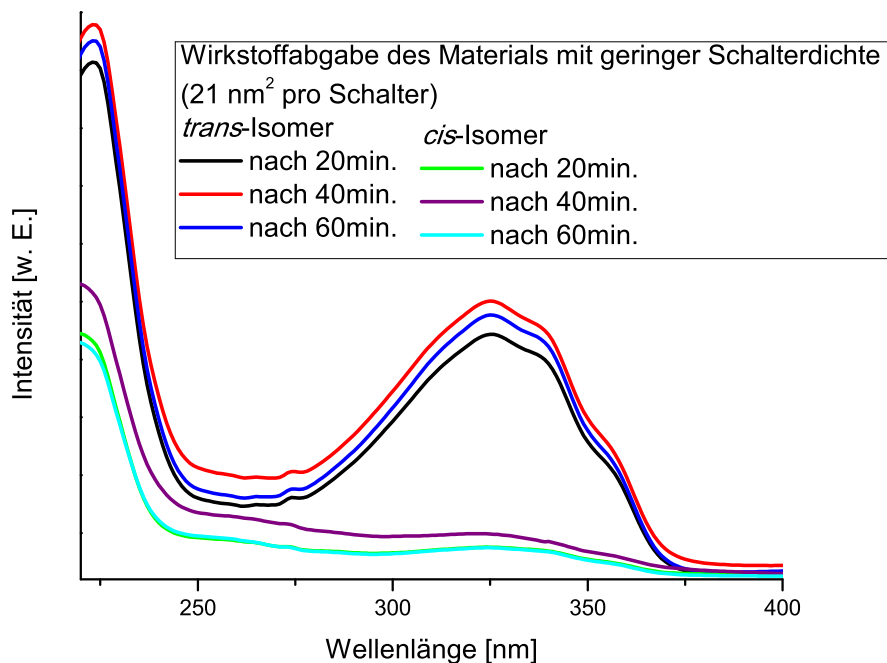


Abbildung 4.27. UV/Vis-Spektren der zeitabhängigen Ibuprofenfreisetzung in Ethanol aus einem SBA-15-Trägermaterial mit einer niedrigen Schaltdichte von 21 nm².

Zur Abschätzung der freigesetzten Ibuprofenkonzentrationen wird der Bereich von 250 -300 nm der UV/Vis-Spektren näher analysiert (Abbildung 4.28). Zwei wenig intensive Absorptionen von Ibuprofen lassen sich bei 264 und 274 nm erkennen. Wie schon zuvor, wird die Auswertung durch den hohen Untergrund erschwert. Für das Material mit dem *trans*-Isomer können die Werte $368 \frac{mg}{L}$ nach 20 Minuten, $472 \frac{mg}{L}$ nach 40 Minuten, $415 \frac{mg}{L}$ nach 60 Minuten abgeschätzt werden. Die freigesetzte Ibuprofenmenge ist im Vergleich zu dem Material mit hoher Schaltdichte etwa $200 \frac{mg}{L}$ größer. Diese Beobachtung zeigt, dass das Material besser geeignet zu sein scheint als das Material mit hoher Schaltdichte. Jedoch zeigt auch das azobenzolfunktionalisierte SBA-15-Material mit geringer Schaltdichte nicht die notwendige zeitliche Kontinuität; nach 20 und 60 Minuten wurde die gleiche Menge Ibuprofen freigesetzt. Für das Material mit dem *cis*-Schalter kann keine Zeitabhängigkeit beobachtet werden, da nach 20 Minuten und 60 Minuten jeweils $171 \frac{mg}{L}$ und nach 40 Minuten $262 \frac{mg}{L}$ Ibuprofen freigesetzt wurden. In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse (Abbildungen 4.25 und 4.27) dargestellt.

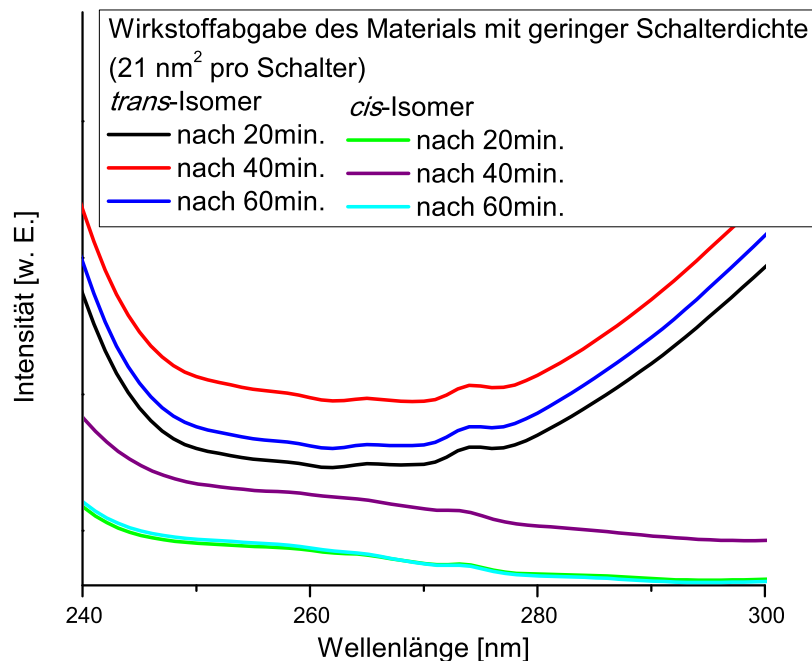


Abbildung 4.28. vergrößerter Ausschnitt des UV-Bereichs von 250-300nm zur Untersuchung der zeitabhängigen Ibuprofenfreisetzung in Ethanol.

Tabelle 4.7. Die mit Hilfe der UV/Vis-Spektren (Abbildung 4.25 und 4.27) ermittelten freigesetzten Ibuprofenkonzentrationen in Ethanol.

Schalterdichte	Isomer	Zeit [min.]	freigesetzte Ibuprofenkonzentration [$\frac{mg}{L}$]
3 nm ²	<i>trans</i>	20	149
3 nm ²	<i>trans</i>	40	119
3 nm ²	<i>trans</i>	60	209
3 nm ²	<i>cis</i>	20	208
3 nm ²	<i>cis</i>	40	179
3 nm ²	<i>cis</i>	60	134
21 nm ²	<i>trans</i>	20	368
21 nm ²	<i>trans</i>	40	472
21 nm ²	<i>trans</i>	60	415
21 nm ²	<i>cis</i>	20	171
21 nm ²	<i>cis</i>	40	262
21 nm ²	<i>cis</i>	60	171

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das azobenzolfunktionalisierte Material nicht für den Aufbau eines drug-delivery-Systems geeignet ist. Die schlechte Auswertbarkeit der UV/Vis-Spektren lassen keine aussagekräftigen Rückschlüsse auf Trends bzgl. der Wirkstoffabgabe zu. Das größte Problem bei der Untersuchung stellen hierbei die Silicapartikel in der Lösung dar. Trotz vieler experimenteller Versuche (Variation des Lösungsmittels, der Filter, Abzentrifugieren) gelang es nicht dieses präparative Problem zu lösen. Daher wurden die experimentellen Arbeiten nicht weiter verfolgt.

4.6 Synthese der Katalysatormaterialien

Ein weiterer Teilbereich dieser Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese von Katalysatoren zum oxidativen Abbau organischer Substanzen und der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung. Die Materialien basieren auf benzylverbrückten PMO-Materialien bzw. SBA-15, denen während der Synthese (Co-Kondensation) oder post-synthetisch (grafting) verschiedene Metallsalze zugesetzt wurden (vgl. Kapitel 1.2). Alle Produkte aus Co-Kondensationsreaktionen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen, mittels Soxhlet-Apparatur extrahiert (Gemisch konz. Salzsäure: Ethanol, 37 mL:1000 mL) und an der Luft getrocknet. Im Folgenden werden die Synthesen dieser Materialien näher vorgestellt:

4.6.1 Co-Kondensation mit Titanetraisisopropoxid

Es wurden zwei verschiedene Materialien mittels Co-Kondensation von Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) und Titan(IV)tetraisisopropoxid (TTIP) hergestellt. Das Verhältnis von Silicium zu Titan wurde von 2:1 (SiTi2) zu 4:1 (SiTi1) verändert.

Synthese von SiTi2:

1,67 g (4,8 mmol) OTAC wurden in 50 g H₂O und 4,00 g 6M NaOH bei 55°C gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend wurden 1,01 g (2,5 mmol) BTEB und 0,73 g (2,6 mmol) TTIP zugegeben. Die Lösung wurde zunächst bei RT für 20 Stunden gerührt und für 24 Stunden bei 95°C getempert.

Elementaranalyse

Tabelle 4.8. Elementaranalyse von SiTi2.

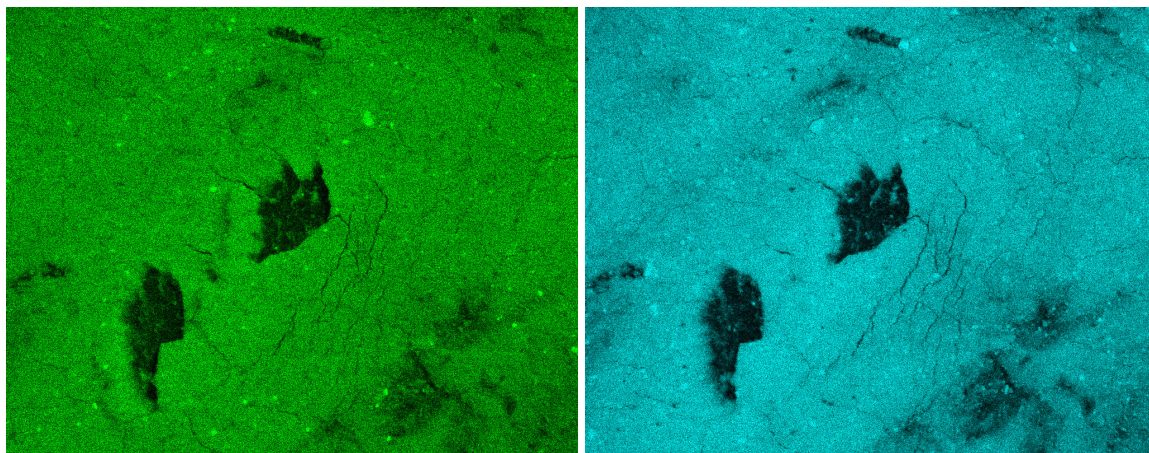
	C [%]	H [%]
berechnet	27,70	1,55
gemessen	10,83	1,75

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse (Tabelle 4.8) ergibt sich, dass wesentlich weniger des organischen Prekursors BTEB im Produkt vorhanden ist als eingesetzt

wurde. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass sich diskrete, ausschließlich titanhaltige Partikel gebildet haben.

EDX-Analyse

Die EDX-Analyse ergab ein Verhältnis von 33 zu 67 At.-% von Si zu Ti, d.h. der Titanteil ist im Vergleich zum Silicium deutlich größer, obwohl bei der Synthese ein molares Verhältnis von 2 : 1 (Si : Ti) eingesetzt wurde. Somit steht das Ergebnis der EDX-Analyse in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Elementaranalyse bei der sich ebenfalls zeigte, dass weniger bisisylierte organische Einheiten im Produkt SiTi_2 vorhanden sind als erwartet. Um auszuschließen, dass sich fein verteilte Titandioxid-Partikel gebildet haben, wurde ein EDX-Mapping durchgeführt (Abbildung 4.29, Si-K- und Ti-K Linien). Das EDX-Mapping stellt die Verteilung der Elemente im Mikrometermaßstab dar. Die Bildung, nanoskaliger Partikel einzelner Elementsorten kann hierbei jedoch nicht ausgeschlossen werden. Im Mikrometerbereich liegt bei dem erhaltenen Produkt eine homogene Silicium zu Titan Verteilung vor.



(a) Detektion der SiK-Linie.

(b) Detektion der TiK-Linie.

Abbildung 4.29. EDX-Mapping von SiTi_2 .

IR-Spektroskopie

Die Auswertung des IR-Spektrums (Abbildung 4.30) belegt zunächst, dass es sich um ein Material mit stark kondensierten Silicaeinheiten handelt. Dies kann durch

die Absorptionsbanden bei 1064, 1023, 806 und 424 cm^{-1} belegt werden, da diese Absorptionsbanden ebenfalls in stark kondensierten Silicamaterialien, wie zum Beispiel Silicafilmen oder -partikeln, auftreten. Die detaillierte Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4.9 dargestellt. Der vergrößerte Bereich der IR-Spektren in Abbildung 4.30 zeigt, dass bei der Absorptionsbande bei 1064 cm^{-1} eine kleine Schulter auf der Seite größerer Wellenzahlen vorhanden ist. Diese Beobachtung spricht dafür, dass Si-O-Ti-Bindungen vorliegen, da diese Absorption auch bei ähnlichen $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Kompositmaterialien beobachtet werden konnte. ^[209–211] Die Bande bei 914 cm^{-1} gehört zu einer weiteren Si-O-Schwingung, die von einer deprotonierten Silanolgruppe resultiert. ^[162] Die Deprotonierung der Silanolgruppen kann auf die stark basischen Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Bei der Extraktion mit einem Gemisch aus Salzsäure und Ethanol ist jedoch zu erwarten, dass alle Silanolgruppen an der Oberfläche wieder protoniert werden. Im IR-Spektrum ist weder die Si-OH-Streckschwingung (bei 950 cm^{-1} ^[162, 164, 170]) noch die Si-OH-Deformationsschwingung (bei 878 cm^{-1} ^[190]) zu beobachten. In Abbildung 4.30 ist das IR-Spektrum von PMO(OTAC) in schwarz zum Vergleich mit SiTi2 dargestellt. Auch in diesem Spektrum sind keine Si-OH-Schwingungen zu erkennen. Die Abwesenheit der Si-OH-Gruppen lässt sich mit der wesentlich schnelleren Kondensation der Prekursoren im Vergleich zu der Hydrolyse erklären. Die deprotonierten Si-O-Gruppen befinden sich auf Grund der schnellen Kondensation in der Porenwand und sind nicht mehr zugänglich für weitere chemische Reaktionen. Die weit fortgeschrittene Kondensation des Prekursors lässt sich auch durch das Auftreten der breiten Absorptionsbande bei 554 cm^{-1} belegen, da diese einer SiO_3 -Deformationsschwingung („Umbrella“-Schwingung) entspricht, welche in hochkondensierten Netzwerken beobachtet oder auch Ethoxygruppen des BTEB-Prekursors zugeordnet werden kann. ^[193] Trotz der Vergrößerung des IR-Spektrums im Bereich von 1500 bis 300 cm^{-1} (Abbildung 4.30) von SiTi2 sind die Banden nicht eindeutig bzw. nur stark verbreitert zu erkennen. In diesem Bereich liegen Ti-O-Valenzschwingungen (bei 682, 547 und 452 cm^{-1}), wie sie in reinen TiO_2 -Materialien auftreten. ^[210, 212] Durch die Überlagerung verschiedener Absorptionsbanden wird nur ein etwas konturloser Absorptionsbereich beobachtet und eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Die Absorption bei 510 cm^{-1} beweist, dass es sich bei der Substanz um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial handelt, da diese Bande einer Si-C-Valenzschwingung zuzuordnen ist und stimmt exakt in ihrer Lage mit der Absorption im IR-Spektrum von PMO(OTAC) überein. ^[193] Die Signale des 1,4-substituierten Benzolrings liegen bei 3065, 2982, 1380, 1157 und 384 cm^{-1} ^[174, 189, 202] und sind in Tabelle 4.9 genauer zugeord-

net. Die Absorptionen bei 3420 und 1630 cm^{-1} stammen von adsorbiertem Wasser. Das Signal bei 2900 cm^{-1} kann einer Streckenschwingungen einer aliphatischen C-H-Bindung zugeordnet werden und stammt von im Netzwerk verbliebenen Resten des Templats OTAC. Bei 2360 cm^{-1} ist eine schwache Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung von CO_2 zu erkennen wird ^[213–216], welche durch die Messung an Luft als Messartefakt im Spektrum auftritt. Die Breite der Absorptionen kann auf Bandenüberlagerung und den amorphen Charakter des Materials zurückgeführt werden. Unterschiedliche Bindungslängen führen zu unterschiedlichen Kraftkonstanten, die wiederum proportional zu den absorbierten Wellenzahlen bzw. der Absorptionsenergien sind. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie belegen, dass es sich bei dem Material SiTi2 um ein amorphes anorganisch-organisches Hybridnetzwerk handelt, welches über Benzol verbrückte, hochkondensierte Silicaeinheiten aufweist. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass sich diskrete TiO_2 -Partikel gebildet haben und dass möglicherweise eine Co-Kondensation der siliciumhaltigen Prekursormolekülen (BTEB) und den titanhaltigen Prekursormolekülen (TTIP) stattgefunden hat.

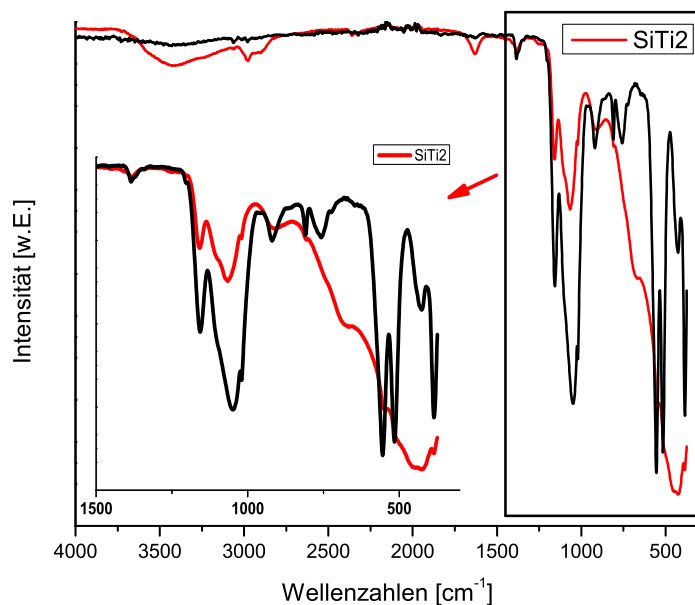


Abbildung 4.30. IR-Spektrum von SiTi2 (rot) im Vergleich mit dem IR-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.9. Zuordnung der im IR-Spektrum von SiTi2 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3420	$\nu(\text{O-H})$ [209, 217-219]
3065	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2982	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2900	$\nu(\text{C-H})$ [220-222]
2360	$\nu(\text{C=O})(\text{aus CO}_2)$ [213-216]
1630	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1380	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1157	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187-189]
1064	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166-169]
1023	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
914	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
806	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166-168, 171, 172]
682	$\nu(\text{Ti-O})$ [223-225]
547	$\nu(\text{Ti-O})$ [210, 212]
510	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
452	$\nu(\text{Ti-O})$ [210, 212]
424	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
384	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Raman-Spektroskopie

In Abbildung 4.31 ist das Raman-Spektrum von SiTi2 (rot) im Vergleich mit PMO(OTAC) (schwarz) gezeigt. Die Zuordnung der Signale im Raman-Spektrum ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Signale bei 2973, 2939 und 2884 cm^{-1} stammen von aliphatischen Kohlenwasserstoffketten, was auf Reste des Templates hindeutet. Die C-C-Schwingungen (Streck- und Deformationsschwingungen des aromatischen Gerüsts [226]) der aromatischen Baueinheiten treten bei 1596 und 780 cm^{-1} auf. Die unterschiedlichen C-H-Schwingungen des 1,4-substituierten Benzolmoleküls werden bei 3050, 1308, 1203, 998, 638 cm^{-1} beobachtet. Diese Ergebnisse belegen, dass der Prekursor BTEB unter den Synthesebedingungen stabil ist. Das ist ein wichtiges Resultat, da damit die Integrität des anorganisch-organischen Netzwerkes belegt werden kann, da keine Si-C-Schwingung Raman aktiv ist und daher nicht beobachtet werden kann. Da die Resonanzen exakt mit der Lage der Banden von PMO(OTAC) übereinstimmen, kann von einem intakten anorganisch-organischen Hybridmaterial

ausgegangen werden. Zusätzliche Raman-Banden können TiO_2 (802, 443, 386 und 189 cm^{-1}) zugeordnet werden. [217, 227, 228] Die Signale bei 802 und 443 cm^{-1} sind der thermodynamisch stabilen Rutil-Modifikation, die Resonanz bei 386 cm^{-1} der Anatas-Modifikation und die Bande bei 189 cm^{-1} Brookit zuzuordnen. [227, 228] Alle Signale sind im Vergleich zu makroskopischen Materialien um 10 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben [229, 230], was auf Nanoteilchen schließen lässt. [229] Die Resonanzen bei 1104 und 905 cm^{-1} können auf Si-O-Ti-Brücken zurückgeführt werden, was auch für $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Partikeln berichtet wurde. [231, 232] Die verbleibenden Signale bei 703, 273 und 121 cm^{-1} können dem silicahaltigen Anteil des Netzwerkes zugeordnet werden. [233, 234] Die Breite der Resonanzen ist typisch für ein amorphes, kondensiertes Material. Bei SiTi_2 (Abbildung 4.31) handelt sich also um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial, welches dem PMO(OTAC) sehr ähnlich ist und Titandioxid-Partikeln sowie Templatreste enthält. Die scharfen Banden können auf Messartefakte zurückgeführt werden.

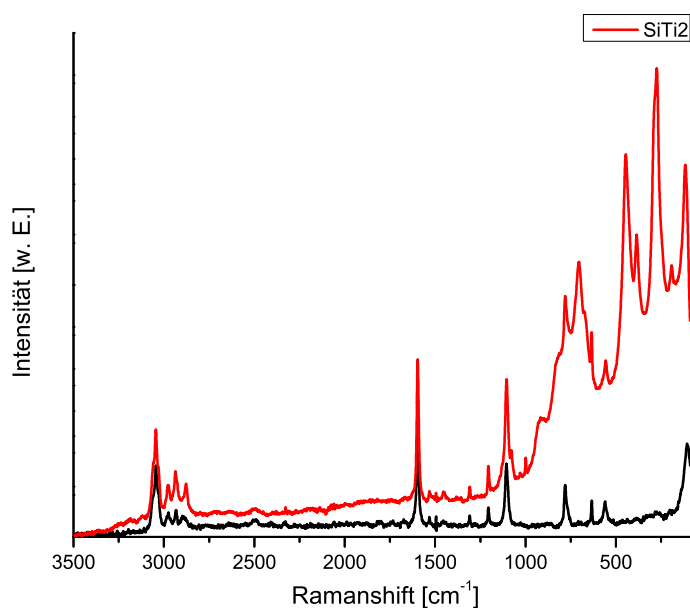


Abbildung 4.31. Raman-Spektrum von SiTi_2 (rot) als Vergleich das Raman-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.10. Zuordnung der im Raman-Spektrum von SiTi2 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3050	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2973	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [235, 236]
2939	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2884	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
1596	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1308	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1203	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
1104	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si/Si-O-Ti})$ [232]
998	$\delta(=\text{C-H}_{\text{aromatisch}})$ [174]
905	$\nu(\text{Si-O-Ti})$ [238]
802	B_{2g} -Rutil [229, 230]
780	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
703	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [233, 234]
638	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
443	E_g (Rutil) [212, 227-229, 239]
386	B_{1g} (Anatase) [227, 230, 240, 241]
273	E_g (α -Quarz) [242]
189	A_{1g} (Brookit) [230]
121	E_g (α -Quarz) [233, 234, 242]

Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Kleinwinkelbereich des Pulverdiffraktogramms von SiTi2 sind keine Reflexe zu erkennen (Abbildung A.14), was die fehlende Fernordnung belegt. Der in Abbildung 4.32 dargestellte Weitwinkelbereich zeigt einen breiten Reflex bei $9,5^\circ 2\theta$ und zwei weiteren wenig intensive Reflexe bei $11,6^\circ 2\theta$ und $23,5^\circ 2\theta$, welche der periodischen Anordnung der organischen Einheiten im PMO-Netzwerk zugeordnet werden können. [43] Der Reflexes bei $9,5^\circ 2\theta$ ist hier um $2^\circ 2\theta$ zu kleinerem Beugungswinkel im Vergleich zu dem reinen benzylverbrückten PMO (PMO(OTAC); Abbildung 4.18) verschoben. Aus dem d-Wert kann der Abstand der Benzolringe im Netzwerk ermittelt werden und in der Literatur wird der Reflex bei $11,6^\circ 2\theta$ gefunden, was $d = 7,6 \text{ \AA}$ entspricht. [43] Für das vorliegende Material wird dementsprechend $d = 9,3 \text{ \AA}$ erhalten, was auf einen größeren Abstand der Benzolringe im Netzwerk zurückzuführen ist. Die La-

gen des zweiten und dritten Reflexes ($11,6$ und $23,5^\circ 2\theta$) entsprechen exakt der Lage der Reflexe für die periodisch angeordneten Benzolringe im reinen benzylverbrückten PMO-Material (PMO(OTAC)) mit einem Abstand der verbrückenden Einheit von $7,6 \text{ \AA}$ (Abbildung 4.17/ 4.18).^[43] Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass das Material nur eine geringe Ordnung der aromatischen Einheiten aufweist. Die Breite der Reflexe und das Fehlen weiterer Reflexe weist auf ein amorphes Material hin. Zusätzlich kann geschlossen werden, dass die Größe der TiO_2 -Partikel unterhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung ist.

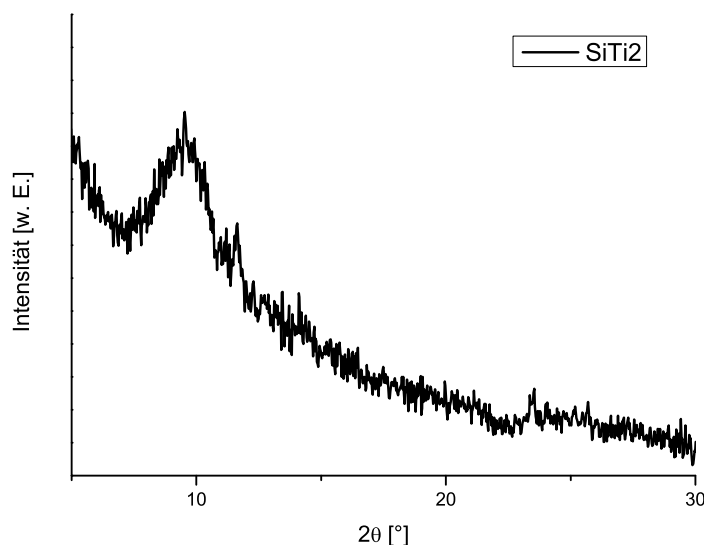


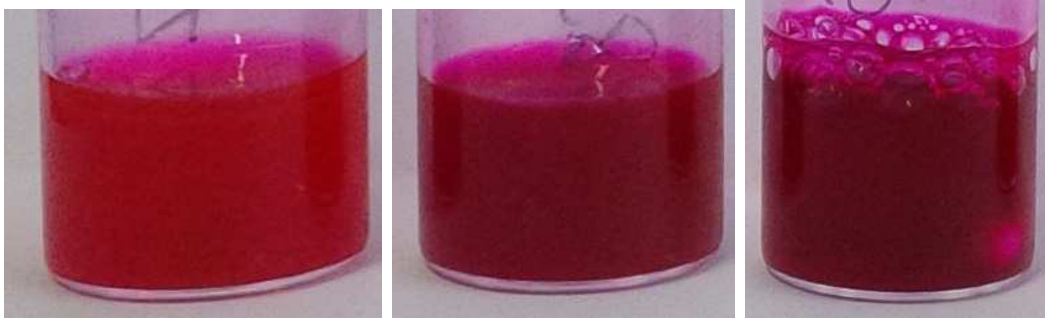
Abbildung 4.32. Pulverdiffraktogramm von SiTi2.

Katalytische Aktivität

Das Produkt SiTi2 ist auf Grund der Anwesenheit von TiO_2 -Einheiten für katalytische Anwendungen interessant. TiO_2 wird besonders beim katalytischen Abbau von organischen Substanzen (meist Farbstoffen) eingesetzt.^[243–246] In den folgenden Experimenten wurde die Fähigkeit des Komposits organische Substanzen zu oxidieren, untersucht. Dafür wurde Wasserstoffperoxid zu der Probe gegeben, um die katalytisch aktiven Ti-OOH-Spezies zu erzeugen.^[247, 248] Ähnliche Versuche wurden unter anderem mit Titandioxidnanotubes von *Lorencon et al.* durchgeführt und zeigten, dass in einer Stunde etwa 80% der Methylenblaukonzentration oxidativ abgebaut werden konnte.^[249] In der vorliegenden Arbeit wurden die katalytischen Tests zum oxidativen Farbstoffabbau mit Rhodamin B als Testsubstanz durchgeführt. Die ex-

perimentelle Durchführung ist Kapitel A.2.5 im Anhang beschrieben.

In Abbildung 4.33 sind die Filtrate nach der oxidativen Katalyse gezeigt. Die Proben, bei denen SiTi_2 und H_2O_2 zugegeben wurde (PMO-167 (a) und PMO-169 (c)), zeigen eine weniger intensive Farbe als für die Probe ohne Katalysator (PMO-168 (b)). Zusätzlich kann eine leichte Trübung erkannt werden, was eventuell auf eine Zersetzung des Feststoffs hindeutet. Zur näheren Untersuchung und zur Bestimmung der abgebauten Konzentration wurden UV/Vis-Spektren aller Lösungen aufgenommen.



(a) Katalyse mit 10 mg SiTi_2 , 5 mL einer 2mM RhB-Lösung in 5 mL H_2O , 0.5 mL H_2O_2 (PMO-167).
 (b) Katalyse mit 10 mg SiTi_2 , 5 mL einer 2mM RhB-Lösung in H_2O (PMO-168).
 (c) Katalyse mit 5 mL einer 2mM RhB-Lösung in H_2O , 0.5 mL H_2O_2 (PMO-169).

Abbildung 4.33. Abbaureaktion von Rhodamin B im wässrigen Medium mittels Ti-haltigem Katalysator (SiTi_2).

In Abbildung 4.34 sind die UV/Vis-Spektren des oxidativen Abbaus von RhB in einem Bereich von 300-500 nm dargestellt. Das lokale Maximum bei $\lambda = 353$ nm wurde zur quantitativen Auswertung. Einige der Lösungen mussten auf Grund der hohen Konzentration vor der Messung verdünnt werden, was in der Legende von Abbildung 4.34 angegeben ist.

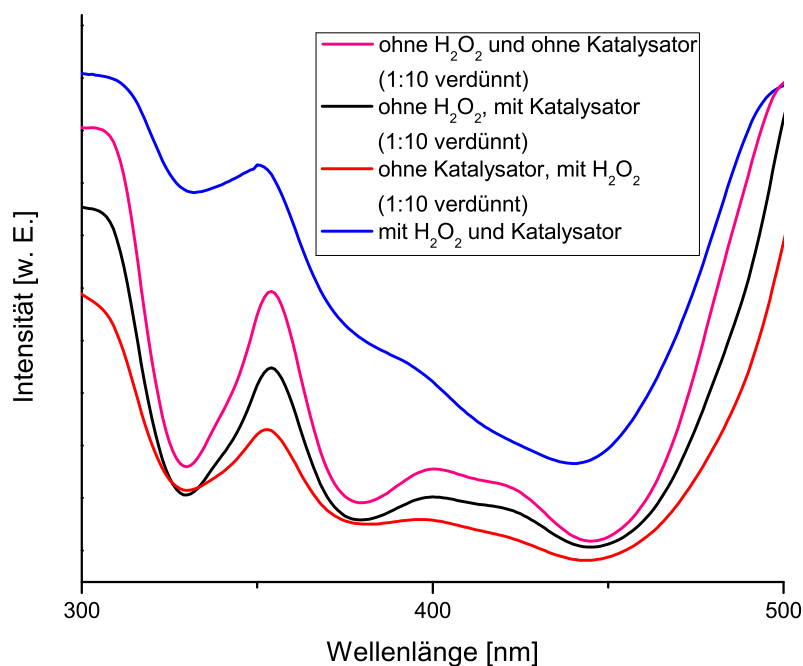


Abbildung 4.34. UV-Spektren der Lösungen nach dem oxidativen Abbau von Rhodamin B.

Zur Auswertung der UV/Vis-Spektren (Abbildung 4.34) wurden zunächst Verdünnungsreihen von RhB in Wasser zur Bestimmung der Eichgerade gemessen und anschließend die abgebauten Konzentrationen errechnet. Die Ergebnisse belegen, dass bei den Proben ohne H_2O_2 und ohne Katalysatorzusatz kein RhB abgebaut wurde. Dieser Effekt war bereits in Abbildung 4.33 zu erkennen. Bei dem Versuch ohne Katalysator SiTi2 und mit H_2O_2 wurden etwa 0,9 mM des 2 mM RhB-Farbstoffs und bei dem Versuch ohne H_2O_2 und mit Katalysator SiTi2 wurden 0,5 mM abgebaut. Die Abnahme der RhB-Konzentration ohne das Katalysatormaterial kann auf die Oxidationskraft von H_2O_2 zurückgeführt werden. Bei den Experimenten ohne H_2O_2 nur mit SiTi2 könnte die geringe Konzentrationsabnahme von RhB mit der Anlagerung von RhB-Molekülen an SiTi2 erklärt werden, so dass RhB dann beim Abfiltrieren an dem Material verbleibt. Insgesamt kann zusammengefasst werden, dass SiTi2 kein guter Katalysator ist.

Synthese von SiTi1:

1,67 g (4,8 mmol) OTAC wurden in 50 g H₂O und 4,00 g 6M NaOH bei 55 °C gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend wurden 1,01 g (2,5 mmol) BTEB und 0,30 g (1,0 mmol) TTIP zugegeben. Die Lösung wurde zunächst bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt und für 24 Stunden bei 95 °C getempert.

Elementaranalyse

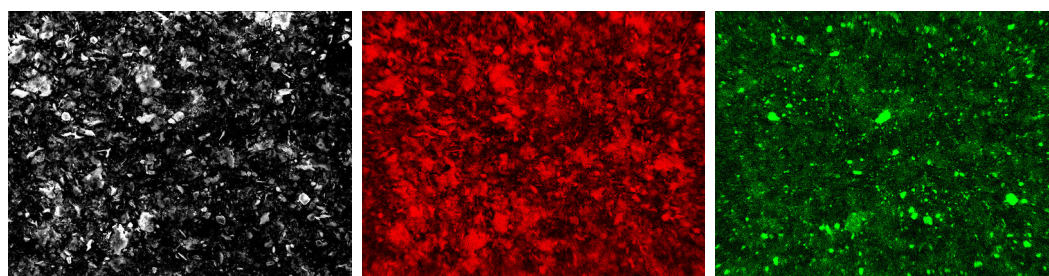
Tabelle 4.11. Elementaranalyse von SiTi1.

	C [%]	H [%]
berechnet	32,73	1,83
gemessen	33,87	2,38

Die Elementaranalyse (Tabelle 4.11) zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte. Der Kohlenstoffgehalt ist leicht erhöht, was auf eine höhere Konzentration an kondensierten BTEB-Einheiten als Titan(IV)isopropoxid-Einheiten deutet.

EDX-Analyse

Die EDX-Analyse des Materials ergab ein Verhältnis von 87 At-% Si zu 12 At-% Ti (theoretisch: Si:Ti = 70:30), was darauf hindeutet, dass eine erhebliche Menge an siliciumhaltigen Prekursormolekülen (BTEB) mit den titanhaltigen Prekursor TTIP reagiert hat. Die EDX-Mapping-Aufnahmen von SiTi1 (Abbildung 4.35) zeigen eine homogene Verteilung von Silicium und Titan im Mikrometermaßstab mit einigen kleinen Regionen, in denen ein erhöhter Titangehalt detektiert wurde.



(a) SEM-Aufnahme von Si- (b) Detektion der SiK-Linie. (c) Detektion der TiK-Linie. Ti1.

Abbildung 4.35. EDX-Mapping von SiTi1.

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von SiTi1 (Abbildung 4.36, rot) treten die typischen Banden für einen benzylverbrückten PMO auf. In Tabelle 4.12 ist die Zuordnung der Absorptionsbanden zusammengefasst. Im Vergleich mit dem IR-Spektrum PMO(OTAC) (Abbildung 4.36, schwarz) fallen nur wenige zusätzliche Absorptionen auf. Eine zusätzliche Ti-OH-Schwingung ist bei 3661 cm^{-1} zu beobachten und bestätigt den erfolgreichen Einbau von oxidischen Titanspezies in das Netzwerk. Außerdem enthält das Material einen größeren Anteil an Templat (Signale bei 2902 , 2326 und 1255 cm^{-1}) als PMO(OTAC), obwohl beide Materialien analog extrahiert und aufgearbeitet wurden. Dieser Befund deutet darauf hin, dass Templatreste fest im Netzwerk durch beispielsweise ionische Wechselwirkungen oder einen geringen Teil verschlossener Poren verankert sind. Auch bei SiTi2 konnten im IR-Spektrum (Abbildung 4.30) Signale des Templats beobachtet werden. Da die Banden der aromatisch verbrückenden Einheit (3062 , 2974 , 1384 , 1159 und 386 cm^{-1}) sehr gut mit denen von PMO(OTAC) übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden dass es sich bei SiTi1 um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial mit einem 1,4-substituierten verbrückenden Aromaten handelt. Ein Si-C-Bindungsbruch kann auf Grund der Anwesenheit der Signale des 1,4-Substitutionsmusters und der Anwesenheit der Absorption bei 515 cm^{-1} ($\nu(\text{Si-C})$) ausgeschlossen werden. Unterschiedliche Schwingungen der Silicagruppen treten analog wie bei PMO(OTAC) bei 1204 , 1054 , 1020 , 919 , 809 und 431 cm^{-1} auf (genaue Zuordnung der Schwingungen sind in Tabelle 4.12 präsentiert). Da keine Verschiebungen der IR-Signale zu beobachten sind (Vgl. SiTi2), können Si-O-Ti-Bindungen ausgeschlossen werden. Die Banden bei 751 und 554 cm^{-1} können wie bei SiTi2 Si-O-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Im Bereich von 1500 bis 300 cm^{-1} liegt eine schwache Absorption bei 882 cm^{-1} , die

einer Si-OH-Streckschwingung zugeordnet werden kann und bei PMO(OTAC) nicht beobachtet wurde. Die Anwesenheit von Si-OH-Gruppen in SiTi1 zeigt, dass es sich um ein hydrophileres, schwächer kondensiertes Material als PMO(OTAC) handelt, was auch die breite Absorption bei 3356 cm^{-1} (adsorbierte H_2O -Moleküle) sowie das Signal bei 1630 cm^{-1} belegen. Wie bei der Substanz SiTi2 (vgl. Abbildung 4.30) sind die Absorptionen breit so, dass von einem amorphen Festkörper ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zeigen, dass es sich bei SiTi1 um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial mit geringen Templatresten, Si-OH- und Ti-OH-Gruppen handelt.

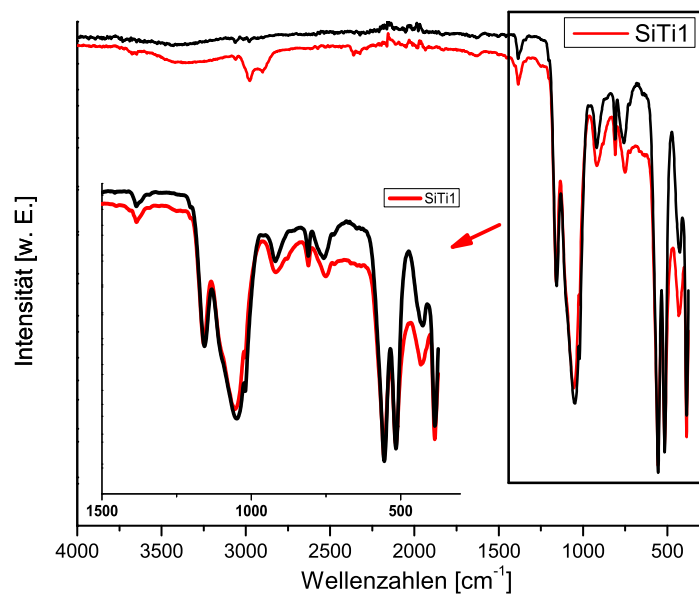


Abbildung 4.36. IR-Spektrum von SiTi1 (rot) und IR-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.12. Zuordnung der im IR-Spektrum von SiTi1 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3661	$\nu(\text{Ti-OH})$ [218, 250]
3359	$\nu(\text{OH})$ [162, 163]
3062	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2974	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2902	$\nu(\text{C-H})$ [220-222]
2358	$\nu(\text{C=O})$ (aus CO_2) [213-216]
2326	$\nu(\text{C-H})$ [222]
1630	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1384	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1255	$\nu(\text{C-N})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1159	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187-189]
1054	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166-169]
1020	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
919	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
882	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
809	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166-168, 171, 172]
751	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
554	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
431	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
386	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Raman-Spektroskopie

In Abbildung 4.37 ist das Ramanspektrum des Produkts SiTi1 (rot) im Vergleich mit dem PMO(OTAC) (schwarz) dargestellt. Die sechs Resonanzen bei 3050, 1593, 1308, 1205 781 und 636 cm^{-1} können dem 1,4-substituierten Benzolkern zugeordnet werden. Somit kann zunächst von einer intakten Si-C-Bindung auf Grund des Substitutionsmusters ausgegangen werden. In Tabelle 4.13 ist die detaillierte Zuordnung der Banden aufgelistet. Weitere Ramanbanden (2975, 2935 und 2897 cm^{-1}) sind auf unterschiedliche aliphatische C-H-Streckschwingungen zurückzuführen (Templat

OTAC im Netzwerk). Die Signale bei 703 und 106 cm^{-1} bestätigen, dass das Material aus kondensierten Silicaeinheiten besteht^[242] und wurden auch für PMO(OTAC) (schwarzes Ramanspektrum, Abbildung 4.37) beobachtet. Ein Indiz für die Verknüpfung der Titanspezies (TTIP) mit dem BTEB-Prekursors stellt die Ramanbande bei 1102 cm^{-1} dar. Diese ist wie bei SiTi2 leicht verschoben im Vergleich zu reinem SiO_2 .^[231, 232] Im Vergleich der Ramanspektren von SiTi1 und PMO(OTAC) fällt auf, dass bei 270 und 148 cm^{-1} zwei zusätzliche Signale im Spektrum von SiTi1 zu erkennen sind. Das Signal bei 270 cm^{-1} wird z.B. im Ramanspektrum von α -Quarz beobachtet.^[242] Diese Resonanz tritt an gleicher Stelle bei PMO(OTAC) auf und zeigt, dass es sich bei SiTi1 um ein kondensiertes Silicamaterial handelt. Die Resonanz bei 148 cm^{-1} kann TiO_2 in der Rutil-Modifikation zugeordnet werden.^[212, 229, 239] Die Auswertung des Ramanspektrums von SiTi1 (Abbildung 4.37) ergibt deutliche Hinweise darauf, dass diskrete TiO_2 -Partikel und Si-O-Ti-Einheiten vorliegen. Die Banden sind stark verbreitert, was typisch für amorphe Feststoffe ist. Einige scharfe Signale im Spektrum sind Messartefakte.

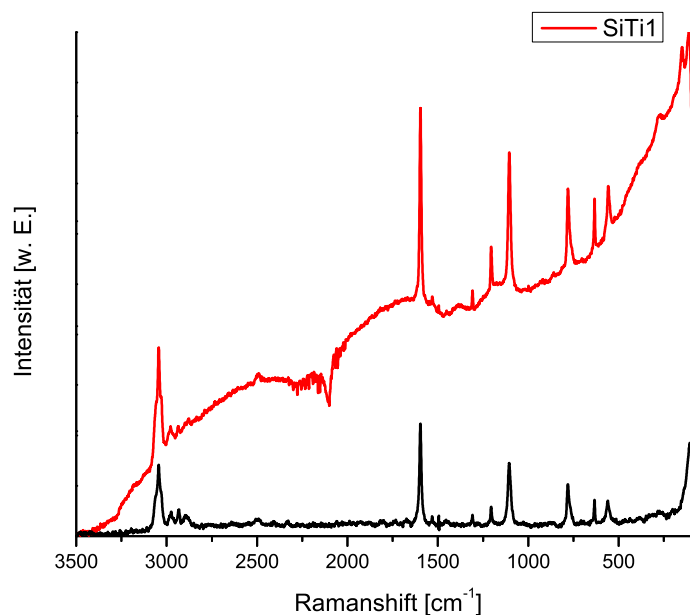


Abbildung 4.37. Raman-Spektrum von SiTi1.

Tabelle 4.13. Zuordnung der im Raman-Spektrum von SiTi1 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3050	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2975	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2935	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2897	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
1593	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1308	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1205	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
1102	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si/Si-O-Ti})$ [232]
781	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
703	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [233, 234]
636	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
270	E_g (α -Quarz) [242]
148	B_{1g} (Rutil) [212, 229, 239]
106	E_g (α -Quarz) [233, 234, 242]

Röntgenpulverdiffraktometrie

Der Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von SiTi1 (Abbildung 4.38) weist drei schwach ausgeprägte Reflexe auf, die auf ein gering geordnetes 2D hexagonales Porensystem schließen lassen. Die Reflexlagen bei 1,9, 3,2 und 3,8 $^{\circ}2\theta$ unterscheiden sich nur gering von denen von PMO(OTAC) (1,9, 3,5 und 4,1 $^{\circ}2\theta$, Abbildung 4.17) und ergeben einen abgeschätzten Porendurchmesser von 2,7 nm.

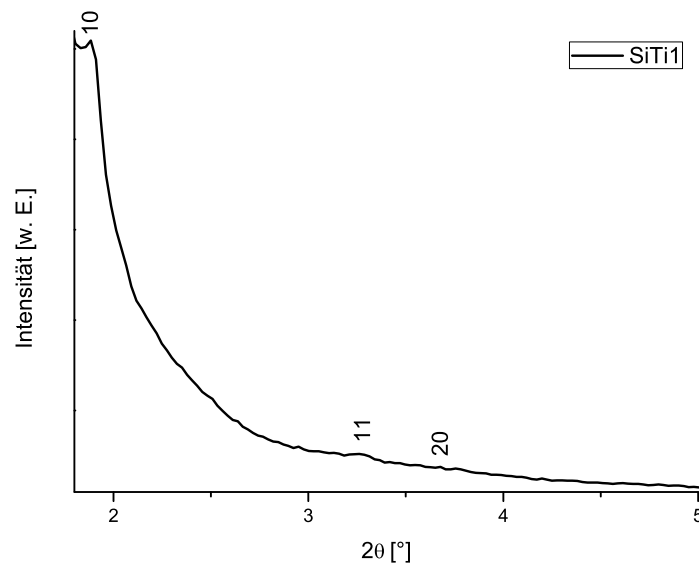


Abbildung 4.38. Röntgenpulverdiffraktogramm von SiTi1 im Kleinwinkelbereich.

Im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms (Abbildung 4.39) sind drei relativ scharfe Reflexe bei 11,6, 23,4 und 35,5 $^{\circ}2\theta$ zu erkennen, welche die kristalline Anordnung der Benzolringe in der Porenwand bestätigen. Der stark verbreiterte Reflex (bzw. „Halo“) bei 20,7 $^{\circ}2\theta$ kann am ehesten einer quarzartigen Struktur zugeordnet werden ^[197] und ist in allen amorphen Silicamaterialien in einem Bereich zwischen 20 und 23 $^{\circ}2\theta$ zu beobachten. ^[196, 198-200, 251] Die Reflexlagen stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten des benzylverbrückten PMO mit kristallinen Porenwänden überein (Literatur: 11,6, 20,7, 23,4 und 35,9 $^{\circ}2\theta$). ^[43] Das bedeutet, es liegt ein Material mit geordneter Porenstruktur und kristallinen Porenwänden vor. Reflexe, die auf TiO₂-Partikel hinweisen, können nicht beobachtet werden, was auf sub-nanometer große Teilchen hindeutet.

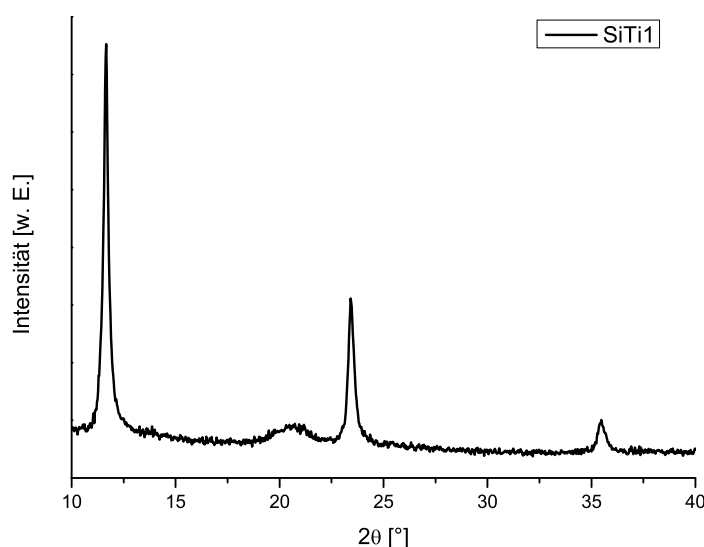


Abbildung 4.39. Röntgenpulverdiffraktogramm von SiTi1 im Weitwinkelbereich.

Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme (Abbildung 4.40) kann nach IUPAC mit einer Typ IV-Isotherme verglichen werden (vgl. Kapitel 1.5 und Abbildung 1.18) und deutet auf das Vorliegen einer mesoporösen Substanz hin. Im Vergleich zur „echten“ Typ IV-Isotherme fällt jedoch die schmale, zu höheren Relativdrücken verschobene Hysterese auf, was einer H4-Hysterese nach der IUPAC-Einteilung (vgl. Abbildung 1.19) entspricht und auf eine schlitzförmige Porenform im mikroporösen Größenbereich hinweist. Die Auswertung mittels der t-plot-Methode ergibt einen Porendurchmesser von 2,6 nm und mit der DFT-Methode wird als Wert 2,9 nm erhalten. Beide Methoden sowie die Auswertung des Pulverdiffraktogramms ergeben vergleichbare Werte und es kann von einer Porengröße im Bereich von etwa 2,7 nm ausgegangen werden. Der Porendurchmesser ist jedoch um 1 nm geringer als bei der Synthese ohne TTIP (vgl. 4.19). Ein ähnliche Ergebnis wurde für ein co-kondensiertes Material, dass aus TTIP und 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan statt des hier verwendeten BTEB-Prekursors hergestellt wurde, beobachtet. ^[252] Zusätzlich wurde berichtet, dass der Porendurchmesser mit steigendem Titangehalt der Proben abnimmt. Dieser Effekt kann mit einer Verzerrung der Struktur oder einer zusätzlichen Belegung der Poren mit TTIP-Einheiten erklärt werden. ^[252] Die die spezifische Oberfläche wurde mit der

BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller-Methode) ermittelt und ergibt $597 (\pm 179) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Der Fehler für den Wert der spezifischen Oberfläche ist mit $179 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ relativ groß und kann mit der geringen Porenordnung, die in dem Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 4.38) beobachtet wurde, begründet werden. Anzumerken ist, dass die spezifische Oberfläche um $200 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ geringer ist als die für den benzylverbrückten PMOs ohne TTIP-Zusatz. ^[43] Eine solche Verringerung konnte ebenfalls bei dem bereits erwähnten co-kondensierten Material aus TTIP und 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan beobachtet werden. ^[252]

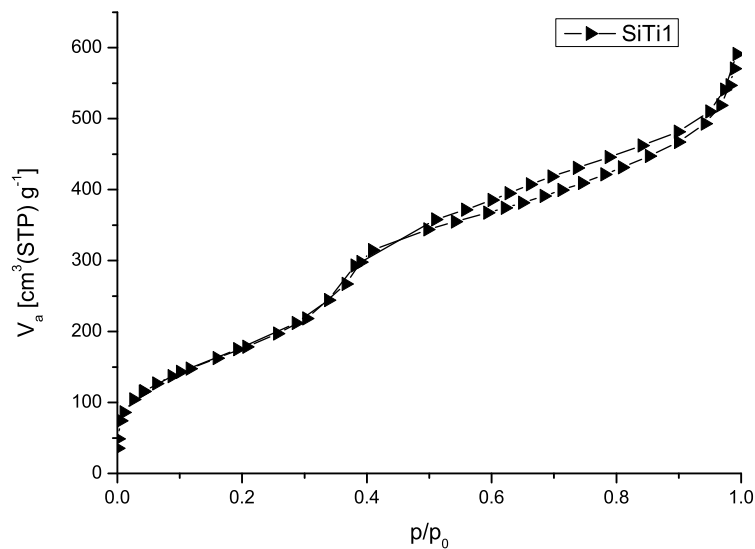


Abbildung 4.40. Stickstoffphysisorptionsisotherme von SiTi1.

Katalytische Aktivität

Dieses titanhaltige, poröse Material eignet sich für den photokatalytischen Abbau von organischen Substanzen. ^[253–259] In Kooperation mit Dr. Roland Marschall (Universität Gießen) wurden photokatalytischen Tests in Bezug auf den photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol durchgeführt. Allerdings waren die Ergebnisse nicht aussagekräftig, da die organischen Einheiten des Materials gegenüber den Katalysebedingungen nicht resistent waren und zerstört wurden.

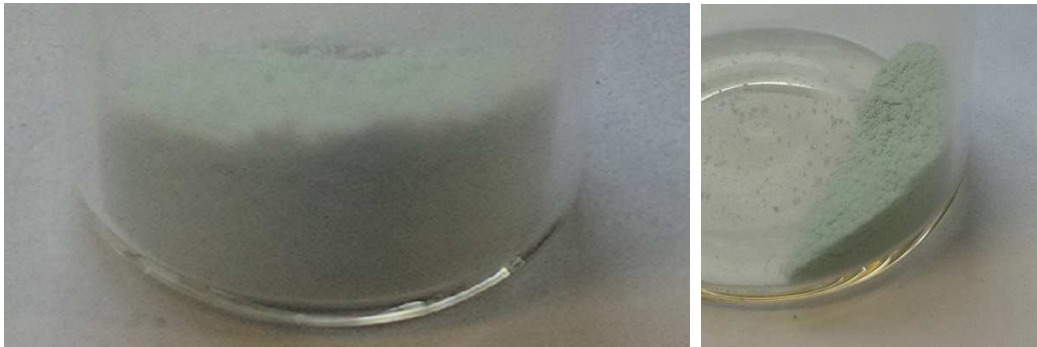
4.6.2 Co-Kondensation mit Metallsalzen

Die Synthesen wurden analog zu literaturbekannten Vorschriften durchgeführt. [38, 260, 261] Für eine allgemeine Synthese wurden zunächst 1,50 g (4,3 mmol) OTAC in 50 g H₂O und 4,00 g 6M NaOH bei 55 °C gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend 1,00 g (2,5 mmol) BTEB und die Metallsalz-Lösung zugegeben. Die Lösung wurde zunächst bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt und für 24 Stunden bei 95 °C getempert. In Tabelle 4.14 sind die Einwaagen der jeweiligen Metallsalze zusammengefasst.

Tabelle 4.14. Verwendete Metallsalze und deren Einwaagen.

Verwendete Metallsalze	Einwaagen	Lösungsmittel (Volumen)	Bezeichnung
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,0110 g (0,025 mmol)	H ₂ O (1 mL)	PMO-143
	0,0425 g (0,100 mmol)	H ₂ O (3 mL)	PMO-145
	1,4423 g (3,322 mmol)	H ₂ O (10 mL)	PMO-152
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,3446 g (3,105 mmol)	H ₂ O (10 mL)	PMO-153
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0,1083 g (0,484 mmol)	H ₂ O (10 mL)	PMO-154
	0,1097 g (0,484 mmol)	H ₂ O (10 mL)	PMO-155
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,1797 g (0,045 mmol)	H ₂ O (10 mL)	HG-9

Die Menge an eingebautem Metallsalz war sehr gering und somit war es schwierig mit Standardanalytik die Metallgehalte zu bestimmen oder auch die Metallspezies im Gerüst zu identifizieren. Für Chrom und Kupfer wurden farbige Produkte erhalten (Abbildung 4.41), die durch ihre grüne bzw. blaue Färbung anzeigten, dass die jeweilige Metallspezies vorhanden ist.



(a) Die leicht bläuliche Farbe von PMO-155 weist auf eine Kupferhydroxid im Netzwerk hin.

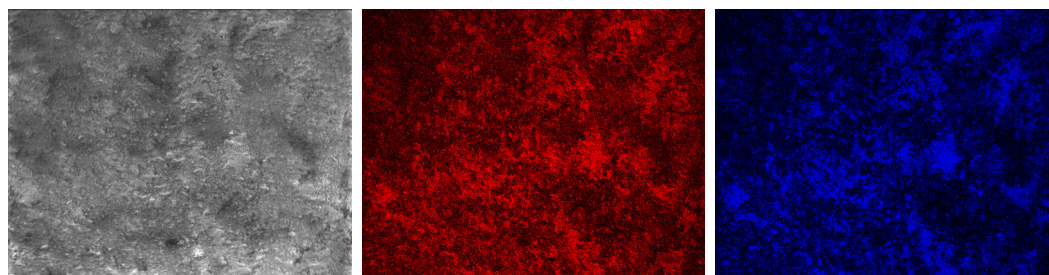
(b) Das grüne HG-9 weist auf Chrom(III)-oxid hin.

Abbildung 4.41. Bei der Co-Kondensation mit Metallsalzen wurden gefärbte PMO-Materialien erhalten.

Im folgenden Abschnitt werden Materialien vorgestellt, die sich von dem Ausgangsmaterial (PMO(OTAC) vgl. Kapitel 4.1.3) unterscheiden. Die hier nicht vorgestellten Ergebnisse der Analysen sind dem Anhang zu entnehmen.

4.6.2.1 Cerhaltige Netzwerke

Die Netzwerke PMO-143 und -145 lassen sich nach allen durchgeführten Analysen (EDX-Analyse, IR- und Ramanspektroskopie sowie Röntgenpulverdiffraktometrie) nicht von reinen benzylverbrückten PMO-Materialien unterscheiden (vgl. Kapitel 4.1.3). Daher wird auf diese nicht näher eingegangen. PMO-152 wies hingegen nach der Synthese die höchste Cer-Konzentration mit einem Cer-Anteil von 30 At-% auf. Mit EDX-Mapping (Abbildung 4.42) kann eine homogene Verteilung im Mikrometerbereich von Silicium und Cer nachgewiesen werden.



(a) SEM-Aufnahme von (b) Detektion der SiK-Linie. (c) Detektion der CeL-Linie. PMO-152.

Abbildung 4.42. EDX-Mapping von PMO-152.

IR-Spektroskopie

In Abbildung 4.43 sind die IR-Spektren von PMO-152 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz) dargestellt. In Tabelle 4.15 ist die Zuordnung der Absorptionen detailliert aufgelistet. Im IR-Spektrum von PMO-152 treten neben den Schwingungsbanden des aromatischen Systems (3067 , 2984 , 1390 , 1158 , 768 und 385 cm^{-1}) auch Absorptionen der kondensierten Silica-Einheiten auf (1204 , 1060 , 1022 , 808 und 428 cm^{-1}). Die Signale bei 912 , 748 und 554 cm^{-1} werden von unterschiedlichen Silicium-Sauerstoff-Schwingungen hervorgerufen (siehe Tabelle 4.15). Die Absorption bei 912 cm^{-1} kann einer deprotonierten Si-O^- -Gruppe zugeordnet werden. ^[162, 172] Im basischen Reaktionsmedium wird die Si-OH -Gruppe deprotoniert, sollte aber nach der Extraktion mit Ethanol und Salzsäure wieder protoniert vorliegen. Das Vorhandensein der Si-O^- -Gruppe spricht dafür, dass diese im Netzwerk so integriert ist, dass sie für eine Protonierung nicht mehr zugänglich ist. Der Prekursor kondensiert im basischen Reaktionsmedium sehr schnell und einige Baueinheiten liegen im Netzwerk eingeschlossen bzw. unzugänglich vor. Die Anwesenheit der Banden bei 748

und 554 cm^{-1} (SiO_3 -Einheit) unterstützt die Annahme der schnellen Kondensation des Prekursors^[193] und sind typisch für hoch kondensierte Netzwerke. Das Auftreten der Si-C-Valenzschwingung bei 515 cm^{-1} beweist, dass eine kovalente Verknüpfung zwischen anorganischen und organischen Baueinheiten vorliegt. Adsorbierte H_2O -Moleküle machen sich durch die Absorptionen bei 3390 und 1621 cm^{-1} bemerkbar. Reste des Templats (OTAC) sind ebenfalls vorhanden (Bande bei 2360 cm^{-1} , C-H-Schwingung aliphatischer Kohlenwasserstoffkette). Die energetische Lage fast aller Signale stimmt sehr gut mit der von PMO(OTAC) (in schwarz) überein mit der Ausnahme der Absorption bei 1060 cm^{-1} , die bei PMO-152 geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben ist (vgl. vergrößerter Bereich in Abbildung 4.43). Diese Verschiebung könnte ein Indiz für eine Ce-O-Si-Bindung sein. Ähnliche Verschiebungen konnten für ein poröses Silica/Ceroxid-Netzwerk beobachtet werden.^[262] Bemerkenswert ist auch, dass die Absorption bei 912 cm^{-1} stark verbreitert ist, was als weiteres Indiz für die kovalente Integration von CeO_x im Netzwerk angesehen werden kann. Letztendlich belegen die Signale bei 685 und 419 cm^{-1} das Vorhandensein von Ce-Oxid in dem Material. Die Signale bei 2360 und 2100 cm^{-1} (CO_2) sind Messartefakte. Die Breite der Signale spricht eindeutig für ein amorphes, anorganisch-organisches Hybridmaterial, in dem geringe Reste Templats OTAC vorhanden sind und Ce-O-Si-Bindungen vorliegen.

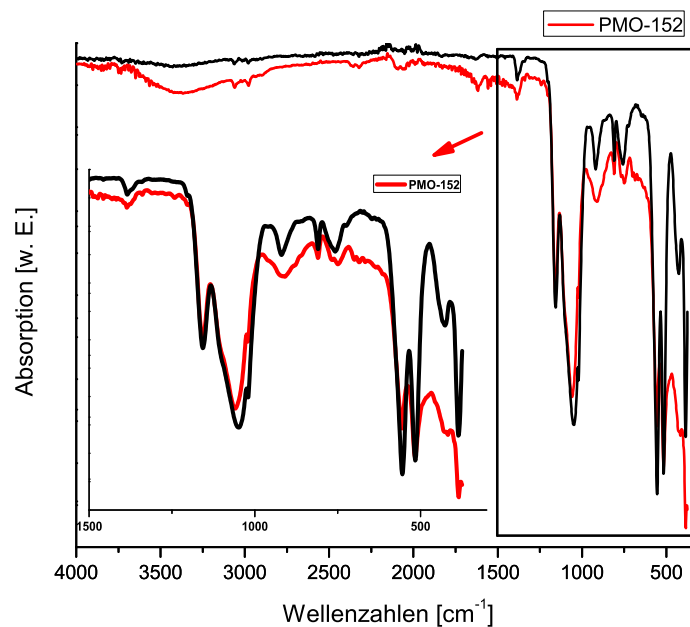


Abbildung 4.43. IR-Spektrum von PMO-152.

Tabelle 4.15. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-152 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3390	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3067	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2984	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2360	$\nu(\text{C=O})$ (aus adsorbiertem CO_2) [213–216]
2319	$\nu(\text{C-H})$ [222]
2100	$\nu(\text{C=O})$ (aus CO) [263, 264]
1621	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1390	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1158	$\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
1060	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1022	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
912	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
808	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
768	$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ [174]
748	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
685	$\nu(\text{Ce-O})$ (breite Bande) [265, 266]
554	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
428	$\delta_{\text{rocking}}(\text{Si-O})$ [163, 166–168, 172, 173]
419	$\nu(\text{Ce-O})$ [267]
385	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Raman-Spektroskopie

Im Ramanspektrum von PMO-152 (Abbildung 4.44, Zuordnung in Tabelle 4.16) tritt bei 108 cm^{-1} die einzige Resonanz auf, welche auf die Anwesenheit von Silicaeinheiten schließen lässt (E_g -Schwingung von SiO_2 wie im α -Quarz [233, 234, 242]). Bei PMO(OTAC) (schwarzes Spektrum in Abbildung 4.44) werden zusätzlich Signale bei 703 und 270 cm^{-1} beobachtet. Allerdings ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Ramanspektrum von PMO-152 schlecht. Das Signal bei 551 cm^{-1} (Si-C-Schwingung) legt jedoch das Vorhandensein eines Silicanezwerkes nahe. Die Ramanbande bei 449 cm^{-1} (F_{2g} -Schwingung des Cerdioxids) ist zu geringeren Wellenzahlen verschoben, was bei co-gefällten $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ -Partikeln ebenfalls beobachtet wurde [268] und

bestätigt die Anwesenheit von CeO_x im Netzwerk kondensierter Silicaeinheiten. Die weiteren Banden sind typisch für aromatischen Baueinheiten (3044, 1596, 1297, 1203, 1106, 780 und 635 cm^{-1}). Da die energetischen Lagen der Signale von PMO-152 mit denen von PMO(OTAC) übereinstimmen, kann von einer vergleichbaren Verknüpfung der aromatischen Einheiten wie in PMO(OTAC) ausgegangen werden. Im Vergleich mit dem Ramanspektrum von PMO(OTAC) (schwarzes Spektrum, Abbildung 4.44) fällt auf, dass die intensivsten Signale bei 2971, 2878, 2847 und 2723 cm^{-1} auftreten. Diese Signale sind aliphatischen Kohlenwasserstoffketten zu zuordnen und weisen auf erhebliche Reste des Templats OTAC hin. Die Nitrationen des Edukts $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ scheinen über ionische Wechselwirkung im Netzwerk zu verbleiben, was die intensiven Signale bei 1441, 1369, 1059, 1049 und 759 cm^{-1} des Nitrataniums belegen. Die erforderliche Ladungsneutralität könnte dann durch Cerkationen, die nicht kovalent im Organosilicanez verankert sind, oder durch Protonen, die durch die Soxleth-Extraktion (Gemisch: Ethanol/Salzsäure) eingebracht wurden, erzielt werden. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es sich um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial mit Einschlüssen von CeO_2 -Einheiten handelt, welches amorph vorliegt. Die erheblichen Reste an Templat und Nitrationen könnten darauf hindeuten, dass diese möglicherweise in unzugänglichen Hohlräumen eingeschlossen sind. Auch dieses Spektrum enthält einige Messartefakte, welche nicht weiter berücksichtigt werden.

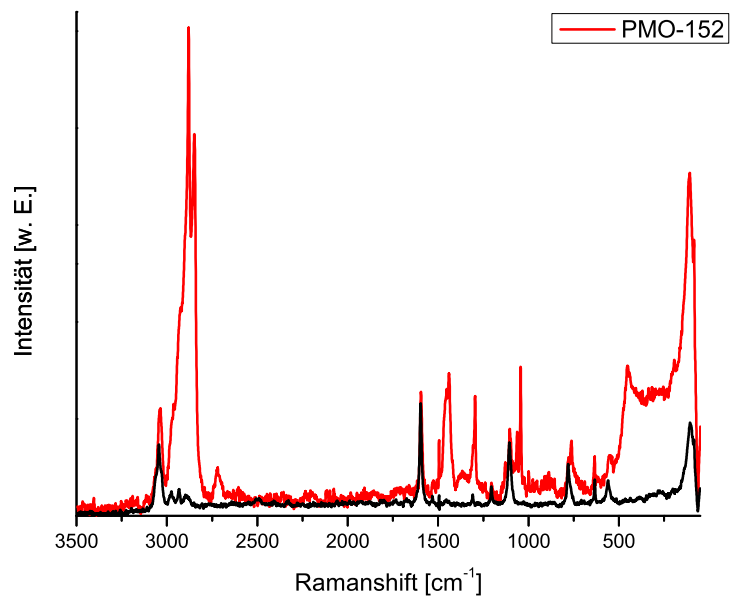


Abbildung 4.44. Raman-Spektrum von PMO-152.

Tabelle 4.16. Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-152 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3044	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2971	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [235, 236]
2878	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2847	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2723	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [174]
1596	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1441	$\text{B}_1 \text{ asym (Nitrat)}$ [269–271]
1369	$\text{A}_1 \text{ (Nitrat)}$ [269–271]
1297	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1203	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
1106	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
1059	$\text{A}_1 \text{ (Nitrat)}$ [269–271]
1049	$\text{A}_1 \text{ sym (Nitrat)}$ [269–271]
780	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
759	$\text{B}_1 \text{ (Nitrat)}$ [269–271]
635	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
551	$\nu(\text{Si-C})$ [237]
449	$\text{F}_{2g} \text{ (CeO}_2\text{)}$ [268]
108	$\text{E}_g \text{ (}\alpha\text{-Quarz)}$ [233, 234, 242]

Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Kleinwinkelbereich des Pulverdiffraktogramms von PMO-152 (Abbildung 4.45) ist nur ein nicht besonders ausgeprägter breiter Reflex bei $0,7^\circ 2\theta$ zu erkennen, was ein Hinweis dafür ist, dass keine hoch geordnete Porenstruktur vorliegt. Zusätzlich würde die Lage des (10)-Reflexes bei $0,7^\circ 2\theta$ für einen Porendurchmesser von 6 nm sprechen, wenn von einem geordneten Porensystem ausgegangen wird. Allerdings kann ein Porendurchmesser von 6 nm bei den gewählten Synthesebedingungen nicht realisiert werden. Der (11)- und der (20)-Reflex fehlen was ebenfalls für das Fehlen einer 2D hexagonalen Porenstruktur spricht.

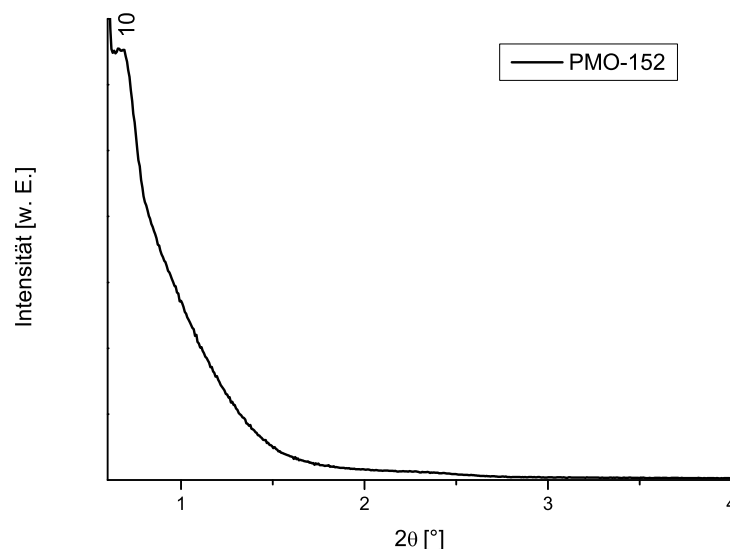


Abbildung 4.45. Pulverdiffraktogramm von PMO-152 im Kleinwinkelbereich.

Die Reflexe im Weitwinkelbereich des Pulverdiffraktogramms (Abbildung 4.46) lassen sich CeO_2 zuordnen. ^[272] Unter Verwendung der Scherrer-Gleichung (Gleichung 4.8) ^[273, 274] kann eine Abschätzung der Partikelgröße D vorgenommen werden.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.8)$$

Mit der Scherrerkonstante K , die für CeO_2 -Partikel mit 0,95 angegeben wird ^[275], der Wellenlänge λ für die verwendete Röntgenstrahlung (CuK_α : $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), der Halbwertsbreite des Reflexes β und der Lage des Reflexes in $^\circ\theta$. Die abgeschätzte Partikelgröße der CeO_2 -Teilchen liegt bei 7 nm (Auswertung: Abbildung A.25). Der breite Reflex bei $11,6^\circ 2\theta$ kann nicht CeO_2 zugeordnet werden. Dieser Reflex resultiert möglicherweise aus der kristallinen Anordnung der aromatischen Baueinheiten im Material, da im Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO(OTAC) (Abbildung 4.18), der intensivste Reflex bei $11,7^\circ 2\theta$ im Weitwinkelbereich auftritt. ^[43] Es wurde also ein Material erhalten, das Bereiche mit nanokristallinem CeO_2 , periodisch angeordnete, aromatische Kerne und keine definierte, regelmäßige Porenstruktur aufweist.

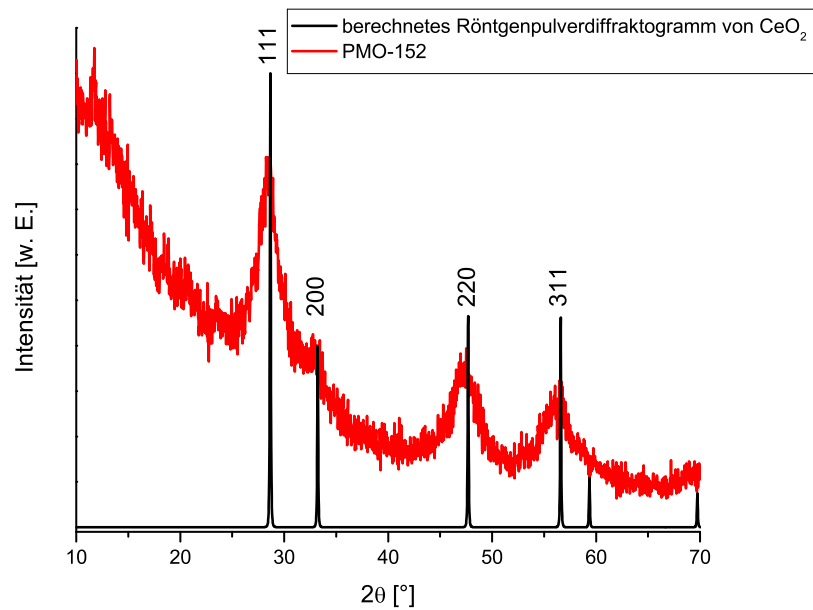


Abbildung 4.46. Pulverdiffraktogramm von PMO-152 im Vergleich mit dem theoretischen Pulverdiffraktogramm von CeO_2 .

Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme (Abbildung 4.47) belegt, dass die Porengröße von PMO-152 nicht im Bereich der Mesoporen liegt. Die Hystereseform entspricht eher der H4-Hysterese nach IUPAC (vgl. Abbildung 1.19), was für schlitzartige Mikroporen spricht. Die Auswertung nach der BET-Methode ergibt eine spezifische Oberfläche von $347 (\pm 37) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ welche um etwa $500 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ geringer ist als für PMO(OTAC).^[43] Die starke Reduktion der Oberfläche lässt sich durch die Anwesenheit diskreter CeO_2 -Partikel mit einer Größe von 7 nm, welche zum Verschluss einiger Poren führen, erklären. Auch für MCM-41 konnte beobachtet werden, dass sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porengröße mit zunehmendem Cergehalt abnimmt.^[276] Diese Veränderungen wurden mit der Substitution des kleineren Si^{4+} -Kations (Radius= 40 pm) durch das größeren Ce^{4+} -Kation (Radius= 101 pm) begründet.^[276] Die unterschiedlichen Auswertemethoden zur Bestimmung des Porendurchmessers liefern keine übereinstimmenden Resultate; mit der BET-Auswertung wird eine Porengröße von 2,5 nm, mit dem t-plot ein Durchmesser von 1,9 nm und mit DFT eine Porengröße von 0,8 nm erhalten. Diese signifikanten Unterschiede

können möglicherweise wie auch die geringe spezifische Oberfläche auf die ungeordnete Porenstruktur zurückgeführt werden. Sowohl die Röntgenpulverdiffraktometrie als auch das Stickstoffphysisorptionsexperiment belegen, dass es sich um ein Material ohne geordnete Porenstruktur handeln muss.

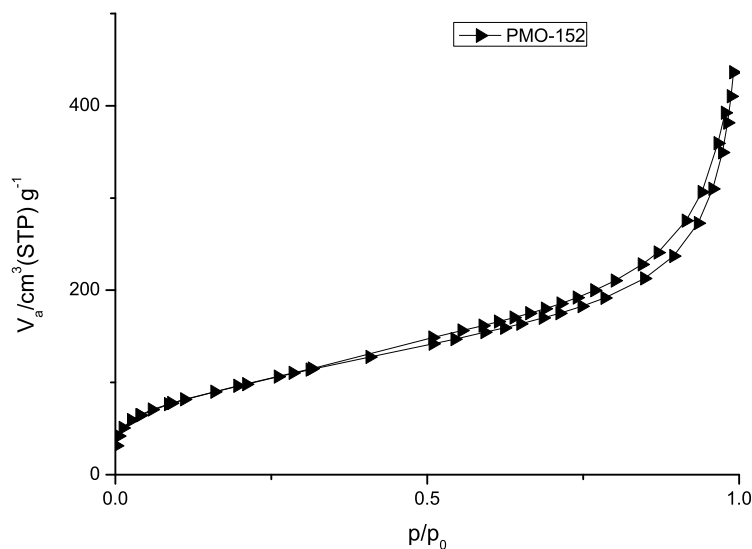


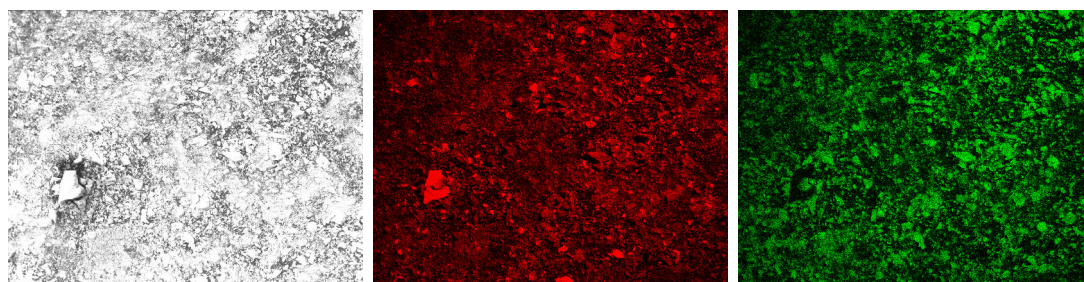
Abbildung 4.47. Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-152.

Katalytische Aktivität

Die geringe spezifische Oberfläche und das wenig geordnete Netzwerk können als Hinweise darauf gesehen werden, dass keine viel versprechende Anwendbarkeit in der Katalyse zu erwarten ist. Auch der Cergehalt ist zu gering für die effektive Katalyse wie in der Literatur berichtet wurde und ein Gehalt von nur 30% ist für katalytische Prozesse ungeeignet. ^[277] Das entscheidende Kriterium ist jedoch, dass sich in dem Material PMO-152 diskrete CeO_2 -Partikel gebildet haben was in Kombination mit porösem Silica kontraproduktiv ist. ^[276, 278] Im Hinblick auf diese nicht erfüllten Voraussetzungen an das Material wurden keine katalytischen Tests durchgeführt.

4.6.2.2 Lanthanhaltige Netzwerke

Ein lanthanhaltiges Produkt (PMO-153) mit einem Verhältnis von 76:24 At.-% für Si:Ln (EDX) konnte nach der in Kapitel 4.6.2 beschriebenen Synthese hergestellt werden. Die EDX-Mapping-Aufnahmen in Abbildung 4.48 legen eine homogene Verteilung im Mikrometerbereich von Silicium und Lanthan nahe. Weiterhin sind kleineren Ansammlungen eines Si-reicheren Materials beim Vergleich des EDX-Mapping der Si-K- (Abbildung 4.48b) und der La-L-Linie (Abbildung 4.48c) zu erkennen.



(a) SEM-Aufnahme von PMO-153. (b) Detektion der SiK-Linie (PMO-153). (c) Detektion der LaL-Linie (PMO-153).

Abbildung 4.48. EDX-Mapping von PMO-153.

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von PMO-153 (Abbildung 4.49, rot) sind Absorptionsbanden erkennbar, die den organischen Einheiten und den anorganischen Einheiten im Material zugeordnet werden können. So treten bei 3058, 2987, 1385, 1159 und 388 cm^{-1} Absorptionsbanden auf, die den aromatischen, verbrückenden Einheiten des PMO-Materials zugeordnet werden können (detaillierte Zuordnung der Absorptionsbanden in Tabelle 4.17).^[174, 189] Diese Banden zeigen keine Verschiebung im Vergleich zu PMO(OTAC) (hier: schwarz). Weiterhin treten Absorptionen bei 1204, 1060, 1020, 808 und 427 cm^{-1} auf, die auf kondensierte Silicaeinheiten im Material hinweisen. Die Lage und auch die Intensität stimmen sehr gut mit den Absorptionsbanden im IR-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz) überein. Die Verbreiterung der Banden wird durch das amorphe Netzwerk hervorgerufen, da nicht alle Si-O-Si-Bindungen identisch sind und daher unterschiedliche Kraftkonstanten aufweisen.^[279] Die Kraftkonstante ist proportional zur energetischen Lage der Absorption. Liegen viele Absorptionen energetisch dicht nebeneinander, kann das vom Detektor nicht mehr aufgelöst werden und stattdessen wird eine breite Bande registriert. Die Absorptionsbande von PMO-153 bei 918 cm^{-1} weist auf eine deprotonierte Silanolgruppe hin und tritt

ebenfalls an gleicher Stelle beim PMO(OTAC) auf. Die Deprotonierung der Silanolgruppe erfolgt bei der Synthese im stark alkalischen Reaktionsmedium. Durch die hohe Kondensationsgeschwindigkeit der Silicaeinheiten im alkalischen Milieu (vgl. Kapitel 4) können solche funktionellen Gruppen in der Porenwand eingeschlossen sein und sind dann nicht mehr zugänglich für weitere chemische Reaktionen. Die Unzugänglichkeit einiger Siloxygruppen (deprotonierte Silanolgruppen) zeigt sich dadurch, dass nach dem Extrahieren des Templates OTAC mit einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure keine Protonierung beobachtet werden kann. Ein weiteres Indiz für die schnelle Kondensation des BTEB-Prekursors ist das Auftreten der Bande bei 558 cm^{-1} , da diese Absorption aus einer SiO_3 -Schwingung resultiert, wie sie nur in stark kondensierten Netzwerken zu beobachten ist.^[193] Die Anwesenheit der Si-C-Valenzschwingung bei 518 cm^{-1} beweist, dass es sich bei dem Material um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial handelt. Das Signal bei 2321 cm^{-1} stammt von einer C-H-Valenzschwingung, was für aliphatische Kohlenwasserstoffketten typisch ist, und zeigt die Anwesenheit geringer Templatreste an. Die intensiven Absorptionen bei 1243 und 747 cm^{-1} können unterschiedlichen N-O-Valenzschwingungen des Nitratanions zugeordnet werden und bestätigen, dass nicht alle Nitratanionen aus dem Edukt $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch den Waschvorgang und das Extrahieren entfernt werden konnten. Die Ladungsneutralität kommt durch Lanthankationen, die nicht kovalent in dem PMO-Netzwerk verankert sind, zu Stande. Im IR-Spektrum können die drei breiten Banden bei 851 , 685 und 641 cm^{-1} La-O bzw. La-O-H-Schwingungen zugeordnet werden (vgl. $\text{La}(\text{OH})_3$).^[280-283] Diese Banden zeigen, dass es sich bei dem erhaltenen Material um ein anorganisch-organisches Hybridmaterial mit diskreten $\text{La}(\text{OH})_3$ -Einheiten handelt. Die Signale bei 3419 und 1613 cm^{-1} (adsorbierte Wassermoleküle) und bei 2363 , 2092 und 1489 cm^{-1} (C-O-Streckschwingungen CO_2) sind Messartefakte. Die Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-153 (Abbildung 4.49) beobachteten Banden ist in Tabelle 4.17 übersichtlich dargestellt.

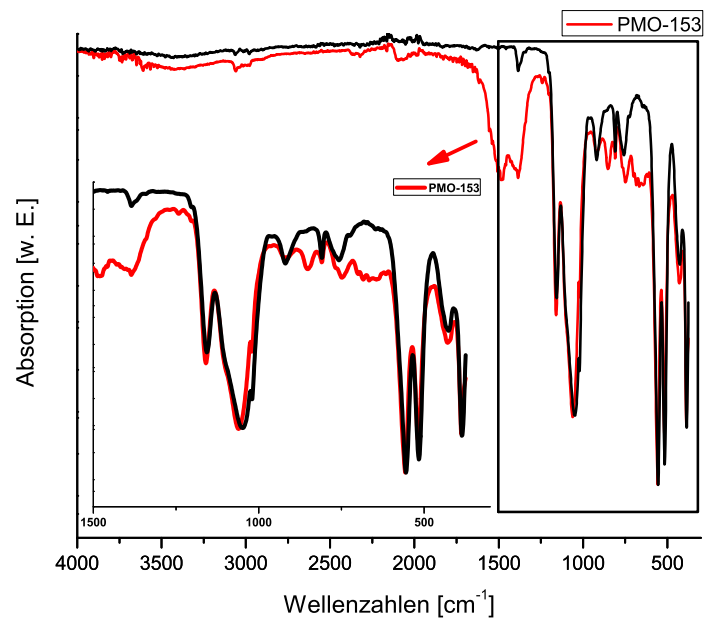


Abbildung 4.49. IR-Spektren von PMO-153 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.17. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-153 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3419	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3058	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2987	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2363	$\nu(\text{C=O})$ (aus CO_2) [213–216]
2321	$\nu(\text{C-H})$ [222]
2092	$\nu(\text{C=O})$ (aus CO) [263, 264]
1613	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1489	$\nu(\text{C=O})$ (aus CO_2) [271, 283]
1385	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1243	$\nu(\text{N-O})$ [284]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1159	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 187–189]
1060	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1020	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
918	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
851	$\nu(\text{La-O})$ [284]
808	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
747	$\nu(\text{N-O})$ [271]
685	$\nu(\text{La-O})$ (breite Bande) [280–283, 285]
641	$\nu(\text{La-OH})$ [280]
558	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
518	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
427	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
388	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Raman-Spektroskopie

In Abbildung 4.50 sind die Raman-Spektren von PMO(OTAC) in schwarz und PMO-153 in rot abgebildet. Das Spektrum von PMO-153 weist ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, was auf amorphe „Strukturen“ und/oder Nanopartikeln hindeutet. [286–290] Die Ramanspektren von PMO-153 und PMO(OATC) weisen die typischen Resonanzen für einen verbrückenden 1,4-disubstituierten aromatischen Benzolring auf. (3039, 1598, 1309, 1205, 781 und 636 cm^{-1}) (siehe Tabelle 4.18).

[174, 237] Reste des Templats machen sich mit dem Signal bei 2975 cm^{-1} bemerkbar (Schwingung einer aliphatischen Kohlenwasserstoffkette). Ramansignale der kondensierten Silicaeinheiten sind bei 703 und 112 cm^{-1} zu beobachten (PMO-153 und PMO(OTAC)). Eine weitere Resonanz bei 270 cm^{-1} resultiert von kondensierten Silicaeinheiten und wird auch bei α -Quarz beobachtet. [241] Insgesamt sind nur wenige Si-C-Bindungen bei der Synthese gebrochen worden und überwiegend liegt das 1,4-Disubstitutionsmuster mit intakten Si-C-Bindungen vor. Die Signale der La-O-Schwingungen sind bei 335 und 255 cm^{-1} vorhanden (vgl. $\text{La}(\text{OH})_3$ bzw. La_2O_3). [291, 292] Zusätzliche Signale, welche hier nicht diskutiert wurden, sind Messartefakte.

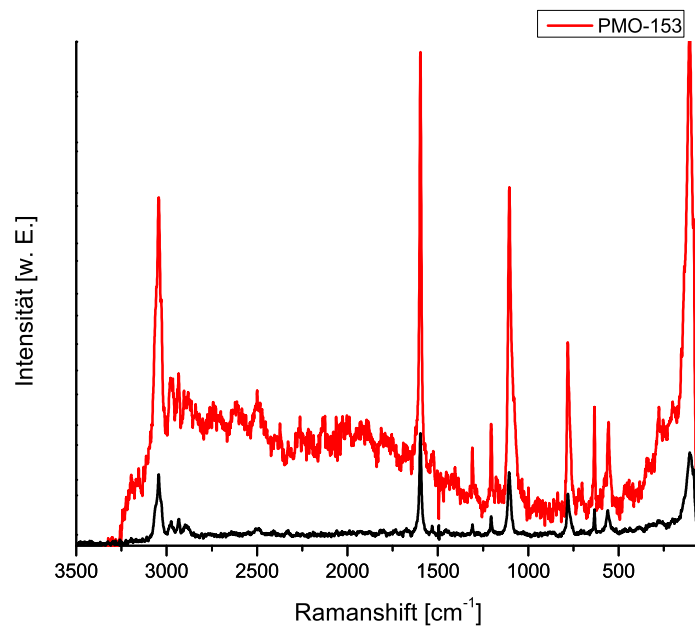


Abbildung 4.50. Raman-Spektrum von PMO-153 (rot).

Tabelle 4.18. Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-153 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3039	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2975	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H})$ [235, 236]
1598	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1309	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1205	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
781	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
703	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [233, 234]
636	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
335	$\nu(\text{La-O})$ [291, 292]
270	E_g (α -Quarz) [242]
255	$\nu(\text{La-O})$ [291, 292]
112	E_g (α -Quarz) [233, 234, 242]

Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Pulverdiffraktogramm von PMO-153 können im Kleinwinkelbereich keine Reflexe erkannt werden (Abbildung A.29 im Anhang), was auf eine ungeordnete Porenstruktur hinweist. Im Weitwinkelbereich (Abbildung 4.51) treten neben den Reflexen der periodisch angeordneten Benzolkerne (bei 11,6 und 23,4 $^{\circ}2\theta$) auch Reflexe von $\text{La}(\text{OH})_3$ auf. [43, 293] Die Lage der Reflexe der organischen Einheiten stimmt exakt mit der von PMO(OTAC) überein und daher kann von einem Abstand der aromatischen Einheiten von 7,6 Å ausgegangen werden. [43] Der Halo bei 20,4 $^{\circ}2\theta$ stimmt ebenfalls mit dem von PMO(OTAC) (20,6 $^{\circ}2\theta$) überein und wird von dem amorphen Silicanezwerk verursacht. [196–200, 251] Die geringe Intensität und die Breite der Reflexe von $\text{La}(\text{OH})_3$ sind ein Indiz für Partikel im Nanometerbereich. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung [273] (Gleichung 4.8) wird für den (100)-Reflex eine Teilchengröße von 23,1 nm erhalten. [283] Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen, dass es sich bei PMO-153 um ein Material handelt, in dem nanokristalline $\text{La}(\text{OH})_3$ -Partikel vorhanden sind, die Benzolringe periodisch mit einem Abstand von 7,6 Å angeordnet sind, jedoch keine regelmäßige Porenanordnung vorliegt.

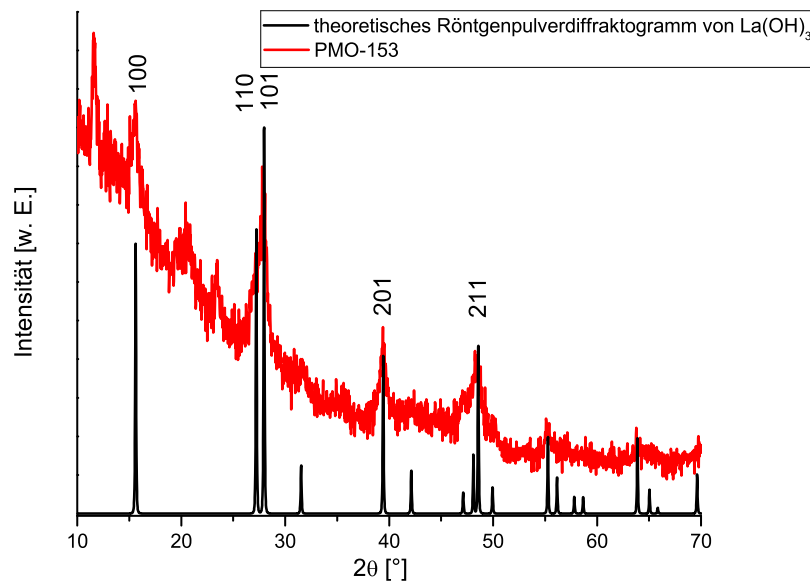


Abbildung 4.51. Pulverdiffraktogramm von PMO-153 im Vergleich mit dem nach *Wolcott et al.* berechnete Pulverdiffraktogramm für $\text{La}(\text{OH})_3$.^[293]

Stickstoffphysisorption

In Abbildung 4.52 ist die Stickstoffphysisorptionsisotherme von PMO-153 dargestellt, welche dem Typ II-entspricht (vgl. Kapitel 1.5) und für makroporöse oder nicht poröse Materialien typisch ist. Allerdings müssen Poren vorhanden sein und die H4-Hysterese im Bereich größerer Relativdrücke weist Schlitzporen hin. Die Auswertung der Stickstoff-Sorptionsmessung nach BET ergibt für die spezifische Oberfläche einen Wert von $321 (\pm 119) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Die große Standardabweichung kann durch die unregelmäßige Porenstruktur erklärt werden, da unterschiedliche Hohlräume wie beispielsweise Schlitzporen oder Risse vorliegen können, welche zu einer geringen Porosität führen. Bei der Auswertung der Daten werden mit dem t-plot 1,37 nm für den durchschnittlichen Porendurchmesser erhalten, während mit DFT nur 0,5 nm berechnet werden. Insgesamt kann zusammengefasst werden, dass PMO-153 nur gering porös ist und möglicherweise Schlitzporen vorhanden sind. Die spezifische Oberfläche ist signifikant geringer als von PMO(OTAC) ($810 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$).

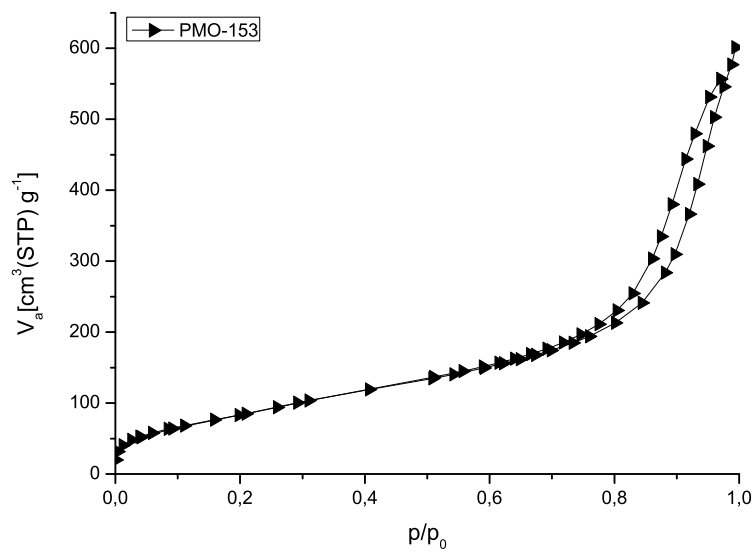


Abbildung 4.52. Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-153.

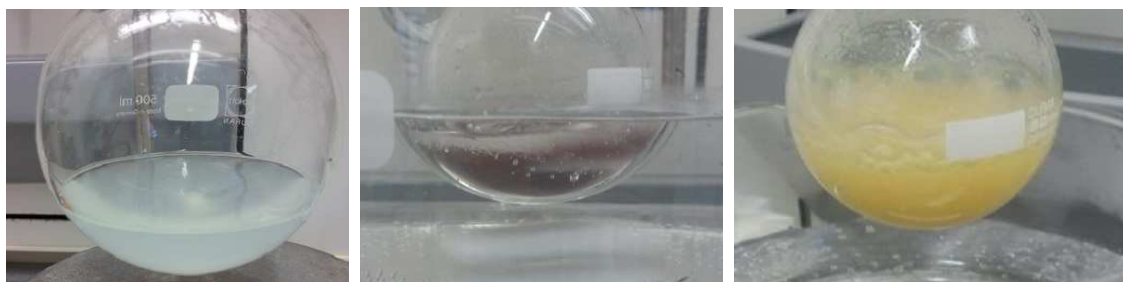
Katalytische Aktivität

Die katalytische Aktivität dieses Materials wurde unter anderem auf Grund der geringen spezifischen Oberfläche nicht getestet. Der entscheidende Faktor ist aber, dass sich das gebildete $\text{La}(\text{OH})_3$ nicht für die angestrebten photokatalytischen Anwendungen wie die Wasserstoffentwicklung oder dem Abbau organischer Substanzen eignet, da nur La_2O_3 katalytisch aktiv ist. [294–297]

4.6.2.3 Chromhaltige Netzwerke

Die chromhaltigen Netzwerke wurden durch Co-Kondensation des siliciumhaltigen BTEB-Prekursors und $\text{Cr}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hergestellt (Synthese: siehe Kapitel 4.6.2 und Tabelle 4.14).

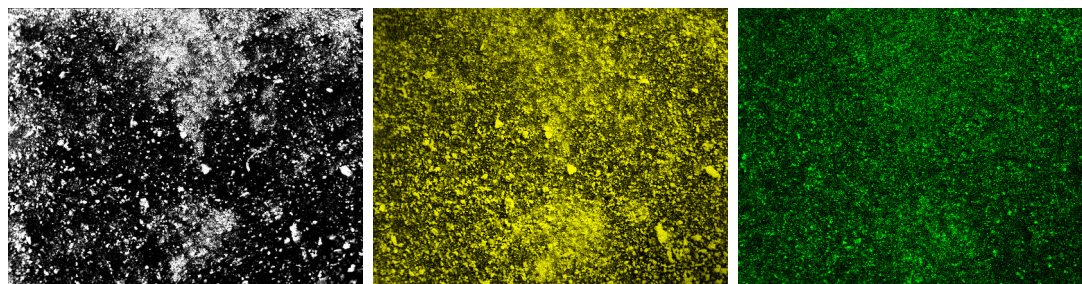
Das chromhaltige Netzwerk HG-9 zeigt eine grüne Farbe (vgl. Abbildung 4.53a), welche auf eine Cr(III)-Spezies schließen lässt. Für die Anwendung als Oxidationsmittel zum Abbau organischer Substanzen ist jedoch entscheidend, dass Cr als Cr(VI) vorliegt, um bei der katalytischen Reaktion reduziert zu werden. Das Oxidationsverhalten wurde zunächst optisch durch Zugabe eines anderen Oxidationsmittels (H_2O_2) verfolgt. In Abbildung 4.53 ist zu erkennen, dass nach Zugabe von H_2O_2 die Farbe ins dunkelrote/graue umschlägt (Abbildung 4.53b), was ein Hinweis auf die Oxidation von Cr_2O_3 zu CrO_3 ist.^[298] Durch Zugabe von Natronlauge wird die Farbveränderung noch deutlicher, da nun das gelbe Natriumchromat Na_2CrO_4 in der Lösung vorliegt (Abbildung 4.53c).^[299] Diese Ergebnisse belegen, dass Chromspezies für chemische Reaktionen zugänglich sind.



(a) HG-9 in Wasser. (b) HG-9 nach Zugabe von Wasserstoffperoxid. (c) HG-9 nach der Zugabe von Natronlauge und Wasserstoffperoxid.

Abbildung 4.53. Oxidation von HG-9 durch H_2O_2 .

Der Chromgehalt der Proben liegt bei etwa 4% (EDX). In Abbildung 4.54 sind eine SEM-Aufnahme des Pulvers HG-9 (a) sowie EDX-Mappings (b und c) gezeigt. Im Rahmen der Genauigkeit der Methode liegt eine homogene Verteilung von Si und Cr im Mikrometermaßstab vor.



(a) SEM-Aufnahme von HG-9. (b) Detektion der SiK-Linie. (c) Detektion der CrK-Linie.

Abbildung 4.54. EDX-Mapping von HG-9.

Da im IR-Spektrum keine Unterschiede im Vergleich zu PMO(OTAC) zu erkennen sind, ist dieses mit der Zuordnung der Banden im Anhang dargestellt (Abbildung A.34).

UV/Vis-Spektroskopie

In Abbildung 4.55 sind die UV/Vis-Spektren von HG-9 (rot) und von PMO(OTAC) (schwarz) dargestellt. Die Maxima bei 272 nm und 278 nm können den π - π -Übergängen der aromatischen Kerne im PMO zugeordnet werden. ^[43] Im Bereich von 350 bis 800 nm sind zusätzliche Absorptionen bei 418 und 595 nm zu erkennen. Bei diesen Banden handelt es sich um Übergänge der d-Elektronen eines oktaedrisch umgebenen Cr^{3+} -Kation (418 nm: $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$; 595 nm: $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$). ^[38, 104, 300-302] Die UV/Vis-Spektroskopie belegt, dass HG-9 Cr^{3+} -Kationen beinhaltet.

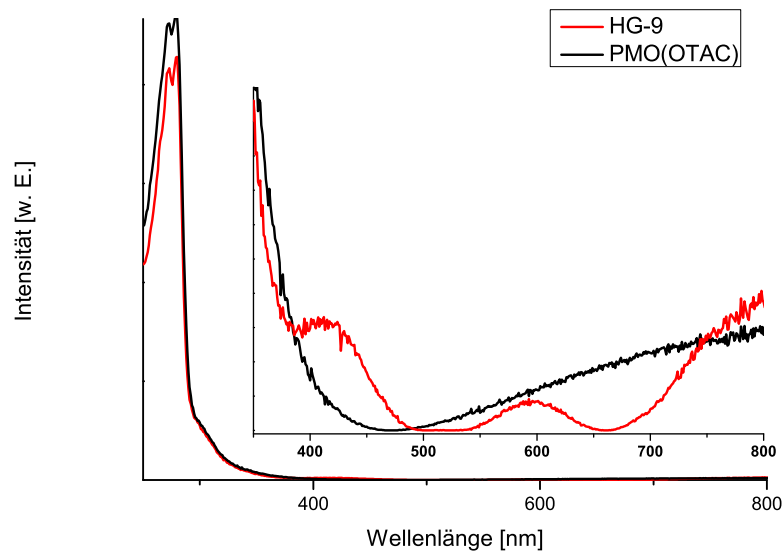


Abbildung 4.55. UV/Vis-Spektrum von HG-9.

Cyclovoltammetrie

Zur weiteren Charakterisierung wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen. Bei der Cyclovoltammetrie wird eine Spannung an der Arbeitselektrode (hier: Platinelektrode) angelegt und die Änderung der Stromstärke detektiert. ^[303] In Abbildung 4.56 sind Cyclovoltammogramme von HG-9 dargestellt. Die Probe wurde *as-synthesized* (Cr^{3+}) und nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid (Cr^{6+}) untersucht. Das Pulver wurde auf einer parafinimprägnierten Graphitelektrode fixiert und in eine Elektrolytlösung aus Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat und Acetonitril getaucht. Die Potentialwerte beziehen sich immer auf das Potential gegen die Referenzelektrode Ag/AgCl. In den Cyclovoltammogrammen sind verschiedene Oxidations- bzw. Reduktionsereignisse zu erkennen, welche genauer diskutiert werden.

Für die *as-synthesized* Probe wird bei beim Anlegen einer positiven Spannung (türkis) auf dem Hinweg ein Ereignis bei 1,69 V beobachtet, welches der Oxidation zu Cr^{6+} entspricht. Das bei 2 V erkennbare Signal entspricht der Zersetzung des Lösungsmittels. Auf dem Rückweg findet bei 1,47 V ein Ereignis statt, das der Rückreaktion von Cr^{6+} zu Cr^{3+} zugeordnet werden kann. Der Vergleich der Werte mit Daten aus der Literatur ist schwierig, da die Messungen an Chromoxiden häufig in Salzschmelzen ^[304, 305] und nicht in Elektrolytlösungen durchgeführt wurden. Die in

der Literatur angegebenen Werte für die reversible Cr^{3+} zu Cr^{6+} -Oxidation für gelöste Chromoxide (1,13 V ^[306] und 1,26 V ^[307]) stimmen relativ gut mit dem hier gemessenen Wert von 1,69 V überein. Die Abweichungen lassen sich mit den unterschiedlichen Bedingungen – Lösung versus Feststoff - erklären. Trotzdem kann angenommen werden, dass es sich um die Oxidation von Cr^{3+} zu Cr^{6+} handelt. Die Reduktion der *as-synthesized* Probe (blau) zeigt auf dem Hinweg ein schwaches Signal bei -0,73 V und auf dem Rückweg ein Ereignis bei -0,58 V. Dies kann als Übergang zwischen dem bereits vorhandenen Cr^{6+} -Kationen zu Cr^{3+} -Kationen verstanden werden. In Cr^{6+} -haltigen Salzschnmelzen wurde ein Reduktionssignal bei -0,7 V beobachtet. ^[304] Somit zeigt sich, dass die Probe HG-9 direkt nach der Synthese Cr^{3+} und Cr^{6+} -Kationen enthalten muss. Das Cyclovoltammogramm von HG-9 zeigt, dass die Oxidation und Reduktion direkt zwischen Cr^{6+} und Cr^{3+} stattfindet. Diese Beobachtung ist ungewöhnlich, da ein stufenweiser Prozess mit Cr^{5+} und Cr^{4+} -Spezies erwartet werden würde. Im Vergleich mit der Literatur zeigt sich, dass bei den bereits untersuchten $\text{Cr}^{3+}/^{6+}$ -Spezies ebenfalls keine Signale für Cr^{5+} oder Cr^{4+} gefunden wurden. ^[308-310] Eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit der Zwischenstufen könnte die geringe Stabilität von $\text{Cr}^{4+}/^{5+}$ -Kationen sein. Auf Grund der geringen Lebensdauer könnten diese Spezies dann mit den verwendeten Scanraten nicht detektiert werden. Die hier verwendete Scanrate von 50 mV/s wurde in weiteren Untersuchungen variiert. Es konnte dennoch kein zusätzliches Signal, das auf eine weitere Chromspezies hindeutet erfasst werden. Die Interpretation der Ereignisse ist nicht trivial, da bisher keine vergleichbaren Untersuchungen an Cr-Oxid-haltigen Silicas bekannt sind.

Um die Ergebnisse besser zu verstehen, wurden die gleichen Versuche mit der bereits im Labor mit H_2O_2 oxidierten Substanz (mit H_2O_2 oxidierte HG-9, Abbildung 4.56) durchgeführt. Die oxidierte Probe zeigt ein ähnliches Cyclovoltammogramm in Bezug auf die Oxidation (rot), so sind im Vergleich zur *as-synthesized* Probe leicht verschobene Events bei 1,57 und 1,50 V zu erkennen. Die leichte Verschiebung könnte mit der vorherigen Oxidation in alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung zusammenhängen. So kannte bereits in Schmelzen eine Verschiebung der Potentiale in Abhängigkeit der basischen Komponenten beobachtet werden. ^[305] Die ausgeprägten Events (bei 1,57 und 1,50 V) sind reversibel und zeigen, dass sich im Material weiterhin oxidierbare Cr-Spezies befinden. Die Events sind dem Cr^{3+} - Cr^{6+} -Übergang zu zuordnen. Die Event der Reduktion (pink) finden bei -0,78 V und -0,47 V statt und liegen in dem Bereich der Reduktionsevents der *as-synthesized* Probe (Events bei -0,73 und -0,58 V). Das Reduktionsevent bei -0,78 V steht in guter Übereinstimmung mit der Reduktion von Cr^{6+} zu Cr^{3+} in Salzschnmelzen (Reduktionsevent bei -0,7 V). ^[304]

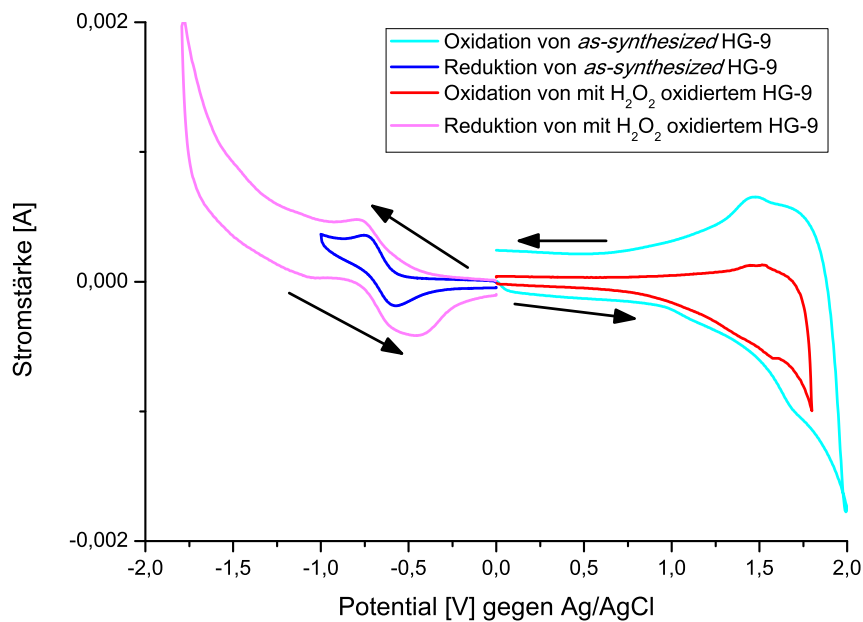


Abbildung 4.56. Cyclovoltammogramme von HG-9.

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie konnte festgestellt werden, dass im Material Cr⁶⁺- und Cr³⁺-Kationen vorliegen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Oxidation durch ein anderes Oxidationsmittel (hier: Wasserstoffperoxid) nicht zu einer vollständigen Oxidation des Materials führt. Dies könnte daran liegen, dass nicht alle Cr-Spezies, die in die Porenwand eingebaut wurden, zugänglich für chemische Reaktionen sind.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von HG-9 (Abbildung 4.57) treten zwei Reflexe auf, die als (10)- und (11)-Reflexe eines 2D hexagonal geordneten Porensystems (Ebenengruppe: $p6mm$) bezeichnet werden. Die Lagen bei $1,8$ und $3,1$ $^{\circ}2\theta$ stimmen sehr gut denen von PMO(OTAC) ($2,0$ und $3,5$ $^{\circ}2\theta$) überein und entsprechen einer abgeschätzten Porengröße (Gleichung 4.4) von $2,8$ nm.

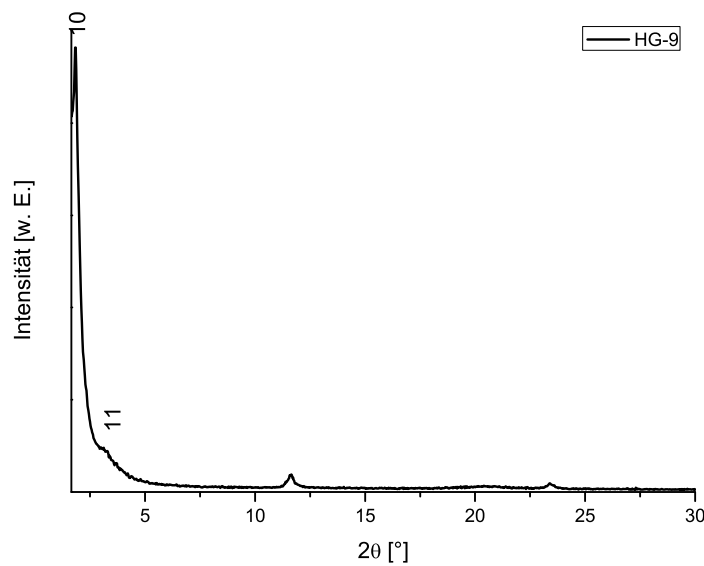


Abbildung 4.57. Röntgenpulverdiffraktogramm von HG-9.

Im Weitwinkelbereich (Abbildung 4.58) sind drei Reflexe zu erkennen, die aus der periodischen Anordnung der Benzolringe im Netzwerk resultieren^[43] sowie der breite Halo zwischen 20 und 23 °2θ^[196, 198–200, 251] von amorphen Silicaeinheiten. Die drei Reflexe bei 11,6, 20,7 und 23,4 °2θ werden auch im Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO(OTAC) (Reflexe bei 11,7, 20,6 und 23,4 °2θ) beobachtet. Der Abstand der Benzolringe beträgt 7,6 Å. Die Bildung von nanokristallinem Chromoxid (Cr₂O₃ oder CrO₃) kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da der Cr-Gehalt mit 4% sehr gering ist.

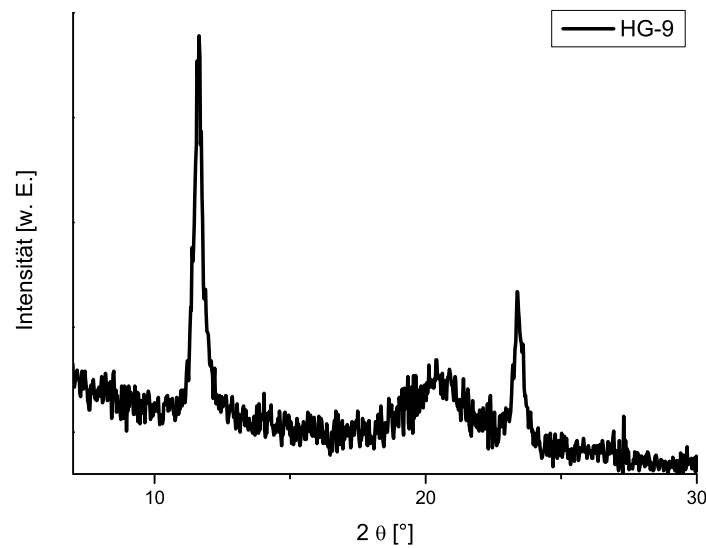


Abbildung 4.58. Röntgenpulverdiffraktogramm von HG-9 im Weitwinkelbereich.

Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme von HG-9 (Abbildung 4.59) ist analog zu der von PMO(OTAC). Im Vergleich zum idealen Verlauf einer Gassorptionsisotherme bei mesoporösen Substanzen ist die Hysterese von HG-9 nicht stark ausgeprägt und zusätzlich zu höheren Partialdrücken verschoben. Die Hystereseform entspricht einer H4-Hysterese (vgl. Abbildung 1.19), was auf ein poröses System mit Schlitzporen im Mikroporenbereich hinweist, analog zu den Eigenschaften von PMO(OTAC) (vgl. Abbildung 4.19). Die spezifische Oberfläche für HG-9 von $750 (\pm 303) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (Abbildung A.8) ist mit einem großen Fehler behaftet, was aus der Tatsache resultiert, dass das Material zwischen Meso- und Mikroporosität einzuordnen ist. Die etwas geringere spezifische Oberfläche (PMO(OTAC): $810 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, *Inagaki et al.*: $818 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ [43]) könnte durch den Einbau von Cr in das Netzwerk und damit verbundene Verzerrungen verursacht sein. [38, 311] Der Porendurchmesser beträgt 2,4 nm (t-Plot, Abbildung A.37) bzw. 2,7 nm (DFT, Abbildung A.38), was gut mit dem Wert der Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Porengröße: 2,8 nm, Abbildung 4.57) übereinstimmt. Alle Daten legen nahe, dass HG-9 ein poröses Material mit Poren im Bereich zwischen Meso- und Mikroporosität ist.

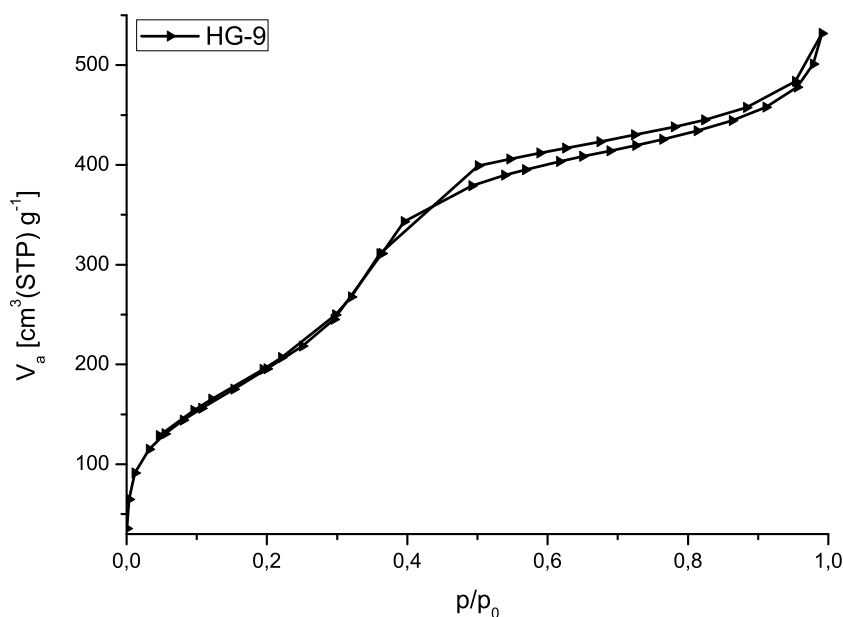


Abbildung 4.59. Stickstoffphysisorptionsisotherme von HG-9.

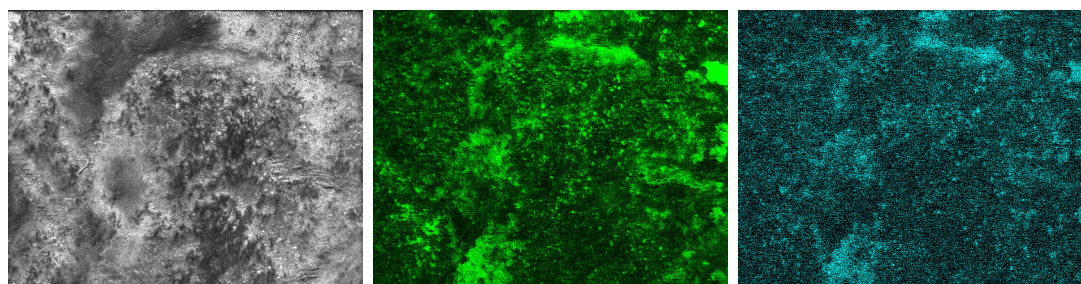
Katalytische Aktivität

Die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon bzw. Cyclohexanol wurde als Testreaktion ausgewählt. Analog zur literaturbekannten Durchführung nach *Singh et al.* [38] wurden jeweils 10 mg der oxidierten Probe (Abbildung 4.53) und der *as-synthesized* Probe mit 10 mL Cyclohexan für 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat gaschromatographisch untersucht. Die Lösung enthielt ausschließlich Cyclohexan und kein Oxidationsprodukt (Cyclohexanon oder Cyclohexanol).

4.6.2.4 Kupferhaltige Netzwerke

Der kupferhaltige PMO-154 weist laut EDX-Analyse ein Verhältnis von Si zu Cu von 10:1 auf. Da das eingesetzte Verhältnis 5:1 war, ist etwa die Hälfte der angebotenen Kupferionen eingebaut worden.

In Abbildung 4.60 sind das EDX-Mapping sowie eine SEM-Aufnahme der Probe PMO-154 gezeigt. In der SEM-Aufnahme (a) lässt sich erkennen, dass es sich wie bei allen bereits vorgestellten Proben um ein Pulver handelt. Die EDX-Mapping-Ergebnisse belegen, dass eine homogene Verteilung von Si und Cu im Mikrometermaßstab vorliegt.



(a) SEM-Aufnahme von PMO-154. (b) Detektion der SiK-Linie (PMO-154). (c) Detektion der CuK-Linie (PMO-154).

Abbildung 4.60. EDX-Mapping von PMO-154.

IR-Spektroskopie

In Abbildung 4.61 ist in rot das IR-Spektrum von PMO-154 und in schwarz das IR-Spektrum von PMO(OTAC) vergleichend dargestellt. Die beiden IR-Spektren sind sich sehr ähnlich und die Zuordnung aller Absorptionen kann Tabelle 4.19 entnommen werden. Die Anwesenheit der Deformationsschwingungen der SiO_3 -Einheiten bei 763 und 551 cm^{-1} weisen auf eine schnelle Kondensation der BTEB-Prekursormoleküle hin, was auch für die anderen Netzwerke beobachtet wurde (vgl. Kapitel 4.1.3). Das Signal bei 890 cm^{-1} entspricht der Schwingung von Silanolgruppen, was ein Hinweis darauf sein kann, dass die Kondensationsgeschwindigkeit möglicherweise bei dieser Reaktion geringer ist als bei der Synthese von PMO(OTAC). Ähnliche Beobachtungen konnten im IR-Spektrum von PMO(P123) (vgl. Abbildung 4.9), der unter sauren Reaktionsbedingungen hergestellt wurde, gemacht werden. Die Bande bei 1042 cm^{-1} ist der asymmetrischen Valenzschwingung von Si-O-Si-Gruppen zuzuordnen und ist im Vergleich zu PMO(OTAC) stark verschoben (Abbildung 4.14),

was mit dem Einbau von Cu^{2+} -Kationen in das Silicanezwerk erklärbar ist ^[312], da hieraus Veränderungen der Si-O-Bindungslängen resultieren und sich diese in der Verschiebung der Absorptionsbande der asymmetrischen Si-O-Si-Schwingung äußern. Die Variation der lokalen Si-O-Bindungslängen führt zu einer Verbreiterung der Banden. Ein Indiz für den Einbau von Kupferkationen in das Silicanezwerk stellt das Signal bei 431 cm^{-1} dar, welches einer Cu-O-Schwingung wie sie in CuO beobachtet wurde, entspricht. ^[313–315] PMO-154 ist also ein anorganisch-organisches Hybridmaterial, welches Cu in einer Oxidumgebung enthält.

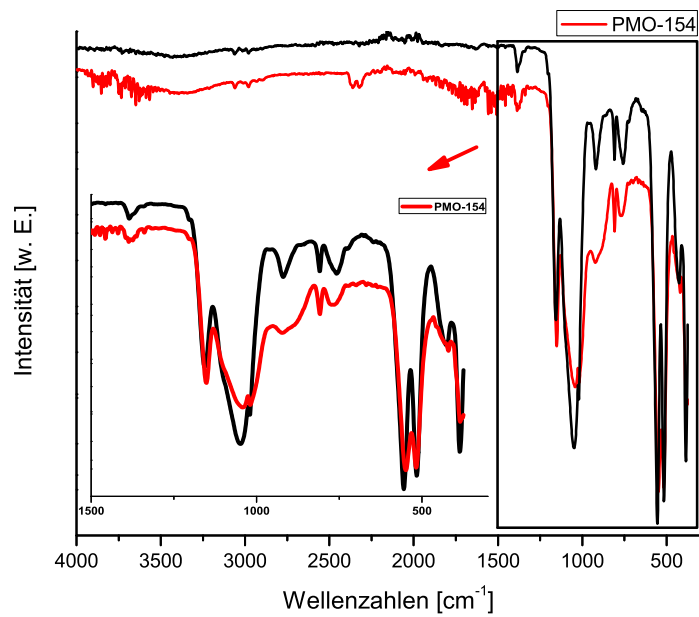


Abbildung 4.61. IR-Spektren von PMO-154 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.19. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-154 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3387	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3064	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2981	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2363	$\nu(\text{C=O})(\text{aus CO}_2)$ [213–216]
2321	$\nu(\text{C-H})$ [222]
1656	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163, 313]
1385	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1153	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 187–189]
1042	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1020	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
922	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
890	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
808	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
773	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
763	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
722	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 189]
551	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
431	$\nu(\text{Cu-O})$ [313–315]
420	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
384	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Röntgenpulverdiffraktometrie

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-154 zeigt im Kleinwinkelbereich (Abbildung A.40) ein sehr breites, wenig intensives, lokales Maximum bei $0,7^\circ 2\theta$, welches als Messartefakt betrachtet werden kann. Im Weitwinkelbereich (Abbildung 4.62) sind drei Reflexe bei $11,6$, $20,7$ und $23,5^\circ 2\theta$ zu beobachten, welche auch für PMO(OTAC)s beobachtet wurden ($11,7$, $20,6$ und $23,4^\circ 2\theta$, vgl. Abbildung 4.17). Wie schon bei den anderen Materialien sind die Benzolringe mit einem Abstand von ca. $7,8 \text{ \AA}$ geordnet. Der Halo bei $20,7^\circ 2\theta$ wird von der unregelmäßigen Anordnung der Si-O-Baueinheiten verursacht. [196, 197, 199, 251]

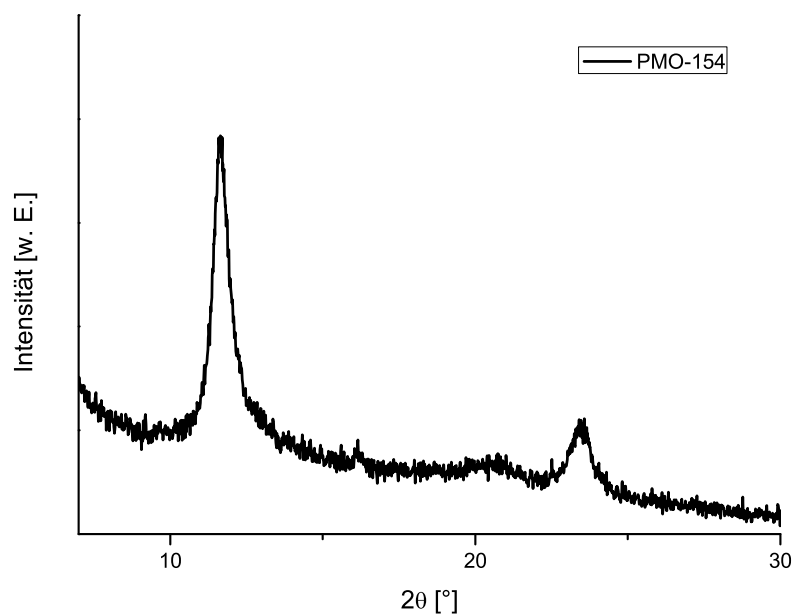


Abbildung 4.62. Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-154.

Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsmessung von PMO-154 (Abbildung 4.63) zeigt wie bei den anderen vorgestellten Materialien den Verlauf einer Typ-II-Isotherme, mit einer H4-Typ ähnlichen Hysterese bei hohen Relativdrücken. Bei geringen Relativdrücken kann der zunächst steile Anstieg, der für mikroporöse Substanzen typisch ist (vgl. Abbildung 1.18), beobachtet werden. Anhand des Verlaufes der Stickstoffphysisorptionsisotherme wird somit eine poröse Substanz mit Poren im Mikro- bzw. Mesoporenbereich erwartet. Die BET-Auswertung der Sorptionsisotherme ergibt eine Oberfläche von $884 (\pm 400) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (Abbildung A.41), wobei der Fehler sehr groß ist, was auf das wenig geordnete Netzwerk zurückgeführt werden kann. Die Porengrößenbestimmung nach dem t-plot ergibt 1,7 nm (Abbildung A.42) und mit DFT (Abbildung A.43) werden 3 Maxima beobachtet, welche bei 0,6, 6,5 und 22,9 nm liegen. PMO-154 weist kein einheitliches, geordnetes Porensystem auf und hat möglicherweise Porengrößen im mikro-, meso- und auch makroporösen Bereich.

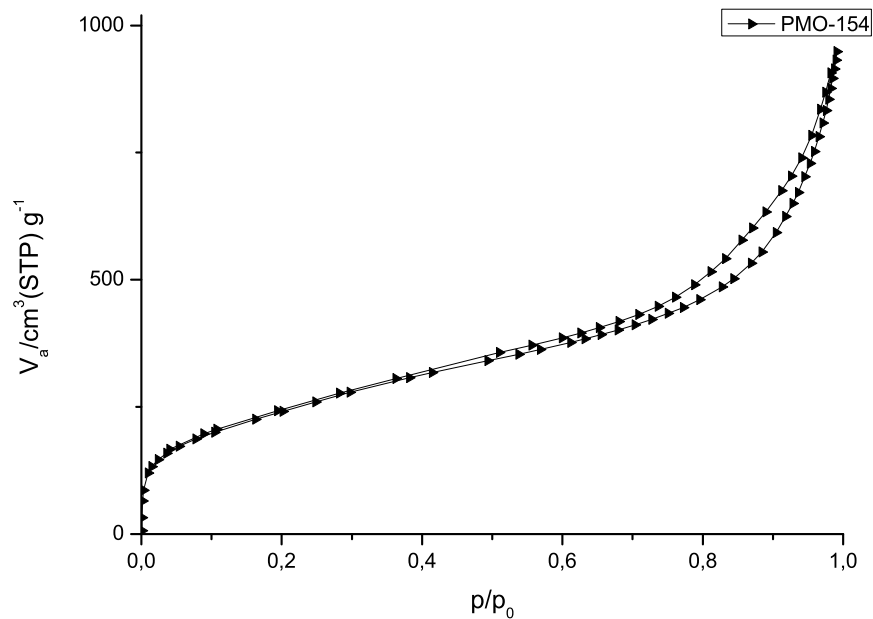


Abbildung 4.63. Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-154.

Thermogravimetrische Untersuchungen

Das kupferhaltige Material wurde als Katalysator für die Methanolsynthese hergestellt. Die Katalyse läuft bei erhöhten Temperaturen (200-300 °C ^[316, 317]) ab, so dass zunächst die thermische Stabilität überprüft wurde. Die Auswertung der DTA-TG-Kurve (Abbildung A.44) zeigt, dass das Material zunächst adsorbiertes Wasser abgibt (5%, Tabelle A.6). Bei etwa 355 °C ist ein weiterer Masseverlust von 5 % zu beobachten, was auf den Beginn der Zersetzung des Materials hindeutet. Die Zersetzung des Materials ist bei ca. 800 °C abgeschlossen. Die Ergebnisse belegen, dass PMO-154 den Reaktionsbedingungen der Methanolsynthese mit $T = 300^\circ\text{C}$ standhalten würde. Bei der Methanolsynthese ist ein weiterer entscheidender Punkt, dass die Katalysatoren vorher reduziert werden und die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Kupferzentren sichergestellt ist. Diese Reduktion und auch die katalytischen Messungen wurden am Fritz-Haber-Institut in Berlin von Prof. Dr. Malte Behrens durchgeführt. In Abbildung A.46 ist die Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) des Materials PMO-154 dargestellt. Die Probe wird einem konstanten Wasserstoffstrom ausgesetzt, der detektiert wird. Dann wird ein Temperaturprogramm mit konstanter Heizrate angewendet, bis das Detektionssignal des Wasserstoffgases geringer wird. Die Reduktion des Material hat eingesetzt und die Reduktionstemperatur (hier: 250 °C) wird kon-

stant gehalten bis das Wasserstoffsignal wieder ansteigt. Durch die erneute Zunahme des Wasserstoffsignals kann auf die Reduktion aller chemisch zugänglichen Zentren geschlossen werden. [318–320]

Dieses reduzierte Material wird anschließend mit N₂O-Chemisorption charakterisiert, um die Reaktions- bzw. Katalysefähigkeit der reduzierten Zentren (hier: Kupfer) zu erfassen. Die Umwandlung von N₂O zu N₂ dient hierbei als Nachweis der katalytisch aktiven Zentren. [321–324] Bei der reduzierten Probe konnte N₂O adsorbiert, aber keine Bildung von N₂ beobachtet werden. Das bedeutet, dass PMO-154 für eine katalytische Anwendung in der Methanolsynthese nicht geeignet ist.

Bei allen Synthesen der Co-Kondensation mit Metallsalzen wurden nur Ausbeuten von 10 bis 30 % erhalten. Dies ist im Vergleich zu den Organosilicamaterialien PMO(OTAC) und PMO(P123), die mit annähernd quantitativen Ausbeuten zwischen 80 und 90 % verlaufen, sehr gering. Die Untersuchung der Bildung der Netzwerke ist daher von entscheidender Bedeutung zur Kontrolle der Synthese und um Information über die Ausbeuteverluste zu erhalten.

Untersuchungen zur Bildung mesoporöser Organosilicanetzwerke mit Hilfe der *in-situ*-IR-Spektroskopie, PMO-155:

Die Bildung des porösen PMO-Netzwerkes wurde mit *in-situ*-IR-Spektroskopie (vgl. Abbildung 3.1) verfolgt, wobei dies bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen kann. Bei höheren Temperaturen wird unter Rückfluss gearbeitet. Die Durchführung der Experimente und die ex-situ-Charakterisierungen wie EDX, Stickstoffphysisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie sind dem Anhang zu entnehmen. Die Ergebnisse stimmen mit denen für PMO-154 überein. Die *in-situ*-IR-Untersuchungen (Abbildung 4.64) zeigen, dass das kondensierte PMO-Netzwerk schnell gebildet wird. In Tabelle 4.20 ist die Zuordnung der Banden dargestellt. Zunächst tritt im IR-Spektrum eine Bande bei 1372 cm⁻¹ auf, welche dem Nitrat-Anion zugeordnet werden kann. Nachdem die Tensid-Lösung dem Reaktionsgemisch hinzugegeben wurde, kann diese Absorption auf Grund der starken Verdünnung des Reaktionsgemisches nicht mehr detektiert werden. Direkt nach der Zugabe des BTEB-Prekursors können zunächst keine Signale detektiert werden. Die ersten Absorptionsbanden (1086, 1047 und 994 cm⁻¹) treten nach etwa 22 Minuten auf und werden den Komponenten des kondensierten Netzwerkes zugeordnet. Das Signal bei 1146 cm⁻¹ stammt von einer C-H-Valenzschwingung der aromatischen Baueinheit. Nach etwa 4 Stunden verschiebt sich das Signal bei 1047 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen 1029 cm⁻¹, was auf ein

höher kondensiertes Netzwerk hinweist. Mit fortschreitender Reaktionszeit nimmt die Intensität der Signale weiter zu und damit kann belegt werden, dass der Feststoff kontinuierlich in der Lösung gebildet wird.

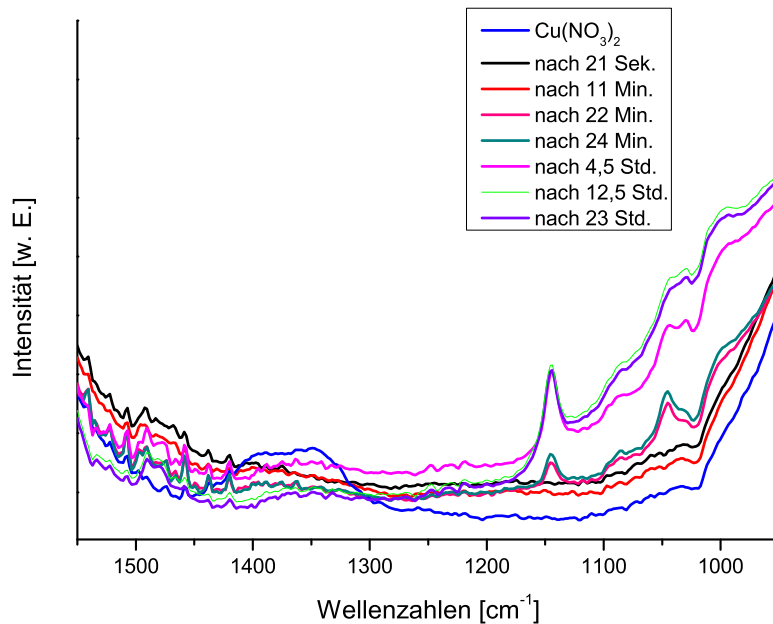


Abbildung 4.64. *in-situ*-IR-Untersuchung der Bildung von PMO-155.

Tabelle 4.20. Zuordnung der im *in-situ*-IR-Spektrum von PMO-155 auftretenden Banden.

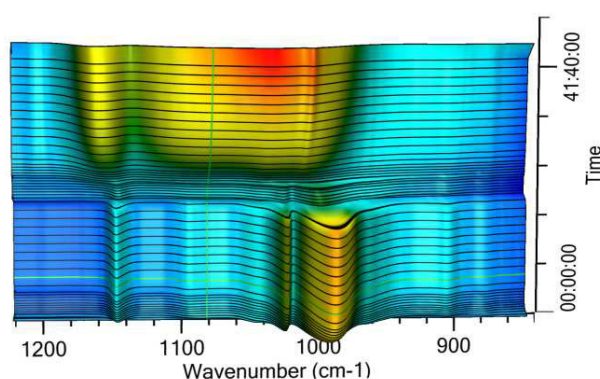
Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
1372	ν (N-O) [325, 326]
1146	δ_{ip} (C-H) [174, 187–189]
1086	ν_{asym} (Si-O) [164, 183, 327]
1047	ν_{asym} (Si-O-Si) [166–169]
1029	ν (Si-O-Si) [169, 186]
970	ν (Si-OH) [162, 172]

Diese ersten Ergebnisse führten dazu, dass die Bildung poröser PMO-Hybridmaterialien unter Standardbedingungen ohne Salzzugabe mit *in-situ*-IR verfolgt wurde. Der Messaufbau wurde so weiter entwickelt, so dass die chemischen

Reaktionen bis zur Kondensation der BTEB-Prekursormoleküle detektiert werden konnten.

4.6.3 *in-situ*-IR-Untersuchungen zur Bildung von periodisch mesoporösen Organosilica-Netzwerken

Wie aus der Sol-Gel- und Polymer-Chemie bekannt ist, finden zunächst Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen statt. ^[328] Zur Bildung des porösen Netzwerks ist jedoch eine Behandlung bei höheren Temperaturen (hier: $T = 95\text{ °C}$) Voraussetzung. Die Rolle der Temperatur für die Ausbildung des teilkristallinen Materials ist bisher unverstanden, da auch über kondensierte Netzwerke berichtet wurde, welche bei Raumtemperatur hergestellt werden können. ^[329] In Abbildung 4.65 ist die Veränderung der IR-Spektren der Gesamtreaktion in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. In allen *in-situ*-IR-Spektren ist das Untergrundspektrum (Lösung aus Wasser, Natronlauge und OTAC) abgezogen. Im Folgenden werden die drei unterschiedlichen Reaktionsbereiche – Raumtemperatur-, Aufheiz- und Kondensationsphase – detailliert diskutiert.



METTLER TOLEDO

Abbildung 4.65. Zeitlicher Verlauf der Absorptionen in den IR-Spektren über die gesamte Reaktionszeit. Nach etwa der Hälfte der Experimentdauer fällt auf, dass die zunächst dominanten Signale deutlich an Intensität verlieren und nach einigen Stunden intensive Banden bei anderen Wellenzahlen dominieren. (blau: schwache Intensität der Bande → rot: hohe Intensität der Bande).

Die optische Kontrolle des Reaktionsgemisches durch das Glasfenster der *in-situ*-Kristallisationszelle zeigt bereits einige Minuten nach Zugabe des Prekursors eine Trübung der Lösung (Abbildung 4.66). Kurz vor dem Aufheizen des Reaktionsgemisches werden bereits diskrete farblose Partikel in der Lösung gebildet. Die schnelle Bildung makroskopischer Partikel im alkalischen Reaktionsmedium steht mit den Beobachtungen von *Stöber et al.* in Bezug auf die pH-Wert abhängige Bildung von Silicapartikeln überein. ^[194, 330] Während des Aufheizens lösen sich diese Partikel wieder auf und am Ende der Reaktion befindet sich der kondensierte Feststoff in der Lösung wie an der starken Trübung der Lösung zu erkennen ist. Im Folgenden werden diese Beobachtungen im Zusammenhang mit den IR-Daten detailliert diskutiert.



Abbildung 4.66. Zeitlicher Verlauf der Reaktion zur Bildung des benzylverbrückten PMO in der *in-situ*-Kristallisationszelle (von links nach rechts). Zunächst ist direkt nach der Zugabe des 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol Prekursors noch eine klare Lösung zu erkennen. Etwa 20 Minuten später setzt die Trübung der Lösung ein (zweites Bild). Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur haben sich bereits erkennbare farblose Partikel in der Lösung gebildet. Auf dem vierten Bild ist die Aufheizphase auf 95 °C dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die vorhandenen Partikel wieder in Lösung gehen bzw. deutlich kleiner sind. Im letzten Bild ist das Reaktionsgemisch nach der kompletten Kondensation (24 Stunden bei 95 °C) gezeigt.

Die IR-Spektren der Raumtemperaturphase (Abbildung 4.67 und 4.68) belegen, dass direkt nach Zugabe des Prekursors BTEB die ersten Signale bei 1166 ($\delta(\text{CH}_3)$ ^[163, 331]) und 1145 cm^{-1} ($\delta_{ip}(\text{C-H})$ ^[174]) auftreten, welche der Ethoxy-Gruppe und dem aromatischen Ring des BTEB-Prekursors zugeordnet werden können. In Abbildung 4.67 sind die IR-Spektren der ersten zwölf Minuten im Vergleich mit dem IR-Absorptionsspektrum des BTEB-Prekursors gegenübergestellt. Im Vergleich zu dem Spektrum des BTEB-Prekursors werden leicht verschobene Signale bei 1105, 1075, 970 und 960 cm^{-1} beobachtet, welche der Ethoxy-Gruppe des Prekursors zugeordnet

werden können. ^[163, 331–334] Die Verschiebung der Absorptionen im ex-situ aufgenommenen Spektrum des Prekursors deutet auf eine teilweise Hydrolyse/Kondensation hin, da BTEB vor der Aufnahme des Spektrums kurzzeitig an der Luft umgefüllt wurde, die Messung selbst ebenfalls an Luft erfolgte und nur Banden der Ethoxy-Gruppe von BTEB verschoben sind. Für die *in-situ*-Untersuchungen wurde BTEB in Stickstoffatmosphäre bis zur Injektion in die Messzelle gehandhabt und direkt das IR-Spektrum (nach einer Minute) aufgenommen. Zwei Minuten nach der Zugabe des Prekursors können bereits weitere Signale bei 1004 und 1047 cm^{-1} detektiert werden, welche Si-O-Si-Valenzschwingungen zugeordnet werden. ^[335–338] Die Absorption bei 1004 cm^{-1} tritt im Vergleich zu anderen kondensierten Si-O-Si-Festkörpern ^[43, 334] bei niedrigeren Wellenzahlen auf. Aus Untersuchungen an Polysiloxanen ist jedoch bekannt, dass diese Si-O-Si-Schwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, wenn Polymere mit einem hohen Kondensationsgrad vorliegen. ^[337, 339] Berechnungen bestätigen, dass mit zunehmender Ringgröße der Si-O-Bindungsabstand kürzer wird. ^[159] Diese Veränderung des Si-O-Abstandes führt zu einer größeren Kraftkonstante und damit einhergehend zu einer Verschiebung der Absorption der Schwingung zu höheren Wellenzahlen. Daher könnte es sich bei der Spezies um ein Polymer mit wenigen Monomereinheiten oder um ein cyclisches Strukturmotiv handeln. ^[337] Diese Annahme wird durch Erkenntnisse der Polymerforschung unterstützt; die Kondensation organischer Siloxane verläuft über die Ausbildung von Dimer, Trimer und cyclischen Trimer- und/oder Tetramerstrukturen. ^[328, 340] Die gleichzeitig zu beobachtenden Signale bei 911 und 883 cm^{-1} werden von Si-OH/OEt- bzw. Si-OH-Schwingungen verursacht und belegen, dass der Prekursor bereits zu diesem Zeitpunkt teilweise hydrolysiert ist. ^[162, 163, 172, 184, 338, 341] Die Banden bei 1166, 1074 und 960 cm^{-1} , welche der Si-OEt-Gruppe zugeordnet werden können, verschwinden vollständig. Die Intensität der Absorption bei 970 cm^{-1} nimmt zu. Es könnte sich hierbei um ein Signal einer Silylester-Einheit handeln, die teilweise hydrolysiert vorliegt, obwohl Si-OH-Schwingungen hydrolysierter Spezies meistens zu geringeren Wellenzahlen verschoben sind. ^[162, 163, 190, 342] Die Analyse der Spektren belegt, dass bereits nach zwei Minuten fast alle Silylestermoleküle hydrolysiert sind und sich bereits Si-O-Si-Bindungen gebildet haben. Weitere Banden bei 1030 und 1088 cm^{-1} , welche Streckschwingungen der Si-O-Bindung $\nu(\text{Si-O})$ (1030 cm^{-1})^[335, 339] und $\nu_{as}(\text{Si-O})$ (1088 cm^{-1}) ^[57, 162, 166, 170, 171, 327, 342] zugeordnet werden können, werden nach einer Reaktionszeit von zwölf Minuten beobachtet und weisen auf ein schwach kondensiertes Netzwerk hin. ^[57, 193, 337, 339, 343] Bereits nach zwölf Minuten ist der BTEB-Prekursor nahezu vollständig hydrolysiert und leicht kondensierte Moleküle

liegen vor.

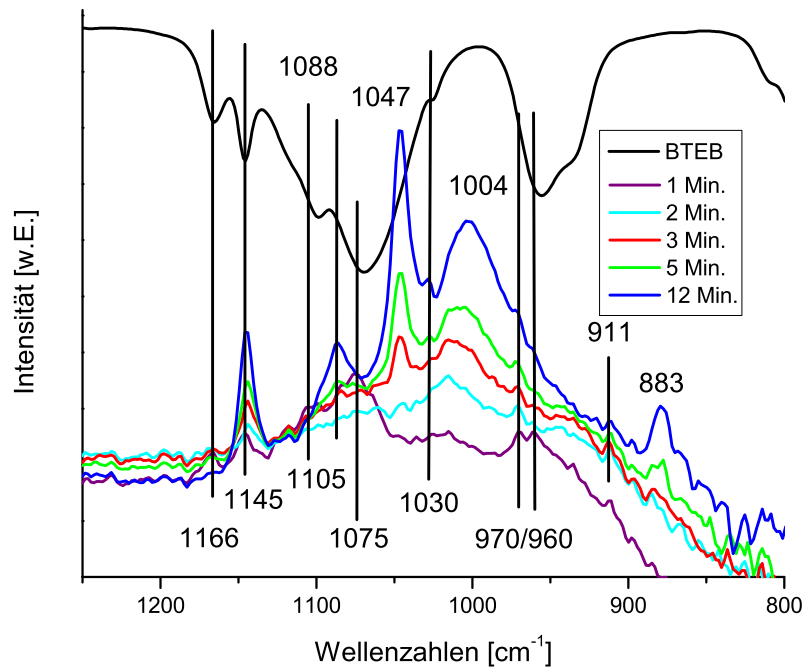


Abbildung 4.67. IR-Spektren der ersten zwölf Reaktionsminuten im Vergleich mit dem BTEB-Prekursor.

Alle bisher diskutierten Banden weisen einen kontinuierlichen Intensitätszuwachs mit fortschreitender Reaktion auf (Abbildung 4.68). Ab 30 Minuten ist zu erkennen, dass das Signal bei 910 cm^{-1} an Intensität gewinnt, während die Absorption bei 883 cm^{-1} konstant bleibt. Dies ist mit einer zunehmenden Hydrolyse des Prekursors zu erklären, da das Signal bei 910 cm^{-1} einer Si-OH-Schwingung und das intensitätskonstante Signal einer Si-OEt-Schwingung einer teilweise hydrolysierten Silylesterspezies zugeordnet werden können. Nach ca. 30 Minuten ist der Prekursor hydrolysiert. Die Zunahme der Intensität der Bande bei 1030 cm^{-1} auf Kosten der Intensität der Absorption bei 1047 cm^{-1} ist auf eine fortschreitende Kondensation des Netzwerkes zurückzuführen.

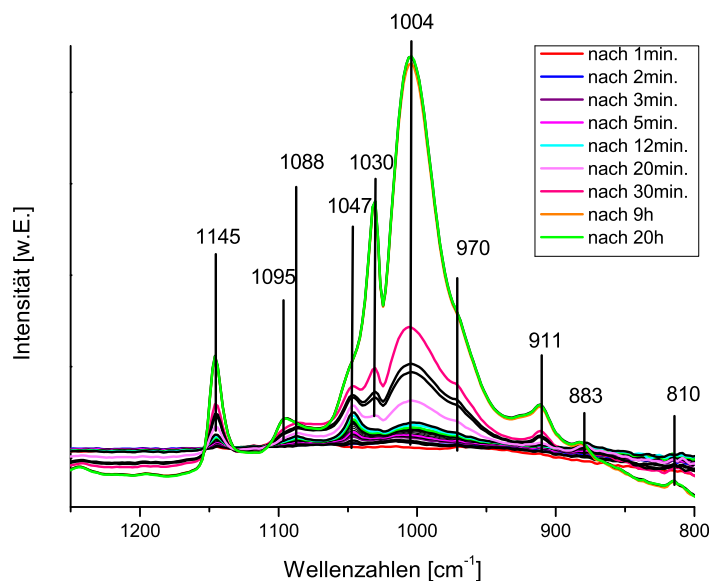


Abbildung 4.68. IR-Spektren des ersten Reaktionsschritts. Die Reaktion wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt.^[43]

Im weiteren Verlauf der Reaktion bei Raumtemperatur nimmt die Intensität der Absorptionen bei 911, 1004, 1030 und 1145 cm^{-1} weiter zu, und parallel können die Signale bei 1047 und 883 cm^{-1} fast nicht mehr detektiert werden. Diese Beobachtungen lassen sich mit der weiter fortschreitenden Kondensation der hydrolysierten BTEB-Moleküle erklären. Diese Annahme wird durch das Auftreten des Signals bei 810 cm^{-1} unterstützt, da diese Absorption der symmetrischen Streckschwingung einer Si-O-Si-Einheit entspricht wie sie in kondensierten Silicamaterialien auftritt.^[167, 168, 170–172, 344] Mit fortschreitender Reaktion ist auch eine Verschiebung des Signals bei 1088 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen zu erkennen (1095 cm^{-1}). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass ein dichtes Material vorliegt, da solche Verschiebungen der asymmetrischen Si-O-Streckschwingung bei thermisch verdichteten SiO_2 -Partikeln beobachtet wurden.^[170] Zusätzlich deutet die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen auch auf ein Voranschreiten der Kondensation hin und ist in guter Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten SAXS- und TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Daten.^[23] Diese Annahme wird durch weitere Literaturdaten unterstützt: bereits bei dünnen Silicafilmen wird eine Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Verschiebung der asymmetrischen Si-O-Streckschwingung beobachtet.^[327] Nach der ersten Reaktionsphase (20 Stunden bei Raumtemperatur) liegt ein leicht kondensierter Feststoff vor, der aus unterschiedlich langen Ketten

und/oder cyclischen Einheiten besteht, welche über freie Silanolgruppen verfügen. In Abbildung 4.69 ist der Reaktionsverlauf mit den beobachteten Strukturmotiven schematisch dargestellt. Aus dem BTEB-Monomer bilden sich zunächst gering kondensierte Moleküle, die dann bereits nach zwölf Minuten aus wesentlich mehr kondensierten Einheiten bestehen und größtenteils über Silanolgruppen verfügen. Es bilden sich im Laufe der Zeit (30 Minuten) längere kondensierte Ketten bzw. größere Zyklen bis nach 20 Stunden eine Anordnung der Ketten/Zyklen hintereinander zu einer Art Verdichtung führt.

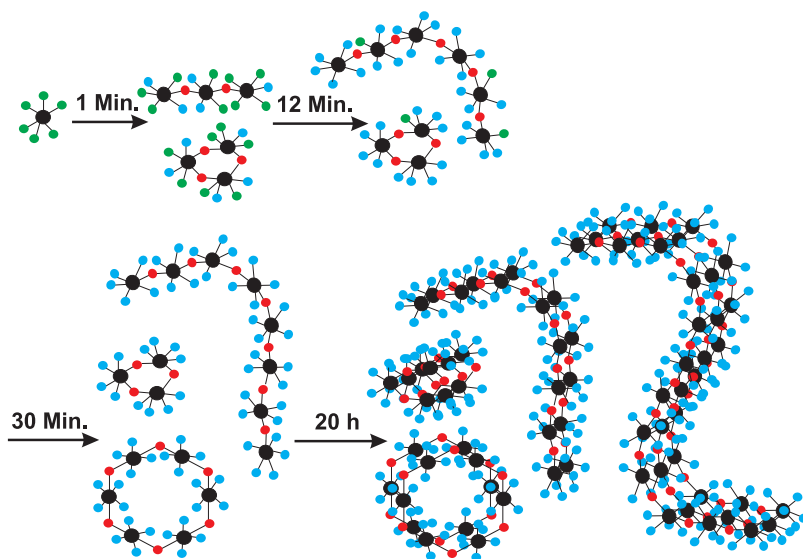
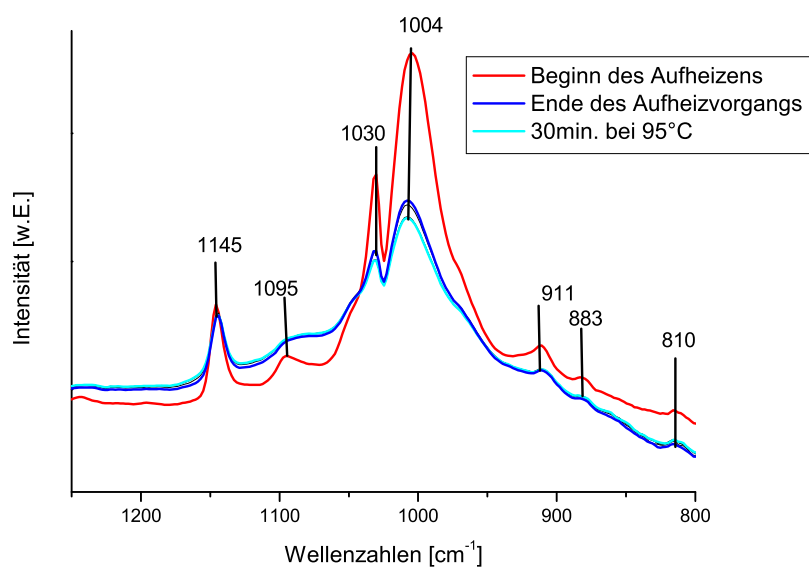


Abbildung 4.69. Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs bei Raumtemperatur in der Lösung. Die Strukturmotive sind stark vereinfacht dargestellt (schwarz: Si-C₆H₄-Si, rot: O, blau: OH, grün: OEt).

Während der Aufheizphase auf 95 °C (Abbildung 4.70) nimmt die Intensität der Absorptionsbanden mit Ausnahme des konstanten Signals der aromatischen C-H-Ringschwingung (δ_{ip}) (1145 cm⁻¹) ab. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die zum Teil kondensierten und vollständig hydrolysierten Spezies bei Wärmeeinwirkung nicht stabil sind.

Abbildung 4.70. *in-situ*-IR-Spektren des Aufheizvorgangs.

In Tabelle A.8 ist die Zuordnung der beobachteten Signale in chronologischer Reihenfolge dargestellt. Nach der Hydrolyse und Bildung gering kondensierter Spezies bei Raumtemperatur und der Aufheizphase schließt sich die eigentliche Kondensationsreaktion bei 95 °C an (Abbildung 4.71).^[43] Diese Reaktion wurde in der *in-situ*-Apparatur unter Rückfluss für 24 Stunden durchgeführt und simultan die Entwicklung der IR-Spektren detektiert.

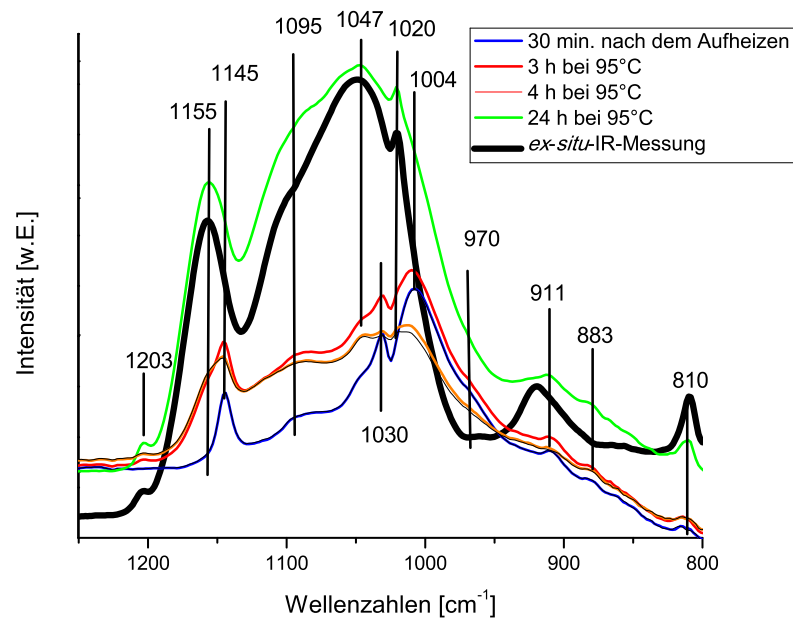


Abbildung 4.71. IR-Spektren ab dem Ende der Aufheizphase bis zum Ende der kompletten Reaktion.

Ab vier Stunden bei 95 °C setzt die Bildung des Feststoffs ein. Vergleichend ist die ex-situ-IR-Absorptionsmessung eines unter Standardbedingungen^[43] im Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz hergestellten PMO(OTAC)s gegenüber gestellt. Nach der Abnahme der Intensitäten der meisten Absorptionen während der Aufheizphase nimmt die Intensität der Signale (bei 1145, 1095, 1047, 1030, 1004, 970, 911, 883 und 810 cm^{-1}) während der ersten vier Stunden bei 95 °C wieder zu. Danach finden eine Abnahme der Intensität der Absorptionen bei 1004 und 1030 cm^{-1} sowie eine erhebliche Verbreiterung der Banden statt. Die beiden Signale bei 1004 und 1030 cm^{-1} können Si-O-Si-Streckschwingungen (vgl. Tabelle A.8) zugeordnet werden, wie in kurzkettigen oder cyclischen Silica-Polymeren auftreten.^[335-337] Diese Beobachtungen zeigen, dass die langreichweitige Kondensation und die Bildung des teilkristallinen Feststoffs einsetzen. Die Absorptionen können nun eindeutig dem PMO(OTAC) zugeordnet werden.^[193] Die Banden bei 1047, 1020 und 1203 cm^{-1} weisen eine deutliche Intensitätszunahme auf, alle anderen Signale verlieren weiter an Intensität. Das Signal bei 1047 cm^{-1} war bereits in der Raumtemperaturphase zu beobachten und kann einer Si-O-Si-Streckschwingung zugeordnet werden.^[335-337] Die Intensität dieser Bande nahm jedoch nach neun Stunden bei Raumtemperatur deutlich ab und simultan nahm die Intensität der Bande bei 1030 cm^{-1} zu (geringer

Kondensationsgrad). Die Temperaturerhöhung führt zu einer Intensitätszunahme des Signals bei 1047 cm^{-1} und einer -abnahme des Signals bei 1030 cm^{-1} . Dieser Trend zeigt deutlich, dass die Bildung hochkondensierter Netzwerke stattfindet. [169, 186] Ein ähnliches Verhalten weisen die Banden bei 1004 cm^{-1} und 1020 cm^{-1} auf; das Signal der Si-O-Streckschwingung bei 1020 cm^{-1} gewinnt an Intensität, die Si-O-Streckschwingungsbande bei 1004 cm^{-1} verliert stark an Intensität bis diese nach vier Stunden nicht mehr als diskrete Bande nachgewiesen werden kann (zum Vergleich: intensivste Bande während der Raumtemperaturphase). Die neue Absorptionsbande bei 1203 cm^{-1} kann einer weiteren Si-O-Si-Schwingung zugeordnet werden, welche auch bei der Bildung von MCM-41 nach dem Tempersschritt beobachtet wurde. [169, 186] Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, dass nach 4 Stunden ein hochkondensierter teilkristalliner Festkörper vorliegt, welcher aus unterschiedlichen Si-O-Einheiten gebildet wird, wie die unterschiedlichen Absorptionen (unterschiedliche Bindungsstärken) belegen. Die Absorption bei 1145 cm^{-1} wird zu höheren Wellenzahlen (1155 cm^{-1}) verschoben, was an der generellen Verbreiterung der Signale liegen kann oder aber ein Hinweis auf eine geringe Veränderung der Anordnung der aromatischen Kerne sein könnte. Bis zum Ende der Reaktion nimmt die Intensität der dem PMO(OTAC) zuzuordnenden Absorptionen kontinuierlich zu. In Tabelle A.9 sind alle während der Kondensation beobachteten Signale in zeitlicher Abfolge aufgelistet. Mit diesen *in-situ* Untersuchungen ist es zum ersten Mal gelungen, detaillierte Erkenntnisse über das chemische Verhalten des BTEB-Prekursors in basischer Lösung und besonders über die Bildungsgeschwindigkeiten des PMO(OTAC) Netzwerks mit einer Zeitauflösung von 30 Sekunden zu erhalten. Die Ergebnisse belegen, dass die Hydrolyse von BTEB bereits nach einer Minute einsetzt und nach 30 Minuten vollständig abgeschlossen ist. Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, dass bei der Bildung des teilkristallinen mesoporösen Netzwerks mit verbrückenden Benzoleinheiten unterschiedliche temperaturabhängige Struktur motive durchlaufen werden (Abbildung 4.69). Bei Raumtemperatur liegen nur leicht kondensierte Ketten/Ringe vor. Die Temperaturerhöhung führt zu einer signifikanten Zunahme des Kondensationsgrades der Organosilicaeinheiten. Diese kontinuierlich zunehmende Kondensation kann anhand der Verschiebung der asymmetrischen Si-O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt werden (Abbildung 4.71). Während der Aufheizphase bleiben einige gering kondensierte Organosilicaeinheiten stabil, was auf eine leichte „Vororganisation“ hindeutet. Da in den IR-Spektren nach 24 Stunden keine Sättigung der Intensität der Absorptionen erreicht (Abbildung 4.71) ist, könnten längere Reaktionszeiten bei höheren Temperaturen als 95 °C die Ausbeute verbes-

sern. Die Ergebnisse der Untersuchungen erweitern das Verständnis der chemischen Reaktionen bei solchen Kondensationsreaktionen.

4.6.4 Co-Kondensation mit photokatalytisch aktiven Partikel

Es wurden zunächst Tantaloxid (Ta_2O_5)-Partikel hergestellt, die mit Nickel- bzw. Cobaltoxid beschichtet wurden. Diese Partikel sollten anschließend in eine poröse Silica-Matrix eingebettet und in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung getestet werden.

Synthese der Tantaloxid-Partikel

1,00 g (2,26 mmol) Ta_2O_5 wurde in 30 mL dest. H_2O dispergiert und im Ultraschallbad für 3·5 Min. behandelt. Anschließend wurde eine wässrige Metallsalzlösung (aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder NiCl_2) dazugegeben und im Wasserbad eingedampft. Die Partikel wurden anschließend an Luft für 6 Stunden bei 400 °C getempert. Die Produkte sind grau bis schwarz gefärbt. In Tabelle 4.21 sind die Einwaagen der verwendeten Edukte aufgelistet.

Tabelle 4.21. Verwendete Metallsalze und deren Einwaagen.

Metallsalz	Einwaage vom Metallsalz	Einwaage von Ta_2O_5	Bezeichnung
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0362 g (0,124 mmol)	1,0051 g (2,275 mmol)	HWCo3
	0,0621 g (0,213 mmol)	1,0020 g (2,268 mmol)	HWCo6
	0,0820 g (0,282 mmol)	1,0011 g (2,440 mmol)	HWCo8
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0302 g (0,104 mmol)	1,0192 g (2,306 mmol)	HWNi3
	0,0607 g (0,209 mmol)	1,0005 g (2,264 mmol)	HWNi6
CoCl_2	0,0245 g (0,103 mmol)	1,0060 g (2,277 mmol)	HWCoCl24
	0,0488 g (0,205 mmol)	1,0050 g (2,274 mmol)	HWCoCl49
	0,0656 g (0,276 mmol)	1,0061 g (2,277 mmol)	HWCoCl65
NiCl_2	0,0244 g (0,103 mmol)	1,0013 g (2,266 mmol)	HWNiCl24

IR-Spektroskopie

In Abbildung 4.72 sind Ausschnitte der IR-Spektren der unterschiedlichen Tantaloxidpartikel (gesamte IR-Spektren A.57), die mit Nickelsalzlösungen behandelt wurden, dargestellt. Im Vergleich mit dem IR-Spektrum des Ta_2O_5 (Abbildung 4.72, schwarz) zeigt sich, dass alle Absorptionsbanden exakt übereinstimmen. Die Lage der Absorptionsbanden des Ta_2O_5 -Ausgangsmaterials stimmt nicht genau mit den Werten, die in der Literatur angegeben sind, überein und sind um wenige Wellenzahlen ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) verschoben. ^[345–350] Diese Verschiebung könnte ein Hinweis auf unterschiedliche Ta-O-Bindungsverhältnisse im Vergleich zum kristallinen Ta_2O_5 sein. Weiterhin sind die Absorptionen deutlich verbreitert, was mit geringen Unterschieden in der Ta-O-Bindungsstärke zu erklären ist. Eine ähnliche Verbreiterung konnte bei amorphem Ta_2O_5 festgestellt werden ^[350] und bestätigt, dass das eingesetzte Material nicht aus hoch kristallinem Ta_2O_5 vor und auch nach der chemischen Modifizierung besteht. Mit der IR-Spektroskopie lassen sich kaum Informationen über die chemische Natur der Nickel-modifizierten Partikel erhalten, da keine Signale von NiO_x -Spezies zu beobachten sind. Die IR-Spektren belegen, dass die Nitratanionen des Nickelsalzes vollständig entfernt werden konnten. In Tabelle 4.22 sind alle Absorptionen zugeordnet.

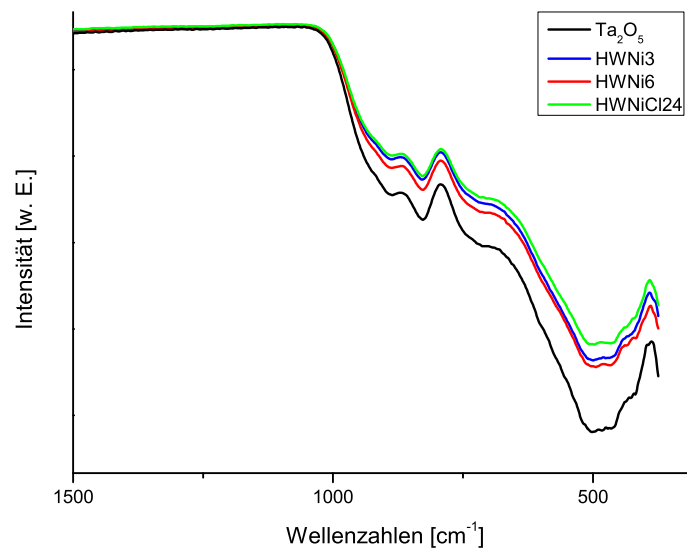
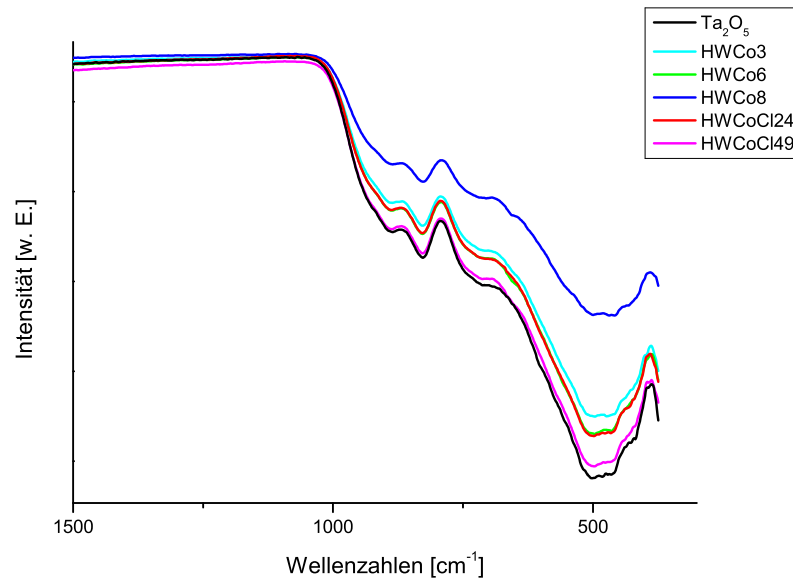


Abbildung 4.72. IR-Spektren der mit NiO_x modifizierten Ta_2O_5 -Partikel.

Tabelle 4.22. Zuordnung der im IR-Spektrum der $\text{NiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Partikel beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
894	$\nu(\text{Ta-O})$ [346, 351]
826	$\delta(\text{Ta-O-Ta})$ [345, 348]
718	$\delta(\text{Ta-O-Ta})$ [352]
498	$\nu(\text{Ta-O})$ [346, 348, 353]
465	$\nu(\text{Ta-O})$ [354]
434	$\nu(\text{Ta-O})$ [354]
417	$\nu(\text{Ta-O})$ [354]

In Abbildung 4.73 ist der Bereich von 1500 bis 300 cm^{-1} der IR-Spektren der mit CoO_x modifizierten Ta_2O_5 Partikel im Vergleich zum Ausgangsmaterial Ta_2O_5 (schwarz) dargestellt (Tabelle 4.23 und gesamtes IR-Spektren A.58). Auch in diesem Spektrum werden keine signifikanten Unterschiede zu dem von Ta_2O_5 beobachtet werden. Insgesamt können analoge Schlussfolgerungen wie für $\text{NiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5$ gezogen werden, so dass keine detaillierte Diskussion des Spektrums notwendig erscheint. Das IR-Spektrum der Probe HWC08 (Probe mit der höchsten eingesetzten Cobaltnitrat-Konzentration, blau in Abbildung 4.73) zeigt eine zusätzliche, wenig intensive Bande bei 658 cm^{-1} und kann einer $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. [355–357] Die IR-Daten lassen den Schluss zu, dass es sich um CoO -modifizierte Ta_2O_5 -Partikel ohne kovalente Verknüpfung zwischen Ta und Co handelt.

Abbildung 4.73. IR-Spektren der mit CoO_x modifizierten Ta_2O_5 -Partikel.Tabelle 4.23. Zuordnung der im IR-Spektrum der $\text{CoO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Partikel beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
894	$\nu(\text{Ta-O})$ [346, 351]
829	$\delta(\text{Ta-O-Ta})$ [345, 348]
718	$\delta(\text{Ta-O-Ta})$ [352]
658	$\nu(\text{Co-O})$ [355-357]
498	$\nu(\text{Ta-O})$ [346, 348, 353]
465	$\nu(\text{Ta-O})$ [354]
434	$\nu(\text{Ta-O})$ [354]
417	$\nu(\text{Ta-O})$ [354]

UV/Vis-Spektroskopie

Aus dem UV/Vis-Spektrum der NiO_x -modifizierten Ta_2O_5 -Partikel (Abbildung 4.69) lässt sich mit Hilfe der Kubelka-Munk-Auftragung [358-360] die Bandlücke von Ta_2O_5 zu 3,7 eV abschätzen, welche 0,3 eV kleiner ist als bei reinem Ta_2O_5 . [106, 115] Diese Verschiebung kann auf eine Änderung der Partikelgrößen durch die Ultraschallbehandlung, die bereits festgestellte Amorphizität des Ausgangsmaterials oder durch

Reaktion des Tantaloxids mit den Nitratanionen zu möglicherweise TaON hinweisen. Allerdings ist die Bandlücke von TaON mit 2,5 eV wesentlich kleiner als die von Ta₂O₅.^[116] Die wenig intensiven elektronischen Übergänge bei 1,1 eV (breites Signal) können dem ³A_{2g}→³T_{2g}-Übergang^[361] und dem ³A_{2g}→³E-Übergang^[362] der d-Elektronen des Ni²⁺-Kations in NiO zugeordnet werden. Aus den UV/Vis-Untersuchungen zeigt sich, dass die Ta₂O₅-Partikel mit NiO-Einheiten verknüpft wurden.

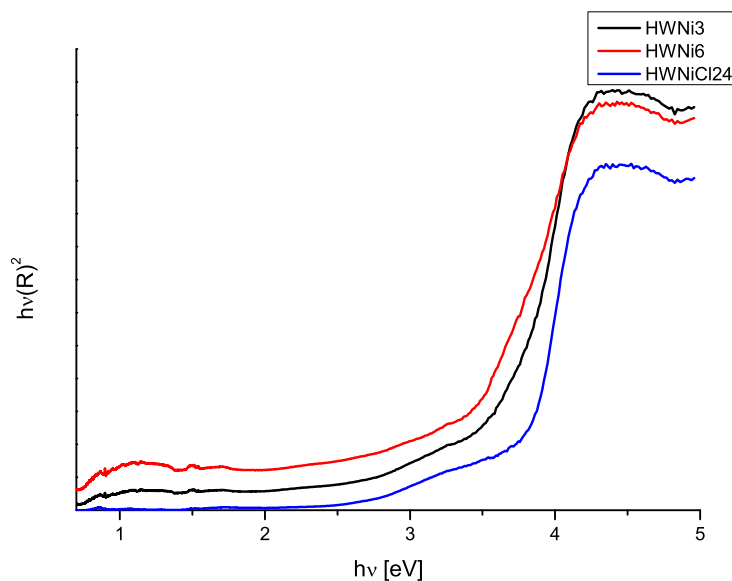


Abbildung 4.74. UV/Vis-Spektren der mit NiO_x modifizierten Ta₂O₅-Partikel.

Die UV/Vis-Spektren der Cobalt-/Tantaloxid-Partikel (Abbildung 4.75) weisen ebenfalls die Verschiebung der Bandlücke von reinem Ta₂O₅ von 4,0 eV zu 3,6 eV auf. Die breite Absorption zwischen ca. 0,5 und 1,5 eV ist ein Messartefakt. Bei 1,6 eV wird ein weiteres Maximum beobachtet, welches dem d-d-Übergang (⁴A_{2g}→⁴T_{1g}^[104]) des Co²⁺-Kations zugeordnet wird. Die Bandlücke von CoO kann ebenfalls bei 2,5 eV im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden.^[363–367] Die Ergebnisse der UV/Vis-Untersuchungen belegen, dass die Partikel aus Ta₂O₅ und CoO bestehen.

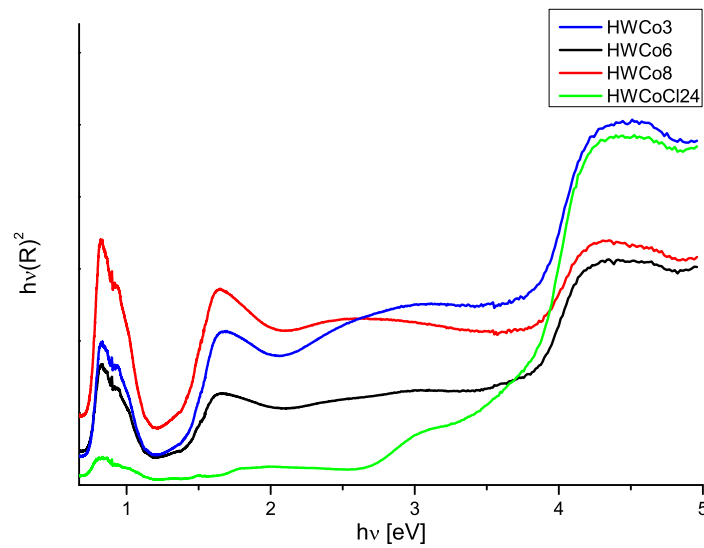


Abbildung 4.75. UV/Vis-Spektren der mit CoO_x modifizierten Ta_2O_5 -Partikel.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 4.76) der modifizierten Partikel zeigen keine Veränderung im Vergleich zu dem reinen Ta_2O_5 . Die aufgetragenen Nickel- und Cobaltoxidteilchen (etwa 10 %) sind entweder kleiner als die Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung oder röntgenamorph. Das Ausgangsmaterial Ta_2O_5 weist zusätzliche Reflexe im Vergleich zu dem berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm auf, welche dem Hydrat von Ta_2O_5 ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zugeordnet werden. ^[368, 369] Weiterhin fällt auf, dass alle Reflexe verbreitert sind und nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung 4.8) lässt sich anhand des (111)-Reflexes die Größe der kohärent streuenden Domänen für alle Proben auf 45-49 nm abschätzen ($K_{\text{Scherrer}}=0,89$ ^[348, 370], Abbildungen A.59-A.61). Der Unterschied zwischen dem Ausgangsmaterial Ta_2O_5 (48 nm) und den modifizierten Proben ist nur sehr gering und es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Synthesebedingungen und die Behandlung im Ultraschallbad nicht auf die Partikelgröße auswirken.

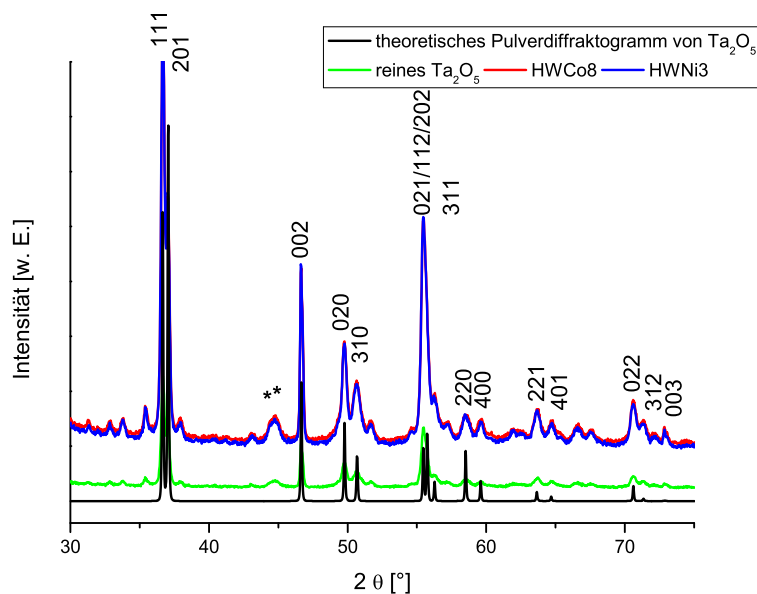


Abbildung 4.76. Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem Ta₂O₅ und NiO_x- und CoO_x-modifiziertem Ta₂O₅ mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Ta₂O₅ [371] (mit * gekennzeichnete Reflexe stammen vom Probenträger).

Stickstoffphysorption

Die Stickstoffphysorptionsisothermen der NiO_x- und CoO_x-modifizierten Ta₂O₅-Partikel (Abbildungen 4.77 und 4.78) zeigen den typischen Verlauf einer nicht porösen Oberfläche (Typ II nach IUPAC, vgl. Kapitel 1.5), was die geringe Menge an aufgenommenem Stickstoff ebenfalls belegt. Die Adsorptionsunterschiede der einzelnen Proben sind minimal und liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Die spezifischen Oberflächen (Abbildungen A.62-A.70) sind in Tabelle 4.24 dargestellt. Alle Proben haben sehr geringe spezifische Oberflächen, welche mit relativ großen Fehlern behaftet sind. Daher sind die Werte nur als grobe Tendenzen anzusehen.

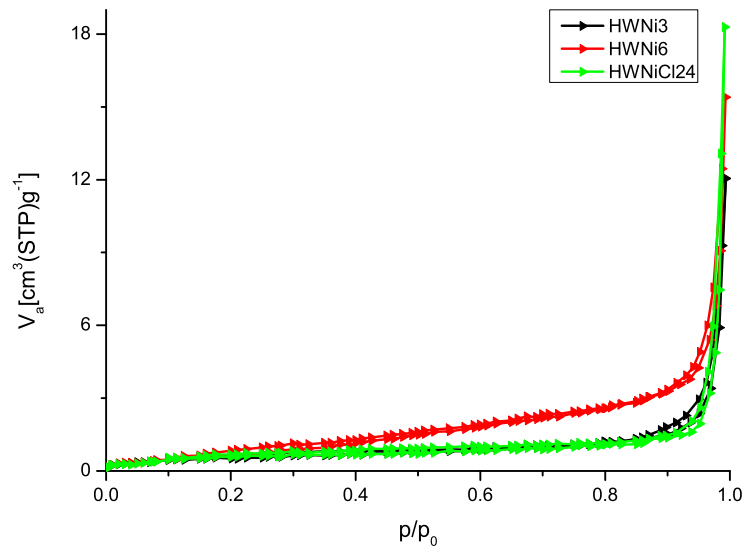
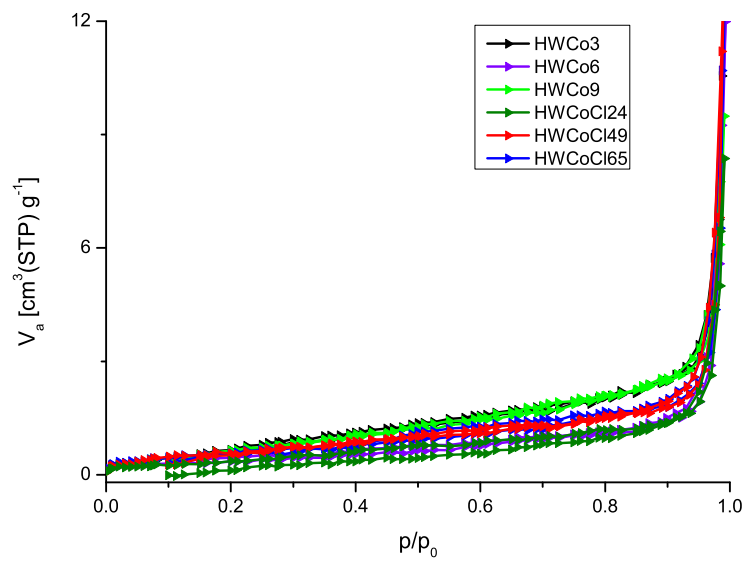
Abbildung 4.77. Stickstoffphysisorptionsisothermen der NiO_x/Ta₂O₅-Partikel.Abbildung 4.78. Stickstoffphysisorptionsisothermen der CoO_x/Ta₂O₅-Partikel.

Tabelle 4.24. Spezifischen Oberflächen nach der BET-Auswertung für die modifizierten Tantaloxid-Partikel.

Substanz	spezifische Oberfläche [$\frac{m^2}{g}$]
HWCo3	3 (± 2)
HWCo6	3 (± 2)
HWCo8	1 ($\pm 0,6$)
HWCoCl24	2 (± 1)
HWCoCl49	2 (± 1)
HWCoCl65	2 (± 1)
HWNi3	2 ($\pm 0,7$)
HWNi6	3 (± 2)
HWNiCl24	2 ($\pm 0,3$)

Photokatalytische Wasserstoffentwicklung

Die Materialien wurden in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung analog zu *Guo et al.* ^[16] getestet. Dazu wurden die Katalysatoren (hier: modifizierte Ta₂O₅-Partikel) unter Stickstoffatmosphäre in entgastes, leicht alkalisches Wasser (pH = 11) gegeben und in einem Kolben im Wasserbad mit einer Xenon-Lichtbogen-Lampe (300 W) ohne Filter bestrahlt. Das entwickelte Gasvolumen wird mittels eines angeschlossenen Gasmesssystems ermittelt.

Die in den Abbildungen 4.79 und 4.80 dargestellten Ergebnisse belegen, dass es bei allen Proben zu einer Gasentwicklung kommt. Nach Abzug des Lösungsmittelanteils (alkalisches Wasser) wird ein geringeres Gasvolumen ermittelt (gestrichelte Linien in den Abbildungen 4.79 und 4.80). Die cobalthaltigen Tantaloxid-Partikel weisen eine größere Gasentwicklung auf als die nickelhaltigen Proben. Nur bei den Proben HWCo3, HWCo6 und HWNiCl24 konnte Wasserstoff nachgewiesen werden (Tabelle 4.25). Bei den restlichen Proben konnten nur Sauerstoff und Stickstoff im Gasgemisch nachgewiesen werden.

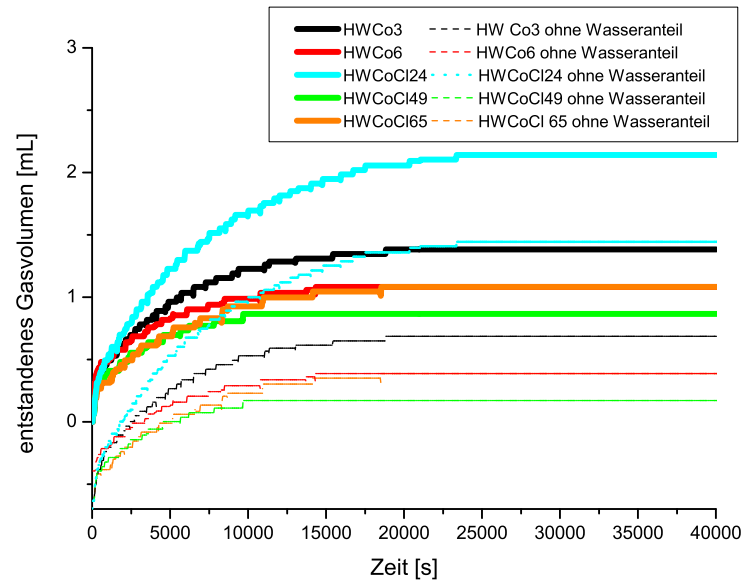


Abbildung 4.79. zeitabhängige Gasentwicklung der cobalthaltigen Tantaloxid-Partikel.

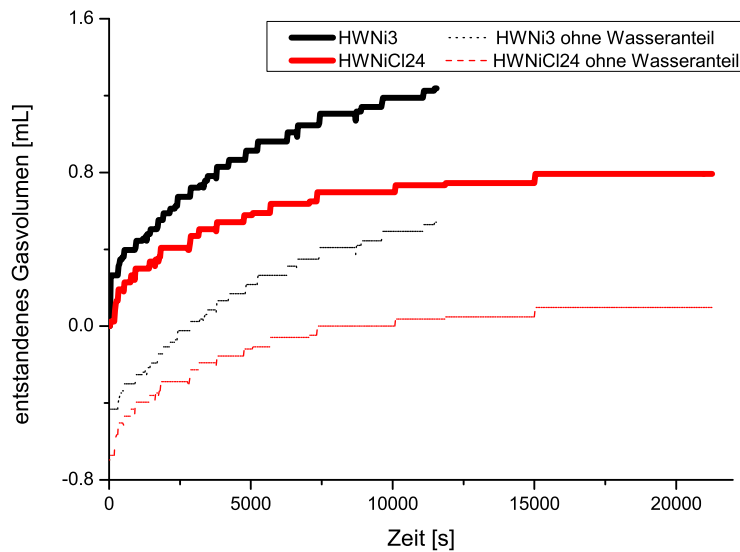


Abbildung 4.80. zeitabhängige Gasentwicklung der nickelhaltigen Tantaloxid-Partikel.

Tabelle 4.25. photokatalytische Wasserstoffentwicklung der modifizierten Tantaloxid-Partikel.

Substanz	H ₂ -Anteil im Gasgemisch [%]	entstandener Wasserstoff [μmol]	Entwicklungsrate [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{gh}}$]
HWCo3	5,3	1,44	5,3
HWCo6	1,1	0,17	0,9
HWNiCl24	0,9	0,2	0,09

Die Wasserstoffgehalte und Entwicklungsraten sind sehr gering im Vergleich zu in der Literatur veröffentlichten Werten. ^[16, 117, 118] (vgl. Abschnitt 1.4.1, zwischen 1400- 2600 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{gh}}$ ^[16, 118]). Diese Ergebnisse sind nicht weiter erstaunlich, da es sich bei den verwendeten Partikeln um ein dichtes Material handelt und in der Literatur unter anderem nanostrukturierte und poröse Materialien diskutiert werden. ^[16, 118] Außerdem fällt auf, dass die Gasentwicklung nach etwa 3 Stunden (10000 s) in ein Plateau läuft, was auf den Verlust einer Komponente des Katalysatorsystems hinweist. Tatsächlich konnte nach der Katalyse in der Lösung Ni²⁺ mit Dimethylglyoxim (Abbildung A.71) unter Bildung eines roten Komplexes nachgewiesen werden. ^[372] Der Nachweis von Co^{2+/3+}-Kationen in der Lösung nach der katalytischen Reaktion war negativ, da die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumthiocyanat oder auch Dimethylglyoxim zu gering ist oder keine Co^{2+/3+}-Kationen in der Lösung waren. ^[373, 374]

Diese Partikel wurden mit einer porösen Silica-Matrix verknüpft, um eine höhere Stabilität und größere spezifische Oberfläche zu erhalten.

Synthese der porösen Silica-Matrix mit eingebetteten nickel-bzw. cobalthaltigen Tantaloxid-Partikeln

Zwei unterschiedliche Synthesewege wurden zur der Verknüpfung der NiO_x- bzw. CoO_x-Ta₂O₅-Partikel mit einer porösen Silicamatrix verfolgt: post-synthetische, mechanische Behandlung durch Verreibung der Edukte; Co-Kondensationsreaktion der modifizierten Ta₂O₅-Partikel mit einer Silicaquelle.

Bei der Co-Kondensation muss im stark basischen oder stark sauren Milieu gearbeitet werden, damit ein geordnetes poröses Silicanezwerk erhalten werden kann. Bei diesem Verfahren besteht das größte Problem in der Stabilität der Teilchen selbst. Die sauren Reaktionsbedingungen und die leicht erhöhten Reaktionstem-

peraturen (~ 100 °C) führen dazu, dass sich $\text{NiO}_x/\text{CoO}_x$ auf den Ta_2O_5 -Teilchen auflösen. [375, 376] Stark basische Reaktionsbedingungen führen zur Bildung von wasserlöslichen Tantalaten. [377, 378] Um die synthetische Herausforderung zu meistern, wurde zunächst die Co-Kondensation ausschließlich mit der Silicaquelle TEOS und Ta_2O_5 durchgeführt.

Synthese der post-synthetischen Verknüpfung (Produkt: HWSiCo8)

0,95 g Soxleth-extrahiertes SBA-15 (Porengröße: 6 nm) wurden zusammen mit 0,11 g HWSiCo8 verrieben und anschließend bei 600 °C für 6 Stunden getempert.

Co-Kondensation mit Ta_2O_5 (Produkt: HWSiTa)

2,00 g Pluronic P123 wurden in 60 mL dest. H_2O und 6 mL konz. HCl (37 %) über Nacht bei 35 °C gelöst. Anschließend wurden 0,08 g (0,19 mmol) Ta_2O_5 und 4,3 mL (19,40 mmol) TEOS zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 22 Stunden bei 35 °C gerührt und anschließend in eine Teflonflasche überführt und für weitere 24 Stunden bei 80 °C getempert. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Der farblose Feststoff wurde anschließend für weitere 6 Stunden bei 600 °C calciniert.

Imprägnieren von HWSiTa

Synthese zur Beschichtung mit CoO

0,56 g HWSiTa wurden zu einer Lösung aus 0,08 g (0,28 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 20 mL dest. Wasser gegeben. Das Gemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde die Lösung über einem Wasserbad eingedampft. Der erhaltene Festkörper wurde für 6 Std. bei 400°C getempert. (Produkt: HWSiTaCo80)

Synthese zur Beschichtung mit NiO

Es wurden 0,08 g (0,28 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL dest. Wasser gelöst. Der Lösung wurden 0,57 g HWSiTa zugefügt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Wasserbad verdampft und der Feststoff für 6 Stunden bei 400 °C getempert. (Produkt: HWSiTaNi80)

IR-Spektroskopie

Die Absorptionen sind generell stark verbreitert, was an der amorphen Natur des Trägermaterials SBA-15 und an der Überlagerung der einzelnen Schwingungsbanden durch beispielsweise Ta-O-Schwingungen liegt. Die Zuordnung der Absorptionen ist in Tabelle 4.26 zusammengefasst. Die IR-Spektren der $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-NiO}_x/\text{CoO}_x$ -Komposite (HWSiCo: blau, HWSiTaCo80: rot und HWSiTaNi80: grün) sind in Abbildung 4.81 vergleichend mit dem IR-Spektrum von SBA-15 (schwarz) dargestellt. Alle IR-Spektren weisen die typischen asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Si-O-Si-Einheiten bei 1060 und 795 cm^{-1} auf. [162, 163, 166–169, 171–173] Da keine Verschiebung der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung im Vergleich zu SBA-15 (1500 - 300 cm^{-1} , Abbildung 4.81) gefunden wird, kann davon ausgegangen werden, keine kovalente Anbindung von Ta_2O_5 , NiO_x oder CoO_x an SBA-15 stattgefunden hat. Das Signal bei 955 cm^{-1} kann einer Si-OH-Streckschwingung zugeordnet werden [162, 164, 170] und zeigt, dass das Material weiterhin polare Silanolgruppen an der Oberfläche aufweist. Die Silanolgruppen werden gebildet, da die Hydrolyse der TEOS-Moleküle im sauren Reaktionsmedium schneller verläuft als die Kondensation. [156] Weiterhin wird die Protonierung der Siloxygruppen durch das saure Reaktionsmilieu begünstigt. Bei 3384 und 1636 cm^{-1} sind die Schwingungen adsorbierter Wassermoleküle in allen IR-Spektren zu beobachten. Die Absorption bei 554 cm^{-1} kann einer C-C-Deformationsschwingung zugeordnet werden und weist auf geringe Templatreste hin. Die Deformationsschwingung der Silicaeinheiten bei 433 cm^{-1} ist bei allen tantalhaltigen Proben verschoben und verbreitert. Durch die Überlagerung der Absorptionsbanden des Ta_2O_5 und des SBA-15 in diesem Bereich tritt eine starke Verbreiterung der Banden auf. Bei der Probe HWSiCo8 wird im IR-Spektrum ein Signal bei 378 cm^{-1} beobachtet, welches in keinem der anderen Spektren vorhanden ist und einer Co-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. [174] Diese Absorptionsbande ist der Beweis, dass in dem Komposit eine Cobaltoxid-Spezies vorliegt. Das IR-Spektrum der Probe HWSiTaCo80 (rot) weist unterschiedliche Co-O-Valenzschwingungen bei 657 und 562 cm^{-1} auf und bestätigen das Vorhandensein einer CoO_x -Spezies im Material HWTaCo80.

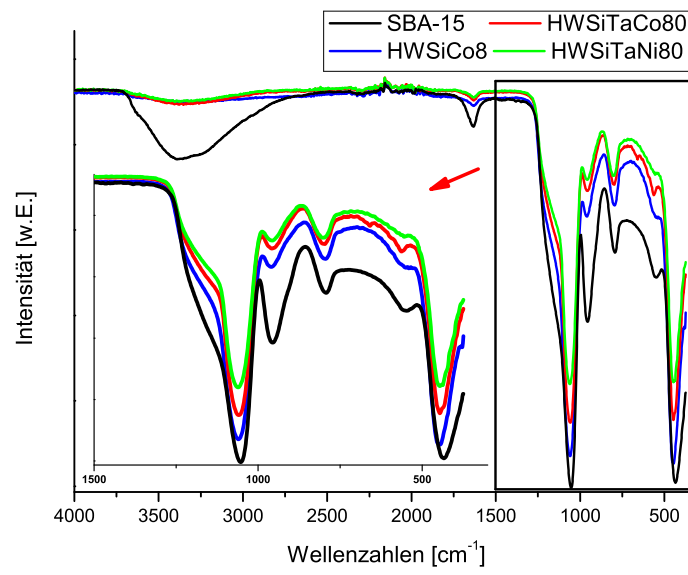


Abbildung 4.81. IR-Spektren der Silica getragerten NiO_x/CoO_x-imprägnierten Ta₂O₅-Partikel.

Tabelle 4.26. Zuordnung der in den IR-Spektren beobachteten Banden.

Substanz	Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
HWSiCo8	3384	$\nu(\text{O-H})$ [162–164]
	1636	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163, 165]
	1060	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
	955	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 164, 170]
	795	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171–173]
	554	$\delta(\text{C-C})$ [174]
	449	$\nu(\text{Ta-O})$ [347, 354]
	433	$\delta_{\text{rocking}}(\text{Si-O})$ [166–168, 172, 173]
HWSiTaCo80	378	$\nu(\text{Co-O})$ [174]
	3384	$\nu(\text{O-H})$ [162–164]
	1636	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163, 165]
	1060	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
	955	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 164, 170]
	795	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171–173]
	657	$\nu(\text{Co-O})$ [355–357]
	562	$\nu(\text{Co-O})$ [355–357]
	449	$\nu(\text{Ta-O})$ [347, 354]
	433	$\delta_{\text{rocking}}(\text{Si-O})$ [166–168, 172, 173]
HWSiTaNi80	3384	$\nu(\text{O-H})$ [162–164]
	1636	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163, 165]
	1060	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
	955	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 164, 170]
	795	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171–173]
	554	$\delta(\text{C-C})$ [174]
	449	$\nu(\text{Ta-O})$ [347, 354]
	433	$\delta_{\text{rocking}}(\text{Si-O})$ [166–168, 172, 173]

Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abbildung 4.82 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der tantalhaltigen, silicageträgerten Proben HWSiCo8, HWSiTaCo80 und HWSiTaNi80 vergleichend dem verwendeten SBA-15-Material gegenüber gestellt. Bei allen Proben sind drei Reflexe im Kleinwinkelbereich zu beobachten, welche als (10)-, (11)- und (20)-Reflex

einer hexagonalen Struktur angesehen werden können. Die Lage des (10)-Reflexes zeigt an, dass bei allen Materialien eine geordnete 2D hexagonale Porenstruktur in der Größenordnung von Mesoporen vorliegt. Der (10)-Reflex von HWSiCo8 (blau in Abbildung 4.82) und HWSiTaCo80 (rot) ist zu kleineren 2θ -Werten im Vergleich zu SBA-15 (schwarz) und der Probe HWSiTaNi80 (grün) verschoben und deutet darauf hin, dass die Proben HWSiCo8 und HWSiTaCo80 größere Poren aufweisen. Die Abschätzung der Porengrößen für SBA-15 ergibt 5,2 nm, für HWSiCo8 5,5 nm, für HWSiTaCo8 5,4 nm und für HWSiTaNi80 5,2 nm. Im Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung A.72) treten Reflexe auf, die die Anwesenheit von Ta_2O_5 -Partikeln im Netzwerk bestätigen.

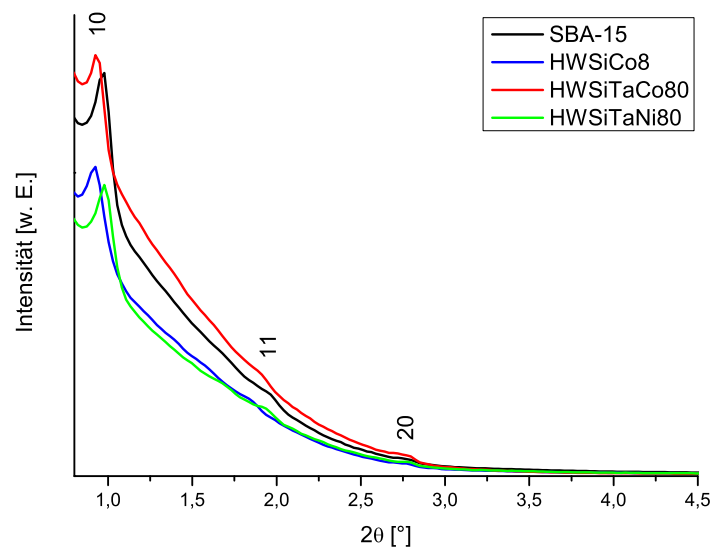


Abbildung 4.82. Röntgenpulverdiffraktogramme aller porösen, tantalhaltigen Silicaproben im Vergleich mit SBA-15.

Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen aller tantalhaltigen Silicaproben (Abbildung 4.83) können auf Grund der ausgeprägten Hysterese bei höheren Partialdrücken nach der IUPAC als Typ IV-Isotherme bezeichnet werden und weisen somit auf mesoporöse Substanzen hin (vgl. Kapitel 1.5). Im Bereich kleinerer Partialdrücke fällt ein steiler Anstieg der Isotherme auf, welcher charakteristisch für mikroporöse Substanzen ist, d.h. neben Mesoporen liegen Mikroporen vor. Die adsorbierte Menge an Stickstoff variiert bei den verschiedenen Proben geringfügig. Die Probe HWSiCo8 (blau in Ab-

bildung 4.83) adsorbiert mehr Stickstoff SBA-15 (schwarz). Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass durch das Verreiben von SBA-15 mit den $\text{NiO}_x/\text{CoO}_x\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -Partikeln eine größere Rauigkeit der Oberfläche erzeugt wird und an diesen Stellen nun zusätzliche Gasmoleküle adsorbiert werden können. Alle anderen Proben weisen ein vergleichbares Verhalten auf. Die BET-Auswertungen der Isothermen ergibt, dass alle Materialien spezifische Oberflächen zwischen 656 und $464 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ aufweisen (Tabelle 4.27). Die größte spezifische Oberfläche mit $656 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ weist die mit SBA-15 verriebene Probe HWSiCo8 (blaue Isotherme) auf. Die spezifische Oberfläche von HWSiTaCo80 (rot in Abbildung 4.83) ist ca. $100 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ geringer als die der analog hergestellten Probe HWSiTaNi80. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei der Synthese des CoO_x -imprägnierten Materials 10 mg des Trägermaterials weniger eingesetzt wurden als bei der Synthese des NiO_x -imprägnierten Materials, d.h. es wurde etwas mehr Cobaltsalz für weniger Trägermaterial eingesetzt. Die Auswertung der Isothermen nach der BJH-Methode ergibt für fast alle Proben eine Porengröße von $4,8 \text{ nm}$, und nur HWSiCo80 weist eine um einen Nanometer größere Porengröße auf. Die größere Pore kann durch Fehlstellen im Material zustande kommen, welche durch das Verreiben hervorgerufen wurden. Die Ergebnisse der Porengrößen aus den Stickstoffphysisorptionsmessungen stimmen gut mit den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie überein.

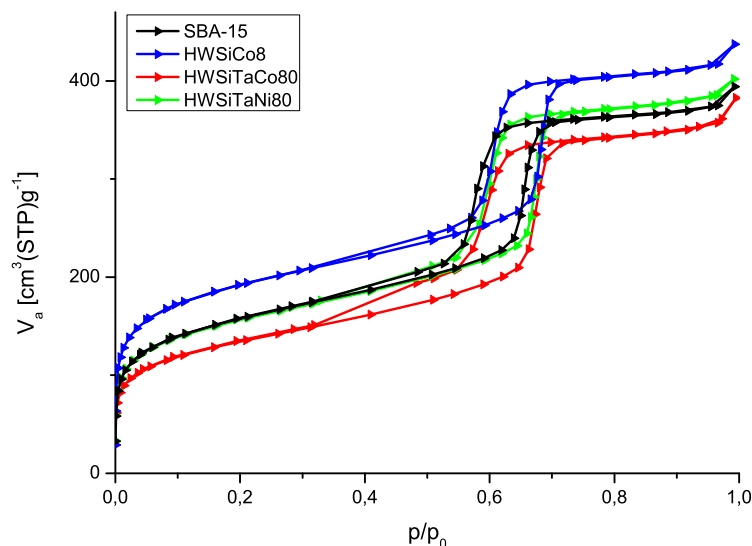


Abbildung 4.83. Stickstoffphysisorptionsisothermen der porösen, tantalhaltigen Silicaproben.

Tabelle 4.27. Spezifische Oberflächen nach der BET-Auswertung und Porengrößen nach der BJH-Auswertung für die geträgerten, modifizierten Tantaloxid-Partikel.

Substanz	spezifische Oberfläche [$\frac{m^2}{g}$]	Porengröße [nm]
SBA-15	535 (± 73)	4,8
HWSiCo8	656 (± 112)	5,4
HWSiTaCo80	464 (± 85)	4,8
HWSiTaNi80	538 (± 73)	4,8

Photokatalytische Wasserstoffentwicklung

In Abbildung 4.84 ist die zeitabhängige Gasentwicklung der porösen, tantalhaltigen Proben im Vergleich mit der SBA-15-Probe dargestellt. Für jede Probe sind zwei unterschiedliche Graphen dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt das tatsächlich gemessene Gasvolumen der jeweiligen Messung dar und die gestrichelte Linie repräsentiert das entwickelte Gasvolumen nach Abzug des Werts der Blindmessung (Messung des alkalischen Wassers ohne Katalysator). Alle Reaktionen laufen nach einer Zeit zwischen 2,8 und 6,9 Stunden in die Sättigung, was ein Indiz auf den Verlust einer Komponente in dem System ist. Für HWSiTaNi80 (grün) konnte kein aussagekräftiges Ergebnis erhalten werden, da experimentelle Probleme auftraten. Auch bei der SBA-15 Referenz zeigt sich, dass die Messung bereits nach kurzer Zeit abgebrochen wurde, was ebenfalls experimentell bedingt war. Der Anstieg und der Verlauf der Gasentwicklungskurven der Proben SBA-15 (schwarz) und HWSiCo8 (blau) sind in den ersten zwei Stunden vergleichbar. Bei dem Vergleich dieser beiden Materialien zeigt sich weiterhin, dass die entwickelte Gasmenge der Ta_2O_5/CoO_x -haltigen Probe geringer ist als die des reinen Silicamaterials SBA-15 und daher das Verreiben von SBA-15 mit einer katalytisch aktiven Spezies keinen positiven Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat. Probe HWSiTaCo80 (rot) ist am aktivsten und nach etwa 6 Stunden wird ein Plateau erreicht, was auch bei den CoO_x/Ta_2O_5 -Partikeln beobachtet wird (vgl. Abbildung 4.79). Dies legt den Schluss nahe, dass der poröse Silicaträger keine positiven Eigenschaften auf die photokatalytische Stabilität der Materialien ausübt.

Für die Proben HWSiCo8, HWSiTaNi80 und SBA-15 konnte kein Wasserstoff im Gasgemisch sondern nur Stickstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden, was auf Restgas zurückgeführt werden kann. Das GC-Ergebnis für HWSiTaCo80 ergibt einen Wasserstoffanteil von 1,5 % am Gesamtgasvolumen, was $0,876 \mu\text{mol}$ Wasserstoff entspricht.

Das bedeutet, dass eine geringfügige Steigerung der photokatalytischen Aktivität erreicht wird (vgl. Tabelle 4.28). Allerdings sind die Ergebnisse nicht in dem Bereich der literaturbekannten Daten. [16, 106, 117, 118]

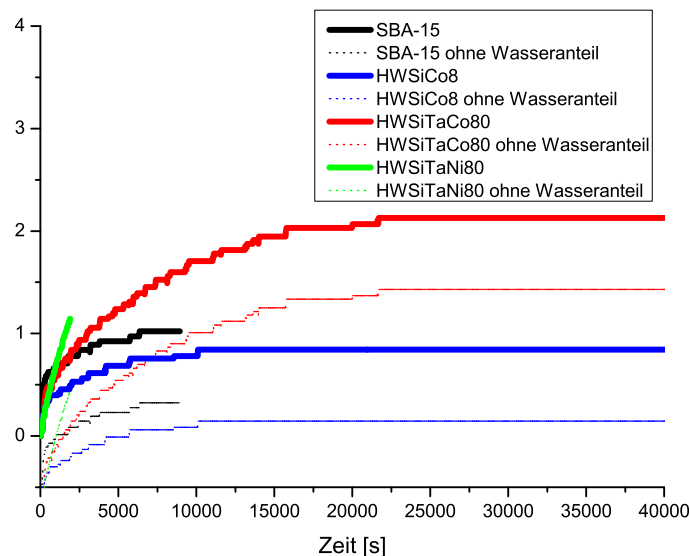


Abbildung 4.84. zeitabhängige Gasentwicklung der porösen Netzwerke.

Tabelle 4.28. Zeitabhängige Wasserstoffentwicklung für die porösen Tantaloxid modifizierten Silicanetzwerke.

Substanz	Anteil im Gasgemisch [%]	entstandener Wasserstoff [μmol]	Entwicklungsrate [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{gh}}$]
HWSiTCo80	1,5	0,876	2,92

4.6.5 post-synthetische Funktionalisierung mit Titanetraisoxyd (TTIP)

Die Ergebnisse der Co-Kondensationsreaktionen mit TTIP (vgl. Kapitel 4.6.1) belegten, dass der Titangehalt im Silicanetzwerk unter Erhaltung der geordneten Porenstruktur nur sehr gering ist und somit für die weiteren Anwendungen in den meisten Fällen zu niedrig ist. Daher wurde die Metallspezies post-synthetisch (grafting, vgl. Kapitel 1.2.1) in die porösen Materialien eingebracht bzw. auf die innere und äußere Oberfläche aufgebracht. Als Trägermaterialien wurde der benzylverbrückte

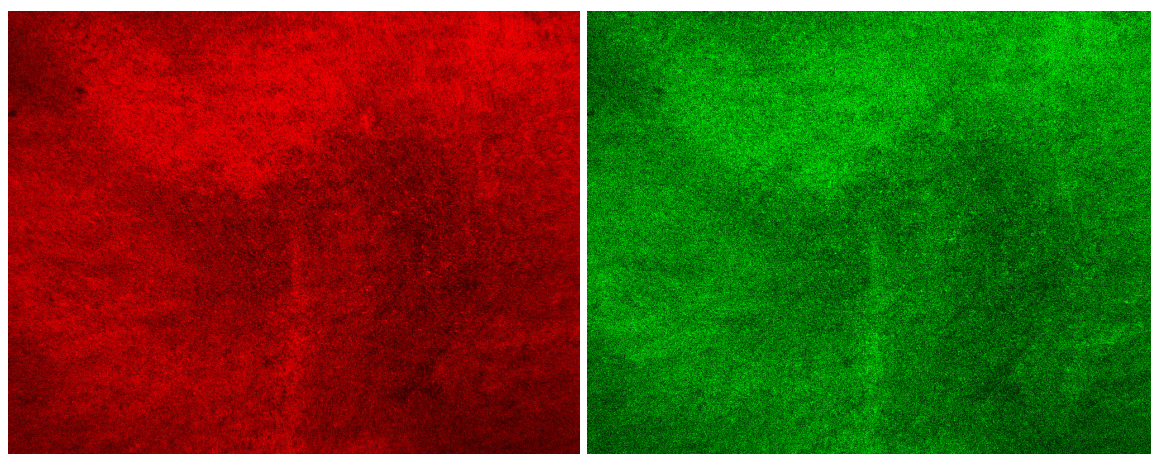
PMO, der im alkalischen Reaktionsmedium mit OTAC als Templat hergestellt wurde (PMO(OTAC)), verwendet.

Synthese mit Titanetraaisopropoxid (TTIP)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 0,13 g PMO(OTAC) für 30 Minuten in 10 mL trockenem Toluol dispergiert. Anschließend wurden 0,5 mL (1,69 mmol) TTIP zugegeben und die Dispersion für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der farblose Feststoff abgenutscht, mit trockenem Toluol und Ethanol gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

EDX-Analyse

Aus der EDX-Analyse von PMO-179 ergibt sich ein Verhältnis von Si zu Ti von 4 zu 1, was einem großen Titananteil entspricht. Die Homogenität der Verteilung beider Elemente im Mikrometermaßstab wurde mit EDX-Mapping-Untersuchungen bestätigt (Abbildung 4.85). Bei der Detektion der SiK-Linie und der TiK-Linie (a und b in Abbildung 4.85) werden nahezu identische Bilder erhalten.



(a) Detektion der SiK-Linie (PMO-179).

(b) Detektion der TiK-Linie (PMO-179).

Abbildung 4.85. EDX-Mapping von PMO-179.

IR-Spektroskopie

In Abbildung 4.86 sind die IR-Spektren von PMO-179 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz) dargestellt. Die Zuordnung der Absorptionen ist in Tabelle 4.29 gegeben. Das IR-Spektrum gibt keine Hinweise darauf, dass Si-O-Ti-Bindungen gebildet wurden, da keine Verschiebung der Si-O-Schwingen beobachtet werden können. Die Si-

gnale bei 3369 und 1631 cm^{-1} können auf adsorbierte Wassermoleküle hin. Diese Absorptionen sind in PMO-179 intensiver als bei PMO(OTAC), so dass wahrscheinlich ein hydrophileres/polares Material erhalten wurde. Zusätzlich ist die Bande bei 2313 cm^{-1} im IR-Spektrum von PMO-179 intensiver als die im Spektrum von PMO(OTAC). Wahrscheinlich sind nicht alle TTIP-Prekursormoleküle vollständig hydrolysiert und die Absorption wird durch die Propylketten – neben OTAC-Resten – hervorgerufen. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie belegen, dass keine kovalente Verknüpfung von TTIP mit dem Wirtsmaterial vorliegt. Es können auch keine Signale diskreter TiO_2 -Einheiten beobachtet werden.

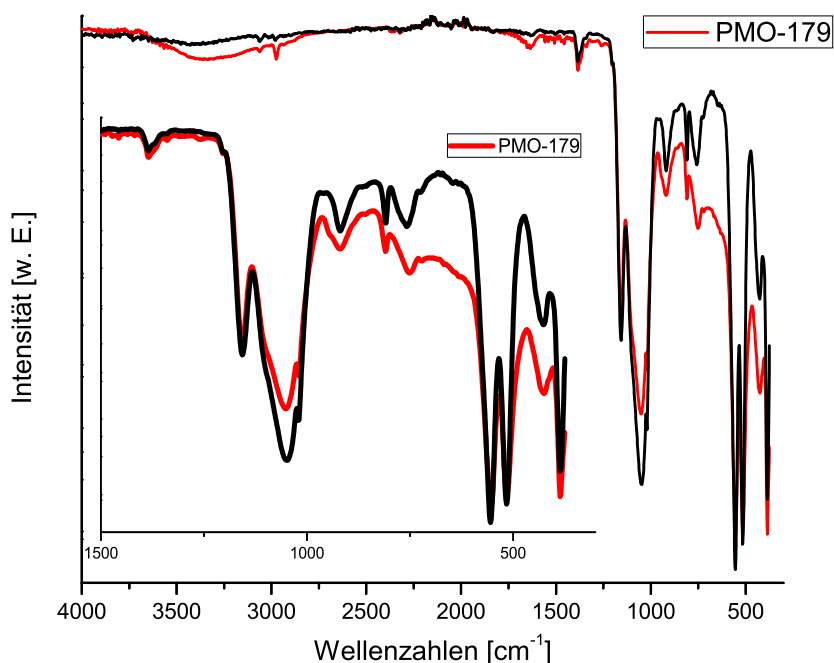


Abbildung 4.86. IR-Spektren von PMO-179 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.29. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-179 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3369	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3057	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2973	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2370	$\nu(\text{C=O})$ (aus CO_2) [213–216]
2313	$\nu(\text{C-H})$ [222]
1631	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1387	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1153	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 187–189]
1046	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1018	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
919	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
805	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
749	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
551	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
423	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
388	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum von PMO-179 (Abbildung 4.87, rot) stimmt mit dem von PMO(OTAC) überein (Tabelle 4.30). Im Bereich $<200 \text{ cm}^{-1}$ sind die Resonanzen stark verbreitert sind. Im Bereich von $200 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ist bei 193 cm^{-1} eine zusätzliche Bande im Vergleich zum PMO(OTAC) zu erkennen, welche der E_g -Schwingung der TiO_2 -Modifikation Anatas entspricht. [212, 241] Das Signal bei 84 cm^{-1} ist im PMO-179 intensiver als bei PMO(OTAC). Diese Resonanz wird in der Literatur als Bosonenpeak, der bei glasartigen Substanzen auftritt, beschrieben. [379–381] Die Intensitätszunahme lässt sich mit der Anwesenheit von TiO_2 -Nanopartikeln erklären, da bei solchen Nanopartikeln diese Ramanbande beobachtet wurde. [229] Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie zeigen, dass anorganisch-organisches Hybridmaterial mit Nanopartikeln von TiO_2 vorliegt.

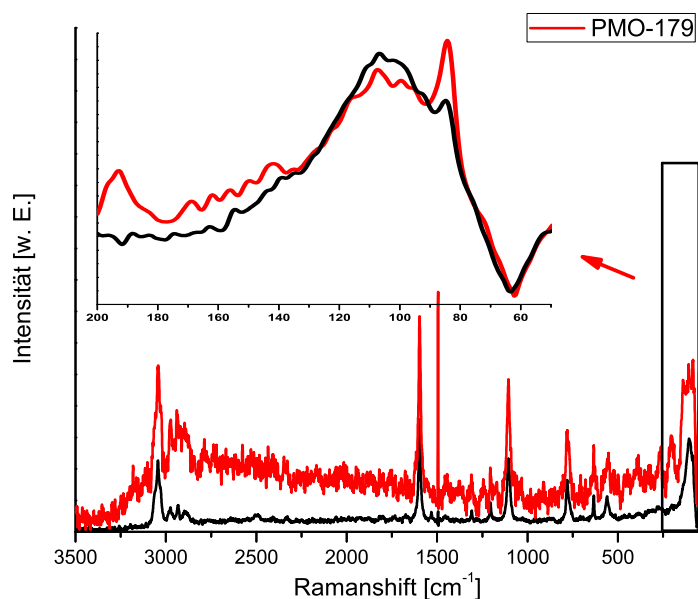


Abbildung 4.87. Raman-Spektrum von PMO-179 (rot) und zum Vergleich das von PMO(OTAC) (schwarz).

Tabelle 4.30. Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-179 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
3037	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2976	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [235]
2934	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2893	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
1598	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1308	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1205	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
1107	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
782	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
637	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
193	E_g (Anatase) [212, 239, 241]
108	E_g (α -Quarz) [233, 234, 242]
84	$\nu(\text{Si-O/Ti-O})$ [380]

Röntgenpulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 4.88) zeigt im Kleinwinkelbereich einen Reflex bei $2,0^\circ 2\theta$, welcher mit der Lage von PMO(OTAC) ($1,9^\circ 2\theta$, vgl. Abbildung 4.17) gut übereinstimmt. Aus dem d-Wert kann ein Porendurchmesser von 2,5 nm abgeschätzt werden. Obwohl die anderen beiden Reflexe ((11)- und der (20)-Reflex) fehlen, kann von einer einigermaßen geordneten Porenstruktur ausgegangen werden. Im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von PMO-179 (Abbildungen 4.88 und A.82) treten weitere Reflexe bei $11,6$, $20,6$ und $23,4^\circ 2\theta$ auf. Die Reflexe bei $11,6$ und $23,4^\circ 2\theta$ weisen auf die gute Ausordnung der Benzol-Einheiten im Material hin und werden auch im Edukt PMO(OTAC) (vgl. Abbildung 4.17) beobachtet. Der Abstand der Benzolringe zu einander beträgt ca. $7,6 \text{ \AA}$. Der Halo bei $20,6^\circ 2\theta$ tritt bei allen amorphen Silicamaterialien. ^[196-200, 251] Reflexe von kristallinem TiO_2 treten nicht auf, was daran liegen kann, dass die Beladung zu gering ist, die Teilchen röntgenamorph sind und/oder die Größe unterhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung ist.

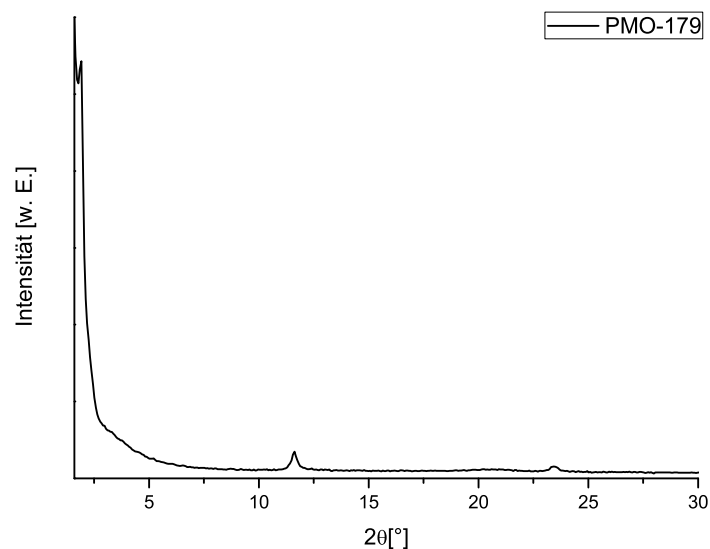


Abbildung 4.88. Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-179.

Stickstoffphysisorption

In Abbildung 4.89 ist die Stickstoffphysisorptionsisotherme von PMO-179 gezeigt. Der Verlauf der Isotherme entspricht bei geringen Partialdrücken einer Typ IV-

Isotherme für mesoporöse Substanzen (vgl. Kapitel 1.5) und ist vergleichbar mit der Isotherme von PMO(OTAC) (vgl. Abbildung 4.19). Bei großen Partialdrücken wird nur eine sehr geringe Hysterese beobachtet und ähnelt eher einer H4-Hysterese, die schlitzartige Poren im Mikroporenbereich kennzeichnet. D.h., PMO-179 ist eine poröse Substanz mit Poren zwischen dem Mikro- und Mesoporenbereich. Die spezifische Oberfläche (Abbildung A.83) beträgt $735 (\pm 365) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Der große Fehler ist darauf zurückzuführen, dass sich das Material zwischen dem meso- und mikroporösen Bereich befindet. Im Vergleich zu PMO(OTAC) ist die spezifische Oberfläche etwas geringer (PMO(OTAC): $810 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$), was mit dem Einbringen/Aufbringen der TiO_2 -Einheiten erklärt werden kann. Die Porengrößen betragen 2,2 nm (t-plot-Auswertung) bzw. 3,6 nm (DFT-Methode). Diese Diskrepanz der Werte ist in der Literatur wohl dokumentiert und lässt sich auf die Annahmen in den Methoden zurückführen. Da der Durchmesser aus der Röntgenpulverdiffraktometrie und dem t-Plot gut übereinstimmen, kann von einem Porendurchmesser von 2,2 nm ausgegangen werden. Die eingebrachten TiO_2 -Partikel müssen sehr fein verteilt sein oder nur vereinzelt an die Oberfläche kondensiert sein, da sonst die Veränderung der Porengröße messbar gewesen wäre.

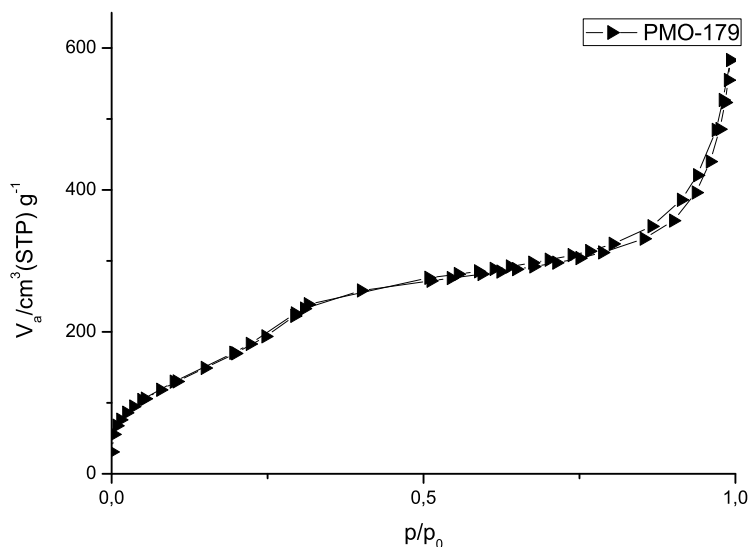


Abbildung 4.89. Stickstoffphysisorptionsisotherme von PMO-179.

Katalytische Tests

Analog zum Material SiTi1 (vgl. Kapitel 4.6.1) wurde der photokatalytische Abbau von 4-Chlorphenol untersucht (Kooperation Dr. R. Marschall, Uni Gießen). Auch bei PMO-179 konnte beobachtet werden, dass unter Katalysebedingungen eine Degradation des Materials eintritt.

4.6.6 Post-synthetische Funktionalisierung mit Europium(III)nitrat

Die post-synthetische Funktionalisierung mit einer Eu^{3+} -Quelle wurde durchgeführt, um die Veränderung der optischen Eigenschaften des Eu^{3+} -Kations^[382-384] zur Wechselwirkung mit dem π -System der Benzolringe im PMO-Material^[385] zu untersuchen. Zusätzlich sollte damit ein up-conversion-System für photokatalytische Anwendungen synthetisiert werden. Mit up-conversion wird der Prozess beschrieben, bei dem Photonen mit geringer Energie von dem Material absorbiert werden und Photonen größerer Energie emittiert werden.^[386-389] Für solche Anwendungen stehen Y_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{LaF}_3$ oder $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ zur Verfügung, welche mit Lanthanoidkationen dotiert werden können.^[386, 387, 389-391]

Synthese

Es wurden 0,23 g (0,51 mmol) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurden 0,60 g PMO(OTAC) hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde unter Rühren i. Vak. entfernt. Das erhaltene, farblose Pulver wurde an der Luft für 3,5 Stunden bei 350 °C getempert (PMO-178).

EDX-Analyse

Die EDX-Analyse von PMO-178 ergibt ein Europium zu Silicium Verhältnis von 8 zu 92%, was größer ist als in anderen Eu^{3+} -dotierten Materialien mit einem Europiumgehalt von ca. 5%.^[390, 392-394]

IR-Spektroskopie

Die Abbildung 4.90 zeigt die IR-Spektren von PMO-178 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz) im Vergleich. In Tabelle 4.31 sind alle Absorptionen zugeordnet. Da keine signifikanten Unterschiede zu dem IR-Spektrum von PMO(OTAC)s zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, dass das Gerüst bei der Synthese erhalten

bleibt. Informationen, wie Eu^{3+} in dem PMO vorliegt, können dem IR-Spektrum nicht entnommen werden. [38, 395]

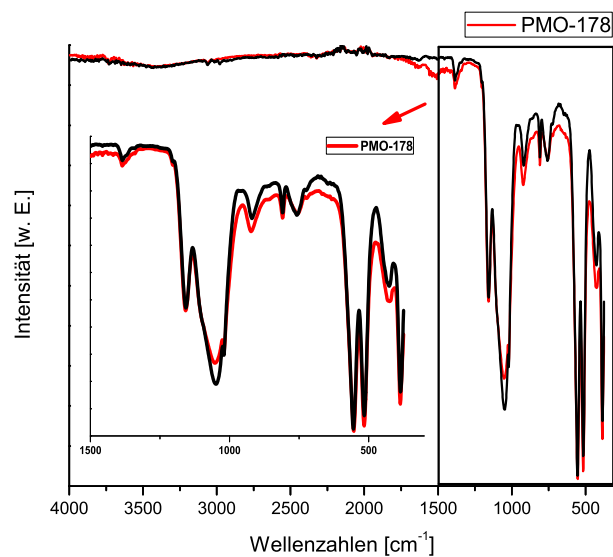


Abbildung 4.90. IR-Spektrum von PMO-178.

Tabelle 4.31. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-178 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3065	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 185]
2364	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (aus CO_2) [213–216, 396]
2321	$\nu(\text{C-H})$ [222]
1387	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1160	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
1054	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1026	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
919	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
813	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
756	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
551	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
430	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
380	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [189]

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum von PMO-178 (Abbildung 4.91) weist Absorptionsmaxima bei 273 und 280 nm auf, welche dem π -Elektronensystem der Benzolringe des Ausgangsmaterials PMO(OTAC) zu zuordnen sind. [43] Eine extrem schwache Bande bei 404 nm könnte vom ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang der f-Elektronen des Eu^{3+} -Kations stammen [392, 397–399] und bestätigt, dass sich eine geringe Menge an Eu_2O_3 im Material befindet. Allerdings konnte kein synergistischer Effekt der optischen Eigenschaften beobachtet werden und die rote Lumineszenz des Eu^{3+} -Kations konnte nicht nachgewiesen werden.

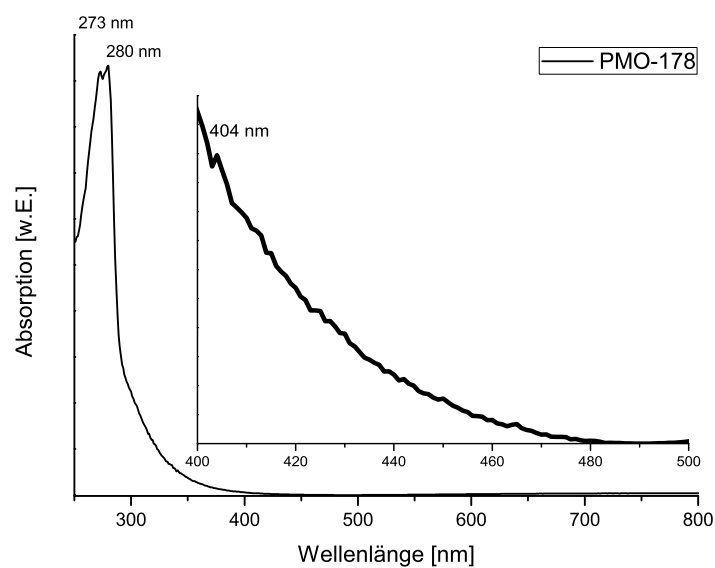


Abbildung 4.91. UV/Vis-Spektrum von PMO-178.

Röntgenpulverdiffraktometrie

In dem Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-178 sind im Kleinwinkelbereich (Abbildung A.86) keine Reflexe vorhanden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass bei der Synthese das poröse Netzwerk zerstört wurde. Der Weitwinkelbereich (Abbildung 4.92) weist zwei scharfe Reflexe bei $11,6$ und $23,4$ $^{\circ}2\theta$ und einen breiten Reflex bei $20,7$ $^{\circ}2\theta$ auf. Die beiden scharfen Reflexe werden von der periodischen Anordnung der Benzolringe in der Porenwand hervorgerufen. Der Abstand der Benzolringe beträgt wiederum $7,6$ Å, der Halo bei $20,7$ $^{\circ}2\theta$ resultiert aus dem amorphen Silicamaterial. [196, 198–200, 251]

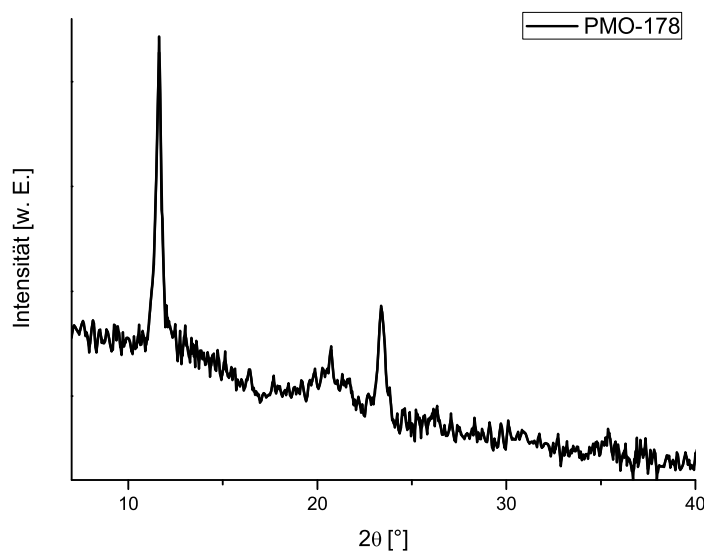


Abbildung 4.92. Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-178 im Weitwinkelbereich.

Stickstoffphysisorption

In Abbildung 4.93 ist die Stickstoffphysisorptionsisotherme von PMO-178 dargestellt. Der steile Anstieg bei geringen Partialdrücken deutet zunächst auf eine mikroporöse Substanz hin (Typ I-Isotherme nach IUPAC, vgl. Kapitel 1.5). Mit zunehmendem Partialdruck tritt eher der Typ IV auf, welcher für mesoporöse Substanzen beobachtet wird. Bei der Desorption wird keine für mesoporöse Substanzen typische Hysterese gefunden sondern eher der Verlauf einer makroporösen bzw. nicht porösen Substanz (Typ II-Isotherme). Die BET-Methode ergibt eine spezifische Oberfläche von $578 (\pm 225) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (Abbildung A.87), welche kleiner ist als die von PMO(OTAC) ($810 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$). Das kann darauf hinweisen, dass ein Teil der Oberfläche mit Europiumspezies belegt ist. Allerdings kann die Reduktion der spezifischen Oberfläche auch mit der zerstörten Porenstruktur bzw. durch Verstopfung der Poren erklärt werden. Die Porengrößenbestimmung liefert Werte von 2,1 nm (t-plot, Abbildung A.88) und 2,2 bzw. 4,4 nm (DFT, Abbildung A.89). Die beiden Porengrößen aus der DFT-Auswertung weisen darauf hin, dass es sich um ein ungeordnetes Material mit unterschiedlichen Porengrößen handelt und bestätigt die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie in Bezug auf die ungeordnete Porenstruktur.

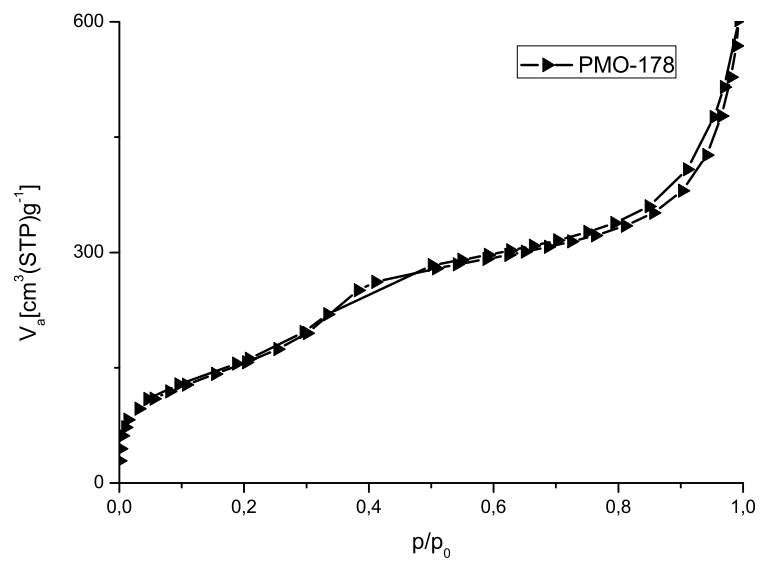


Abbildung 4.93. Stickstoffphysorptionsisothermen von PMO-178.

Die post-synthetische Modifizierung mit Eu^{3+} hat kein Material mit besonderen optischen Eigenschaften ergeben.

5 Zusammenfassender Ausblick

In dieser Dissertation konnte das große Anwendungspotential mesoporöser, anorganisch-organischer Hybridmaterialien gezeigt werden. Die Funktionalisierung mit einer photoschaltbaren Azobenzoleinheit konnte sowohl in dem porösen Silicamaterial SBA-15 und auch in dem mit benzyl-Einheiten organisch verbrückten PMO Material durchgeführt und untersucht werden (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/zaac.201300477 und *Micropor. Mesopor. Mater.* submitted). Die synthetische Weiterentwicklung zu den bisher bekannten Materialien ist die einstellbare Schaltermenge an der Oberfläche des porösen Materials. Als Schaltermenge wird hierbei der Abstand zweier photoschaltbarer Azobenzolmoleküle pro nm² bezeichnet. Die Ergebnisse weisen auf eine gute Anwendbarkeit im Bereich der Separation oder auch als drug-delivery-System hin. Die Anwendung in der Separation unterschiedlicher Farbstoffe als Modellsystem konnte in der Veröffentlichung (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**) bereits gezeigt werden. Die Tests auf die Anwendbarkeit des funktionalisierten Materials zeigten jedoch, dass die Analytik, die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Wirkstoff) und auch die Stabilität des Materials selbst zunächst optimiert werden müssen (vgl. Kapitel 4.5). Die Verbesserung der Azobenzol funktionalisierten Materialien vor allem im Bereich der chemischen und physikalischen Stabilität ist daher wünschenswert. Die Stabilität könnte durch andere organische Prekursoren oder durch reine Silicamaterialien mit unterschiedlichen Porenstrukturen (kubisch, lamellar) gesteigert werden. Die unterschiedlichen Porenstrukturen und Prekursoren könnten weiterhin einen Einfluss auf den Schaltvorgang haben. So ist zum Beispiel eine Destabilisierung des *cis*-Isomers zu erwarten, wenn die Azobenzoleinheit in einem lamellaren Netzwerk eingebettet ist. Das *trans*-Isomer müsste auf Grund der periodischen Anordnung der photoschaltbaren Einheiten weiterhin stabilisiert werden bzw. könnte eine reversible photoinduzierte Aufweitung/Delamination der Schichten der Verbindung beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

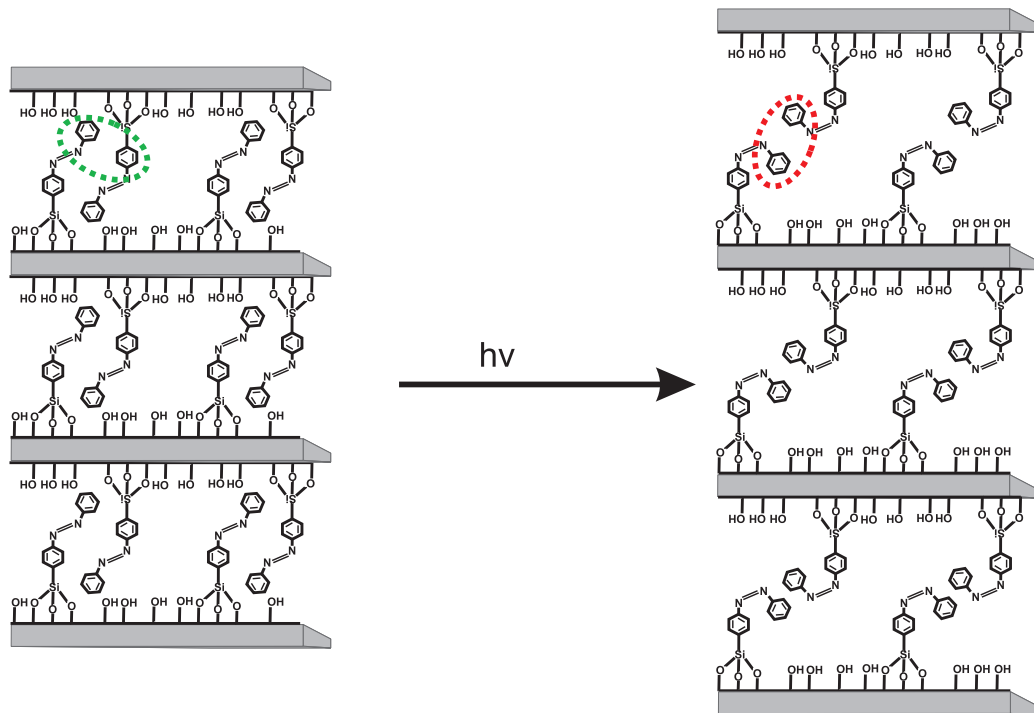


Abbildung 5.1. Aufweitung/Delamination der Schichten eines Silicamaterials mit lamellaren Poren durch den reversiblen Schaltvorgang von Azobenzoleinheiten auf der Oberfläche (Stabilisierung: grün, Destabilisierung: rot).

Es können weiterhin Verbesserungen der photoschaltbaren Einheit vorgenommen werden. Die photoschaltbare Einheit könnte beispielsweise unterschiedliche Kopfgruppen beinhalten. Die funktionelle Kopfgruppe könnte bei der Anwendung als drug-delivery-System direkt an den eingesetzten Wirkstoff angepasst werden, sodass beispielsweise attraktive ionische oder auch kovalente Wechselwirkungen zwischen einem der beiden Isomeren und dem Wirkstoff entstehen, wie es bereits in nicht schaltbaren Systemen großen Anklang findet. ^[92, 400–403] Des Weiteren wären Chelatliganden wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA) denkbar. Dieser Ligand könnte selektiv auf Grund der hohen Komplexstabilität Kationen wie Ca^{2+} , Sr^{2+} oder auch Ba^{2+} binden. Die selektive Aufnahme der Sr^{2+} -Kationen und vor allem des radioaktiven $^{90}\text{Strontium}$ -Isotops wäre ein entscheidender Fortschritt bei der Bekämpfung nuklearer Katastrophen wie beispielsweise des Unfalls in Fukushima (2011). ^[404, 405] In dem wichtigen Bereich der Wasseraufreinigung wäre es zusätzlich sinnvoll photoschaltbare Einheiten zu benutzen, die über eine schwefelhaltige Kopfgruppen verfügen. Mit dieser Funktionalität könnten thiophile Schwermetallkationen wie Cadmium-, Quecksilber- und auch Bleikationen aus Abwässern entfernt werden. In Abbildung

5.2 sind die Azobenzolschalter mit funktioneller Kopfgruppe dargestellt.

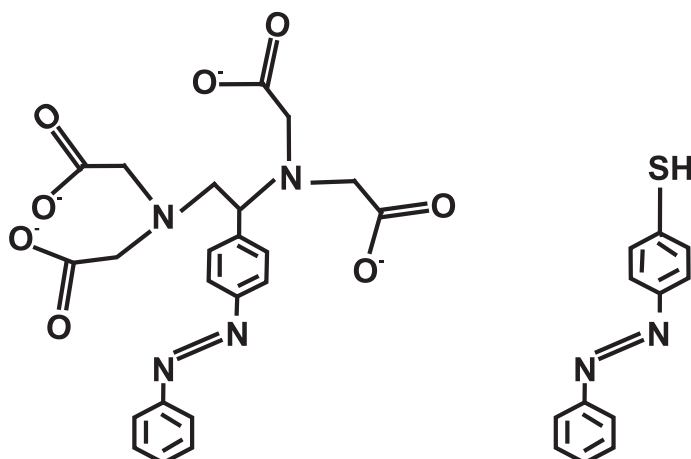


Abbildung 5.2. Azobenzolschalter mit zusätzlicher funktioneller Kopfgruppe (links: EDTA, rechts: Thiolterminierung).

Bei der Abwasseraufbereitung wird auch die Photokatalyse diskutiert und der damit verbundene Abbau organischer Substanzen (z.B. Farbstoffe) im Abwasser (vgl. Kapitel 1.4.1). ^[406–408] Die in dieser Dissertation vorgestellten Materialien zeigten leider eine geringe Stabilität bezüglich der Katalysebedingungen, daher wäre die entscheidende Weiterentwicklung, die Stabilität der Netzwerke zu verbessern. Außerdem wäre die Erhöhung des Metallgehalts auf und in dem Trägermaterial sehr wichtig, um die Effektivität der Katalyse durch viele katalytisch aktive Zentren zu steigern. Die Stabilität könnte durch Verwendung reiner Silicamaterialien erhöht werden. Der Metallsalzgehalt könnte durch Erhöhung der Konzentration der Metallsalzlösung beim post-synthetischen Imprägnieren erfolgen. Die Erhöhung des Metallgehalts durch Co-Kondensation wird sich eher schwierig gestalten, da es schnell zu einer Beeinträchtigung der geordneten Struktur des porösen Netzwerkes kommen könnte und diese würde zu unzugänglichen Bereichen im Material führen, die für die Katalyse inaktiv wären. Es wurden weiterhin Materialien hergestellt, die in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung eingesetzt werden sollten (Tantal-basierte Materialien, vgl. Kapitel 4.6.4). Bei der photokatalytischen Wasserspaltung ist es von Vorteil die beiden Teilreaktionen (Oxidation von O^{2-} und Reduktion von H^+) von einander zu separieren. ^[409–411] Bei porösen Materialien könnten die Katalysatoren für eine der beiden Teilreaktionen (Oxidation von O^{2-} oder Reduktion von H^+) auf der äußeren Oberfläche katalysiert werden und an der inneren Oberfläche könnte die andere Teilreaktion der Katalyse stattfinden. In Abbildung 5.3 ist dieses Katalysatormaterial schematisch dargestellt.

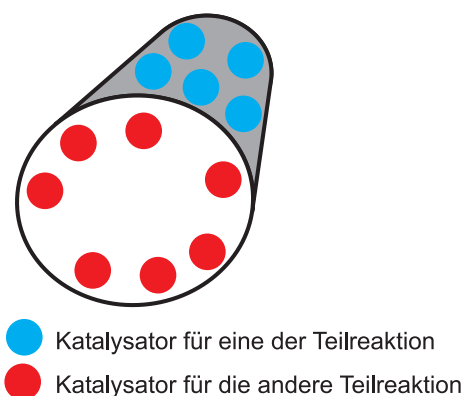


Abbildung 5.3. Schematische Darstellung des porösen Katalysatormaterials bei dem beide Teilreaktionen separat von einander ablaufen können.

In einem weiteren Bereich dieser Dissertation konnten erste Einblicke in die Bildung amorpher bzw. teilkristalliner, mesoporöser Organosilica-Materialien mittels ATR-IR-Spektroskopie gewonnen werden. Hierbei bestätigt sich, dass es möglich war mit einer hohen Zeitauflösung (30 s) das chemische Verhalten eines organischen Precursors in Bezug auf seine Hydrolyse und Kondensation zu beobachten. Die *in-situ*-IR-Verfolgung zur Bildung von PMOs könnte auf Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Metallsalzen und Silicaquelle ausgebaut werden. Weiterhin könnte der Einsatz von sogenannten Quellmitteln (Benzolderivate ^[412-414]) in Bezug auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit der BTEB-Precursormoleküle bei der Bildung des benzylverbrückten PMOs näher untersucht werden. Die grundlegenden Fragen wie beispielsweise Hydrolyse-/Kondensationsgeschwindigkeiten in Bezug auf die Co-Kondensationsreaktion könnten ebenfalls mittels dieser Technik geklärt werden, sowohl bei unterschiedlichen Precursoren also auch bei anorganischen Komponenten. Die Reaktionsbedingungen und -zeiten könnten optimiert werden, um neue funktionelle Materialien zu erhalten.

6 Literatur

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, **1985**.
- [2] F. Liebau, *Zeolites* **1985**, *3*, 191–193.
- [3] F. A. Twaiq, N. A. M. Zabidi, S. Bhatia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3230–3237.
- [4] J. Ruiz-Martínez, I. L. Buurmans, W. V. Knowles, D. van der Beek, J. A. Bergwerff, E. T. Vogt, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A- Gen.* **2012**, *419–420*, 84–94.
- [5] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 46–66.
- [6] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Frameworks*, 6. Aufl., Elsevier, **2007**.
- [7] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5963–5972.
- [8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [9] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [10] X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7458–7464.
- [11] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [12] P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2033–2036.
- [13] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368.
- [14] 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.

- [15] F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184–3195.
- [16] L. Guo, H. Hagiwara, S. Ida, T. Daio, T. Ishihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11080–11086.
- [17] K. Flodström, H. Wennerström, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, M. Lindén, V. Alfredsson, *Langmuir* **2004**, *20*, 10311–10316.
- [18] J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5564–5566.
- [19] M. Tiemann, V. Goletto, R. Blum, F. Babonneau, H. Amenitsch, M. Linden, *Langmuir* **2002**, *18*, 10053–10057.
- [20] S. Ruthstein, V. Frydman, K. S., M. Landau, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1739–1748.
- [21] K. Flodström, H. Wennerström, V. Alfredsson, *Langmuir* **2004**, *20*, 680–688.
- [22] H. Saito, Y. Nishio, M. Kobayashi, Y. Sugahara, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, *57*, 51–56.
- [23] V. Alfredsson, H. Wennerström, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1891–1900.
- [24] B. Diaz-Benito, F. Velasco, F. Martinez, N. Encinas, *Colloid Surface A* **2010**, *369*, 53–56.
- [25] I. Izquierdo-Barba, M. Colilla, M. Manzano, M. Vallet-Regí, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, *132*, 442–452.
- [26] Y. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2291–2294.
- [27] J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 595–603.
- [28] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [29] Z.-D. Huang, W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, G. Alonso, C. Ornelas, *Catal. Lett.* **2009**, *127*, 132–142.
- [30] V. R. Elías, E. V. Sabre, E. L. Winkler, L. Andrini, F. G. Requejo, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer, *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 229–234.
- [31] 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.
- [32] X. Guo, X. Wang, H. Zhang, L. Fu, H. Guo, J. Yu, L. Carlos, K. Yang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *116*, 28–35.

-
- [33] A. Corma, D. Das, H. Garcia, A. Leyva, *J. Catal.* **2005**, *229*, 322–331.
- [34] W.-J. Zhou, B. Albela, M. Ou, P. Perriat, M.-Y. He, L. Bonneviot, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7308–7321.
- [35] D. Jiang, Q. Yang, H. Wang, G. Zhu, J. Yang, C. Li, *J. Catal.* **2006**, *239*, 65–73.
- [36] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1773–1776.
- [37] W. Guo, X. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *85*, 32–38.
- [38] A. Singh, N. Torita, S. Shylesh, N. Iwasa, M. Arai, English, *Catal. Lett.* **2009**, *132*, 492–499.
- [39] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. W. C. Man, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1217–1224.
- [40] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700–6710.
- [41] H. W. Oviatt, K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 943–950.
- [42] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 100–106.
- [43] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304–307.
- [44] G. Kalantzopoulos, A. Enotiadis, E. Maccallini, M. Antoniou, K. Dimos, A. Policicchio, E. Klontzas, E. Tylianakis, V. Binas, P. Trikalitis, R. Agostino, D. Gournis, G. Froudakis, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2014**, *39*, 2104–2114.
- [45] T. Okada, K.-i. Yamanaka, Y. Hirose, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7961–7967.
- [46] Y. Liang, M. Hanzlik, R. Anwander, *Chem. Commun.* **2005**, 525–527.
- [47] Y. Liang, M. Hanzlik, R. Anwander, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1238–1253.
- [48] S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9118–9123.
- [49] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857–3863.
- [50] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.
- [51] J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 804–808.

- [52] Y. Goto, S. Inagaki, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, *89*, 103–108.
- [53] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176–15177.
- [54] G. Tsempin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3202–3206.
- [55] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539–2540.
- [56] A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12194–12195.
- [57] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674–6678.
- [58] W. J. Hunk, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2004**, 2426–2427.
- [59] M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Froba, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2587–2592.
- [60] J. S. Baskin, L. Bañares, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11920–11933.
- [61] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4273–4277.
- [62] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1740.
- [63] T. Hirakura, Y. Nomura, Y. Aoyama, K. Akiyoshi, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1804–1809.
- [64] A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1025–1028.
- [65] P. Gumbley, S. W. Thomas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8754–8761.
- [66] M. Braiman, R. Mathies, *Biochemistry* **1980**, *19*, 5421–5428.
- [67] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [68] D. J. W. Bullock, C. W. N. Cumper, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5316–5323.
- [69] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [70] L. Seidner, G. Stock, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 665–671.
- [71] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4739–4743.
- [72] H. Rau, E. Lueddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616–1620.

-
- [73] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8123–8129.
- [74] J. Bahrenburg, F. Renth, F. Temps, F. Plamper, W. Richtering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11549–11554.
- [75] J. Bahrenburg, C. M. Sievers, J. B. Schönborn, B. Hartke, F. Renth, F. Temps, C. Näther, F. D. Sönnichsen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 511–518.
- [76] C.-W. Jiang, R.-H. Xie, F.-L. Li, R. E. Allen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 244–249.
- [77] Y.-W. Hao, H.-Y. Wang, Y.-J. Huang, B.-R. Gao, Q.-D. Chen, L.-B. Li, H.-B. Sun, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5244–5249.
- [78] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, L. C. Abbott, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9161–9166.
- [79] E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621–627.
- [80] M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 829–833.
- [81] Y. Zhou, M. M. Wan, L. Gao, N. Lin, W. G. Lin, J. H. Zhu, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 1738–1748.
- [82] T. Pisklak, M. Macías, D. Coutinho, R. Huang, K. Balkus, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 269–278.
- [83] J. Wan, K. Qian, J. Zhang, F. Liu, Y. Wang, P. Yang, B. Liu, C. Yu, *Langmuir* **2010**, *26*, 7444–7450.
- [84] M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577–4593.
- [85] A. Doadrio, E. Sousa, J. Doadrio, J. P. Pariente, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regi, *J. Control. Release* **2004**, *97*, 125–132.
- [86] J. C. Doadrio, E. M. B. Sousa, I. Izquierdo-Barba, A. L. Doadrio, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regi, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 462–466.
- [87] B. Gonzalez, M. Colilla, C. L. de Laorden, M. Vallet-Regi, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9012–9024.
- [88] M. Manzano, M. Vallet-Regi, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5593–5604.
- [89] A. R. Bras, E. G. Merino, P. D. Neves, I. M. Fonseca, M. Dionisio, A. Schönhals, N. T. Correia, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4616–4623.
- [90] M. Fernandez-Nunez, D. Zorrilla, A. Montes, M. J. Mosquera, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11367–11375.

- [91] I. Izquierdo-Barba, E. Sousa, J. C. Doadrio, A. L. Doadrio, J. P. Pariente, A. Martínez, F. Babonneau, M. Vallet-Regí, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2009**, *50*, 421–429.
- [92] S. Kapoor, R. Hegde, A. J. Bhattacharyya, *J. Control. Release* **2009**, *140*, 34–39.
- [93] C. Tourne-Peteilh, D. Brunel, S. Begu, B. Chiche, F. Fajula, D. A. Lerner, J.-M. Devoisselle, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1415–1418.
- [94] P. Botella, A. Corma, M. Quesada, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6394–6401.
- [95] S. F. Chin, K. S. Iyer, M. Saunders, T. G. S. Pierre, C. Buckley, M. Paskevicius, C. L. Raston, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5661–5665.
- [96] L. Grösch, Y. J. Lee, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 331–346.
- [97] G. Ferey, *Dalton Trans.* **2009**, 4400–4415.
- [98] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- [99] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. Joo Lee, D. Bathen, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 632–640.
- [100] E. De Canck, I. Ascoop, A. Sayari, P. Van Der Voort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9792–9799.
- [101] A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, L. Ferretti, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8566–8576.
- [102] U. Martinez, G. Pacchioni, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, *129*, 62–67.
- [103] Y. Tang, K. Landskron, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2494–2498.
- [104] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, **2007**.
- [105] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*, Taylor & Francis, **2012**.
- [106] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [107] V. J. Babu, S. Vempati, T. Uyar, S. Ramakrishna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2960–2986.
- [108] F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294–2320.
- [109] M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 474–477.

-
-
- [110] C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, I. Porqueras, C. Person, E. Bertran, *Solid State Ionics* **2003**, *165*, 15–22.
- [111] G. H. Liljequist, K. Cehak, *Allgemeine Meteorologie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1979**.
- [112] R. Marschall, L. Wang, *Catal. Today* **2014**, *225*, 111–135.
- [113] J. Z. Bloh, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2012**, *19*, 3688–3695.
- [114] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669–13679.
- [115] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1798–1803.
- [116] M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* **2004**, *90*, Environmental Catalysis and Eco-materials, 313–317.
- [117] T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* **1998**, *44*, 17–26.
- [118] R. V. Gonçalves, P. Migowski, H. Wender, D. Eberhardt, D. E. Weibel, F. C. Sonaglio, M. J. M. Zapata, J. Dupont, A. F. Feil, S. R. Teixeira, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14022–14030.
- [119] M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.* **2003**, 3000–3001.
- [120] K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5858–5868.
- [121] M. Ohashi, M. Aoki, K.-I. Yamanaka, K. Nakajima, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13041–13046.
- [122] R. L. Brutchey, C. G. Lugmair, L. O. Schebaum, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2005**, *229*, 72–81.
- [123] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. A- Gen.* **2011**, *405*, 93–100.
- [124] J. N. Kondo, A. Iguchi, M. Tanaka, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Catal. Today* **2012**, *192*, 197–202.
- [125] H.-J. Chae, T.-W. Kim, Y.-K. Moon, H.-K. Kim, K.-E. Jeong, C.-U. Kim, S.-Y. Jeong, *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *150–151*, 596–604.

- [126] S. Soignier, M. Taoufik, E. Le Roux, G. Saggio, C. Dablemont, A. Baudouin, F. Lefebvre, A. de Mallmann, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, G. Sunley, B. M. Maunders, *Organometallics* **2006**, *25*, 1569–1577.
- [127] J.-M. Jehng, W.-C. Tung, C.-H. Huang, I. E. Wachs, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *99*, 299–307.
- [128] B. Mei, C. Wiktor, S. Turner, A. Pougin, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, M. Muhler, J. Strunk, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3041–3049.
- [129] B. Mei, A. Becerikli, A. Pougin, D. Heeskens, I. Sinev, W. Grünert, M. Muhler, J. Strunk, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14318–14327.
- [130] Y. Han, H. Kim, J. Park, S. hwa Lee, J. yong Kim, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2012**, *37*, 14240–14247.
- [131] L. Lizama, T. Klimova, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6617–6628.
- [132] A. Wróblewska, E. Makuch, *React. Kinet. Mech. Cat.* **2012**, *105*, 451–468.
- [133] M. Khashan, A. Nassif, S. El-Fiki, *Opt. Commun.* **2002**, *208*, 359–369.
- [134] I. S. Carino, L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, F. Puoci, F. Iemma, N. Picci, *Drug Deliv.* **2007**, *14*, 491–495.
- [135] P. Horcajada, A. Rámila, G. Férey, M. Vallet-Regí, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1243–1249.
- [136] F. Babonneau, L. Yeung, N. Steunou, C. Gervais, A. Ramila, M. Vallet-Regi, English, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, *31*, 219–223.
- [137] I. Izquierdo-Barba, África Martinez, A. L. Doadrio, J. Pérez-Pariante, M. Vallet-Regí, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2005**, *26*, 365–373.
- [138] R. Vathyam, E. Wondimu, S. Das, C. Zhang, S. Hayes, Z. Tao, T. Asefa, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13135–13150.
- [139] E. Basaldella, M. Legnoverde, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2010**, *56*, 191–196.
- [140] A. E. David, J. Gong, B. Chertok, R. C. Domszy, C. Moon, Y. S. Park, N. S. Wang, A. J. Yang, V. C. Yang, *J. Biomed. Mater. Res. A* **2012**, *100A*, 211–219.
- [141] I. Jabbari Zahir Abadi, O. Sadeghi, H. Lotfizadeh Zhad, N. Tavassoli, V. Amani, M. Amini, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2012**, *61*, 90–95.
- [142] Z. Zhou, S. Zhu, D. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2428–2433.

-
-
- [143] J. Chang, C. Shim, B. Kim, Y. Shin, G. Exarhos, K. Kim, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 634–637.
- [144] Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan, Y. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5213–517.
- [145] T. D. Nguyen, K. C.-F. Leung, M. Liong, C. D. Pentecost, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3363–3366.
- [146] Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5999–6003.
- [147] S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5166–5172.
- [148] E. Ruiz-Hernández, A. López-Noriega, D. Arcos, I. Izquierdo-Barba, O. Terasaki, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3455–3463.
- [149] E. Ruiz-Hernández, A. López-Noriega, D. Arcos, M. Vallet-Regí, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 421–426.
- [150] D. P. Ferris, Y.-L. Zhao, N. M. Khashab, H. A. Khatib, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1686–1688.
- [151] J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small* **2008**, *4*, 421–426.
- [152] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [153] Y. Shiraishi, H. Ohara, T. Hirai, *J. Catal.* **2008**, *254*, 365–373.
- [154] C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem. Commun.* **2003**, 1860–1861.
- [155] M. van den Berg, S. Polarz, O. Tkachenko, K. Klementiev, M. Bandyopadhyay, L. Khodeir, H. Gies, M. Muhler, W. Grünert, *J. Catal.* **2006**, *241*, 446–455.
- [156] K. Goto, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *76*, 1364–1366.
- [157] K. Goto, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *76*, 729–732.
- [158] Z. Wang, D. Wang, Z. Zhao, Y. Chen, J. Lan, *Comp. Theor. Chem.* **2011**, *963*, 403–411.
- [159] J. Nedelec, L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *255*, 163–170.
- [160] J. Nedelec, L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *277*, 106–113.

- [161] E. Evsei, V. Pupkevich, A. Kirillov, E. Telushchenko, M. Kopylovich, A. Baev, English, *J. Appl. Spectros.* **2001**, *68*, 736–742.
- [162] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *347*, 128–137.
- [163] V. R. Koganti, S. Das, S. E. Rankin, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19450–19461.
- [164] W. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.* **1977**, *14*, 1064–1081.
- [165] J.-P. Gallas, J.-M. Goupil, A. Vimont, J.-C. Lavalley, B. Gil, J.-P. Gilson, O. Miserque, *Langmuir* **2009**, *25*, 5825–5834.
- [166] W. Bensch, W. Bergholz, *Semicond. Sci. Techn.* **1990**, *5*, 421.
- [167] P. Lange, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 201–204.
- [168] M Rokita, M Handke, W Mozgawa, *J. Mol. Struct.* **1999**, *511*, 277–280.
- [169] D. C. Calabro, E. W. Valyocsik, F. X. Ryan, *Micropor. Mater.* **1996**, *7*, 243–259.
- [170] W. Pliskin, H. Lehman, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 1013–1019.
- [171] P. Caregnato, M. L. Dell’Arciprete, M. C. Gonzalez, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 1658–1665.
- [172] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *283*, 144–154.
- [173] M. Handke, W. Mozgawa, *Vib. Spectrosc.* **1993**, *5*, 75–84.
- [174] G. Socrates, *Infrared and raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, 3rd ed, John Wiley & Sons, West Sussex, **2007**.
- [175] J. F. Stebbins, *Nature* **1991**, *351*, 638–639.
- [176] J. F. Stebbins, I. Farnan, *Science* **1992**, *255*, 586–589.
- [177] M. C. Davis, D. C. Kaseman, S. M. Parvani, K. J. Sanders, P. J. Grandinetti, D. Massiot, P. Florian, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5503–5508.
- [178] C. Martineau, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2014**, *63*, 1–12.
- [179] S. O’Brien, R. J. Francis, S. J. Price, D. O’Hare, S. M. Clark, N. Okazaki, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2423–2424.
- [180] J. Morell, M. Güngerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2809–2818.
- [181] J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2694–2696.
- [182] P. Yuan, D. Wu, H. He, Z. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *227*, 30–39.

-
- [183] C. E. Fischer, J. Mink, L. Hajba, Z. Bacsik, C. Németh, J. Mihály, A. Raith, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Vib. Spectrosc.* **2013**, *66*, 104–118.
- [184] B. Morrow, A. McFarlan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1395–1400.
- [185] B. Onida, B. Camarota, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21732–21736.
- [186] S. M. Holmes, V. L. Zholobenko, A. Thursfield, R. J. Plaisted, C. S. Cundy, J. Dwyer, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1998**, *94*, 2025–2032.
- [187] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 877–884.
- [188] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 981–986.
- [189] J. H. S. Green, *Spectrochi. Acta A* **1970**, *26*, 1503–1513.
- [190] G. Cerveau, R. J. Corriu, B. Dabiens, J. Le Bideau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4707–4711.
- [191] S. Somiya, Y. Inomata, *Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction*, Springer, **1991**.
- [192] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410–2411.
- [193] F. Hoffmann, M. Güngerich, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5648–5660.
- [194] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [195] B. Riegel, S. Plittersdorf, W. Kiefer, N. Hüsing, U. Schubert, *J. Mol. Struct.* **1997**, *410-411*, 157–160.
- [196] V. Bansal, A. Ahmad, M. Sastry, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14059–14066.
- [197] R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr. Krist.* **1926**, *63*, 507–537.
- [198] H. Hamdan, M. N. M. Muhid, S. Endud, E. Listiorini, Z. Ramli, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *211*, 126–131.
- [199] S. Music, N. Filipovic-Vincekoviv, L. Sekovanic, *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 89–94.
- [200] S.-H. Xue, H. Xie, H. Ping, Q.-C. Li, B.-L. Su, Z.-Y. Fu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 71844–71848.

- [201] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, **2013**.
- [202] D. Whiffen, *Spectrochim. Acta* **1955**, *7*, 253–263.
- [203] A. Zemskov, G. Rodionova, Y. G. Tuchin, V. Karpov, *J. Appl. Spectrosc.* **1988**, *49*, 1020–1024.
- [204] N. Biswas, S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5555–5566.
- [205] T. Shimanouchi, Y. Kakiuti, I. Gamo, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1245–1251.
- [206] Q. An, L. Zheng, S.-N. Luo, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3320–3325.
- [207] L. Zheng, J. C. Lambropoulos, A. W. Schmid, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *347*, 144–152.
- [208] F. Piao, W. G. Oldham, E. E. Haller, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 3287–3293.
- [209] C. Ren, W. Qiu, Y. Chen, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *107*, 264–272.
- [210] A. Murashkevich, A. Lavitskaya, T. Barannikova, I. Zharskii, *J. Appl. Spectrosc.* **2008**, *75*, 730–734.
- [211] X. Zhang, F. Zhang, K.-Y. Chan, *Appl. Catal. A- Gen.* **2005**, *284*, 193–198.
- [212] G. Busca, G. Ramis, J. M. G. Amores, V. S. Escribano, P. Piaggio, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3181–3190.
- [213] L. Bertsch, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1621–1628.
- [214] A. Zukal, C. O. Arean, M. R. Delgado, P. Nachtigall, A. Pulido, J. Mayerová, J. Čejka, *Micro. Mesopor. Mater.* **2011**, *146*, 97–105.
- [215] J. A. Toledo-Antonio, S. Capula, M. A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, G. Ferrat, J. Navarrete, J. Escobar, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10799–10805.
- [216] Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Ishikawa, *Langmuir* **1998**, *14*, 6681–6686.
- [217] C. He, B. Tian, J. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 382–389.
- [218] A. Modak, M. Nandi, A. Bhaumik, *Catal. Today* **2012**, *198*, 45–51.
- [219] M. Primet, P. Pichat, M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1216–1220.
- [220] M. Okazaki, I. Hara, T. Fujiyama, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 64–68.

-
-
- [221] H. A. Shehata, A. A. El-wahab, A. Hafiz, I Aiad, M. Hegazy, *J. Surfactants Deterg.* **2008**, *11*, 139–144.
- [222] Y. Ma, J. Zhu, H. He, P. Yuan, W. Shen, D. Liu, *Spectrochim. Acta A* **2010**, *76*, 122–129.
- [223] B. Ding, H. Kim, C. Kim, M. Khil, S. Park, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 532.
- [224] A Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort, J.-P. Pirard, A. Lecloux, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1995**, *4*, 179–185.
- [225] P. M. Kumar, S Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films* **2000**, *358*, 122–130.
- [226] . Dag, E. J. Henderson, W. Wang, J. E. Lofgreen, S. Petrov, P. M. Brodersen, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17454–17462.
- [227] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kurti, J. Koltai, L. Kavan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14567–14572.
- [228] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10978–10988.
- [229] V. Swamy, B. C. Muddle, Q. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163118.
- [230] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 57–62.
- [231] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, *51*, 233 –254.
- [232] C. C. Perry, X. Li, D. N. Waters, *Spectrochim. Acta A* **1991**, *47*, 1487–1494.
- [233] S. K. Sharma, J. F. Mammome, M. F. Nicol, *Nature* **1981**, *292*, 140–141.
- [234] R. Krishnan, *P. Indian AS- Math. Sci.* **1953**, *37*, 377–384.
- [235] Y.-S. Li, Y. Wang, S. Ceesay, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *71*, 1819–1824.
- [236] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1462–1473.
- [237] Ömer Dag, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1182–1185.
- [238] N. J. Hess, Y. Su, M. L. Balmer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6805–6811.
- [239] L. Qian, Z.-L. Du, S.-Y. Yang, Z.-S. Jin, *J. Mol. Struct.* **2005**, *749*, 103 –107.
- [240] A. Gajovic, M. Stubicar, M. Ivanda, K. Furic, *J. Mol. Struct.* **2001**, *563/564*, 315 –320.
- [241] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* **1978**, *7*, 321–324.

- [242] J. F. Asell, M. Nicol, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5395–5399.
- [243] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5784–5791.
- [244] O. Carp, C. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
- [245] T. Kimura, *APL Mater.* **2014**, *2*, 113301–1–113301–9.
- [246] A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann, D. Bahnemann, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2461–2465.
- [247] X. Li, C. Chen, J. Zhao, *Langmuir* **2001**, *17*, 4118–4122.
- [248] W.-F. Huang, P. Raghunath, M. C. Lin, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1065–1081.
- [249] E. Lorençon, F. D. Brandão, K. Krambrock, D. C. Alves, J. C. Silva, A. S. Ferlauto, R. M. Lago, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *394*, 316–323.
- [250] J. T. Carneiro, J. A. Moulijn, G. Mul, *J. Catal.* **2010**, *273*, 199–210.
- [251] M. Zhao, L. Zheng, X. Bai, N. Li, L. Yu, *Colloid. Surf. A* **2009**, *346*, 229–236.
- [252] W. Cho, J. woo Park, C.-S. Ha, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 3551–3554.
- [253] C. Guo, J. Xu, Y. He, Y. Zhang, Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 3798–3803.
- [254] J. H. Im, E. Kang, S. J. Yang, H. J. Park, J. Kim, C. R. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 2477–2480.
- [255] Y. Lin, D. Li, J. Hu, G. Xiao, J. Wang, W. Li, X. Fu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5764–5772.
- [256] Šárka Paušová, J. Krýsa, J. Jirkovský, C. Forano, V. Prevot, G. Mailhot, *Catal. Today* **2011**, *161*, 140–146.
- [257] G. S. Pozan, A. Kambur, *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *129*, 409–415.
- [258] E.-H. Kong, J. Lim, J. H. Lee, W. Choi, H. M. Jang, *Appl. Catal. B-Environ.* **2015**, *176-177*, 76–82.
- [259] N. Nishiyama, Y. Fujiwara, K. Adachi, K. Inumaru, S. Yamazaki, *Appl. Catal. B-Environ.* **2015**, *176-177*, 347–353.
- [260] S. Shylesh, P. P. Samuel, A. Singh, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *100*, 250–258.
- [261] S. S. Park, B. An, C.-S. Ha, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *111*, 367–378.

-
-
- [262] L. K. de Souza, J. J. Pardauil, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, C. M. Barrado, R. S. Angélica, C. E. da Costa, *Powder Technology* **2012**, *229*, 1–6.
- [263] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today* **1999**, *50*, 207–225.
- [264] Z. M. El-Bahy, *MRC* **2013**, *2*, 136.
- [265] M. Dos Santos, R. Lima, C. Riccardi, R. Tranquilin, P. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4509–4511.
- [266] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M.-A. Einarsrud, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5489–5494.
- [267] X. Song, N. Jiang, Y. Li, D. Xu, G. Qiu, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 128–135.
- [268] B. Reddy, A. Khan, *Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 155–171.
- [269] R. E. Hester, R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4588–4593.
- [270] R. E. Hester, R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 411–414.
- [271] D. Irish, G. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 378–384.
- [272] G. Brauer, H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 89–95.
- [273] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98–100.
- [274] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse* **1929**, *74*, 278–287.
- [275] A. Bhosale, P. Shinde, N. Tarwal, P. Kadam, S. Mali, P. Patil, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2010**, *94*, 781–787.
- [276] S. Laha, P. Mukherjee, S. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.* **2002**, *207*, 213–223.
- [277] N. Pal, E.-B. Cho, D. Kim, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9213–9222.
- [278] O. G. Vargas, J. de los Reyes Heredia, A. M. Castellanos, L. Chen, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 125–133.
- [279] W. Wang, D. Grozea, S. Kohli, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1267–1275.
- [280] Q. Mu, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 396–401.
- [281] Q. Mu, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 2060–2065.
- [282] H. Zhu, D. Yang, H. Yang, L. Zhu, D. Li, D. Jin, K. Yao, *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 307–312.

- [283] F. Khosrow-pour, M. Aghazadeh, B. Arhami, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, D150–D155.
- [284] B. Klingenberg, M. A. Vannice, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2755–2768.
- [285] D. Tsoutsou, G. Scarel, A. Debernardi, S. C. Capelli, S. N. Volkos, L. Lama-gna, S. Schamm, P. E. Coulon, M. Fanciulli, *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 2411–2413.
- [286] M. M. Khayyat, G. K. Banini, D. G. Hasko, M. M. Chaudhri, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 1300.
- [287] M. Rojas-Lopez, V. Gayou, R. Pérez-Blanco, A Torres-Jácome, H Navarro-Contreras, M. Vidal, *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 32–37.
- [288] R Martins, A Macarico, I Ferreira, R Nunes, A Bicho, E Fortunato, *Thin Solid Films* **1998**, *317*, 144–148.
- [289] H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Vib. Spectrosc.* **2005**, *37*, 33–38.
- [290] J Trajić, R Kostić, N Romčević, M Romčević, M Mitrić, V Lazović, P Balaž, D Stojanović, *J. Alloys Compd.* **2015**, *637*, 401–406.
- [291] Q. Mu, T. Chen, Y. Wang, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 345602.
- [292] L. M. Cornaglia, J. Munera, S. Irusta, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. A- Gen.* **2004**, *263*, 91–101.
- [293] G. Beall, W. Milligan, H. A. Wolcott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 65–70.
- [294] Z. Wu, G. Li, F. Zhang, W. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 372–375.
- [295] J. Liqiang, S. Xiaojun, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, F. Honggang, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3375–3382.
- [296] Q. Zhou, W. Lan, A. Du, Y. Wang, J. Yang, Y. Wu, K. Yang, X. Wang, *Appl. Catal. B-Environ.* **2008**, *80*, 141–146.
- [297] Z. Xu, C. Li, X. Kang, D. Yang, P. Yang, Z. Hou, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16343–16350.
- [298] J. Stephens, D. Cruickshank, *Acta Cryst. B* **1970**, *26*, 222–226.
- [299] H. Ruben, I Olovsson, A Zalkin, D. Templeton, *Acta Cryst. B* **1973**, *29*, 2963–2964.
- [300] D. G. Park, J. M. Burlitch, R. F. Geray, R. Dieckmann, D. B. Barber, C. R. Pollock, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 518–524.
- [301] D. Shee, A. Sayari, *Appl. Catal. A- Gen.* **2010**, *389*, 155–164.

-
- [302] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1819–1823.
- [303] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry, Theory, Practice and Application*, The Royal Society of Chemistry, **2003**, S. X001–X004.
- [304] B Lafage, P Taxil, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3089–3093.
- [305] K. Suzumura, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 307–312.
- [306] F Beck, H Schulz, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229*, 339–352.
- [307] T. Grygar, P. Bezdička, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *3*, 31–38.
- [308] D. Golub, Y. Oren, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 311–316.
- [309] S. Ghammamy, M. R. Baghy, *Transition Met. Chem.* **2007**, *32*, 456–460.
- [310] L. Solodkova, S. Vashchenko, *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42*, 943–948.
- [311] J. Baek, H. J. Yun, D. Yun, Y. Choi, J. Yi, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1893–1903.
- [312] S. K. Das, S. Mukherjee, L. M. F. Lopes, L. M. Ilharco, A. M. Ferraria, A. M. B. do Rego, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 3215–3226.
- [313] K Mageshwari, R Sathyamoorthy, *Applied Nanoscience* **2013**, *3*, 161–166.
- [314] İ. Y. Erdoğan, Ö. Güllü, *J. Alloys Compd.* **2010**, *492*, 378–383.
- [315] M. Dar, Y. Kim, W. Kim, J. Sohn, H. Shin, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7477–7481.
- [316] O. Martin, J. Perez-Ramirez, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 3343–3352.
- [317] I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.* **1997**, *172*, 222–237.
- [318] K. Mette, S. Kühl, A. Tarasov, H. Düdler, K. Kähler, M. Muhler, R. Schlögl, M. Behrens, *Catal. Today* **2015**, *242*, 101–110.
- [319] S. Kühl, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, M. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3782–3792.
- [320] A. Ota, J. Krohnert, G. Weinberg, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, D. Ferri, F. Girgsdies, N. Hamilton, M. Armbruster, R. Schlögl u. a., *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2048–2059.
- [321] O. Hinrichsen, T. Genger, M. Muhler, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 956–959.
- [322] Z. Zhu, H. Zhu, S. Wang, G. Lu, English, *Catal. Lett.* **2003**, *91*, 73–81.

- [323] G. V. Sagar, P. V. R. Rao, C. S. Srikanth, K. V. R. Chary, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13881–13888.
- [324] K. Soerensen, N. Cant, *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 117–125.
- [325] J. R. Ferraro, A. Walker, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1278–1285.
- [326] F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 1253–1294.
- [327] I. W. Boyd, J. I. B. Wilson, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 4166–4172.
- [328] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, **2013**.
- [329] G. Cerveau, R. J. Corriu, E. Framery, S. Ghosh, H. P. Mutin, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3021–3026.
- [330] K. Yano, Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1579–1584.
- [331] P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309–319.
- [332] R. Richards, H. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 124–132.
- [333] R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 154–157.
- [334] A. Smith, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 87–105.
- [335] M. W. Urban, M. T. Stewart, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 265–283.
- [336] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh, T. Nozaki, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 482–488.
- [337] C. Young, P. Servais, C. Currie, M. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3758–3764.
- [338] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 599–601.
- [339] H. Matsuyama, A. Kariya, M. Teramoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 689–693.
- [340] R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, **1979**.
- [341] G. Cerveau, S. Chappellet, R. J. Corriu, B. Dabiens, J. Le Bideau, *Organometallics* **2002**, *21*, 1560–1564.
- [342] N Primeau, C Vautey, M Langlet, *Thin Solid Films* **1997**, *310*, 47–56.
- [343] S.-Y. Wu, H.-S. Hsueh, M. H. Huang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5986–5990.
- [344] C. Kirk, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 1255.

-
-
- [345] N. Ndiege, R. Chandrasekharan, A. D. Radadia, W. Harris, E. Mintz, R. I. Masel, M. A. Shannon, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7685–7693.
- [346] H. Szymanowski, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2005**, *23*, 241–247.
- [347] X.-J. Lv, W.-F. Fu, C.-Y. Hu, Y. Chen, W.-B. Zhou, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1753–1757.
- [348] S. V. J. Chandra, M. C. and G. Mohan Rao, S. Uthanna, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2009**, *20*, 295–300.
- [349] D Laviale, J. Oberlin, R. Devine, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2021–2023.
- [350] H. Ono, K.-i. Koyanagi, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1431.
- [351] H. M. Abdelaal, E. Pfeifer, C. Grünberg, B. Harbrecht, *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 4–6.
- [352] A. Fielicke, G. Meijer, G. von Helden, *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 69–72.
- [353] K. Kato, C. Zheng, J. Finder, S. Dey, Y. Torii, English, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **1998**, *9*, 457–464.
- [354] Y.-C. Chen, H.-F. Cheng, H.-L. Liu, C.-T. Chia, I.-N. Lin, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3365–3370.
- [355] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 68–73.
- [356] B. Eckhardt, E. Ortel, D. Bernsmeier, J. Polte, P. Strasser, U. Vainio, F. Emmerling, R. Kraehnert, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2749–2758.
- [357] C. C. Chang, H. S. Weng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1615–1621.
- [358] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 448–448.
- [359] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 653–661.
- [360] G. Kortüm, D. Oelkrug, *Z. Naturforschg.* **1964**, *19*, 28–37.
- [361] A. Gorschlüter, H. Merz, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17293.
- [362] A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C. A. Ventrice, K. Al Shamery, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 10–14.
- [363] M. Nassar, I. Ahmed, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2431–2437.
- [364] J. Van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. De Groot, T. S. Turner, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 6090.

- [365] T. Warang, N. Patel, R. Fernandes, N. Bazzanella, A. Miotello, *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *132*, 204–211.
- [366] F. Di Quarto, C. Sunseri, S. Piazza, M. C. Romano, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2519–2525.
- [367] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235114.
- [368] M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *B. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3939–3943.
- [369] D. Groult, J. Pannetier, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1982**, *41*, 277–285.
- [370] D. M. Pickup, G. Mountjoy, M. A. Holland, G. W. Wallidge, R. J. Newport, M. E. Smith, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1887–1894.
- [371] K. Lehovc, *J. Less Common Metals* **1964**, *7*, 397–410.
- [372] L. Tschugaeff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2520–2522.
- [373] A. Köster-Pflugmacher, *Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen: Nach Charlot, G. Bd. 2605*, Walter de Gruyter, **1976**.
- [374] G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, E. Schweda, R. Rossi, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 16th, Hirzel, **2006**.
- [375] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie, S. U. Obi, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1280–1282.
- [376] D. A. Palmer, P. Bénézeth, C. Xiao, D. J. Wesolowski, L. M. Anovitz, *J. Solution Chem.* **2011**, *40*, 680–702.
- [377] Y. Inoue, M. Abe, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 691–698.
- [378] G. Jander, D. Ertel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 139–152.
- [379] H. Shintani, H. Tanaka, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 870–877.
- [380] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov, M. G. Zemyanov, *Europhys. Lett.* **1990**, *11*, 43.
- [381] V. Malinovsky, A. Sokolov, *Solid State Commun.* **1986**, *57*, 757–761.
- [382] G. Boulon, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16*, 301–347.
- [383] H. C. Streit, J. Kramer, M. Suta, C. Wickleder, *Materials* **2013**, *6*, 3079–3093.
- [384] G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 353–382.

-
- [385] Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495–4498.
- [386] J. Méndez-Ramos, J. J. Velázquez, A. C. Yanes, J. Del-Castillo, V. D. Rodríguez, *Phys. Stat. Sol. A* **2008**, *205*, 330.
- [387] G. Yi, Y. Peng, Z. Gao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2729–2734.
- [388] T. Miyakawa, D. Dexter, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 70.
- [389] H. Lin, D. Chen, Y. Yu, A. Yang, R. Zhang, Y. Wang, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 469–472.
- [390] H. Wang, C.-k. Duan, P. A. Tanner, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16651–16654.
- [391] T. K. Anh, L. Q. Minh, N Vu, T. T. Huong, N. T. Huong, C. Barthou, W Strek, *J. Lumin.* **2003**, *102*, 391–394.
- [392] H. Wang, M. Yu, C. Lin, X. Liu, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11223–11230.
- [393] S. Dembski, M. Milde, M. Dyrba, S. Schweizer, C. Gellermann, T. Klockenbring, *Langmuir* **2011**, *27*, 14025–14032.
- [394] V. Kumar, V. Kumar, S Som, M. Duvenhage, O. Ntwaeaborwa, H. Swart, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *308*, 419–430.
- [395] Y. Dong, X. Zhan, X. Niu, J. Li, F. Yuan, Y. Zhu, H. Fu, *Micro. Mesopor. Mater.* **2014**, *185*, 97–106.
- [396] P. E. Martin, E. F. Barker, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 291.
- [397] Q. Lu, Z. Wang, P. Wang, J. Li, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 761–768.
- [398] A. Feinle, F. Lavoie-Cardinal, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, M. Adlung, C. Wickleder, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3674–3683.
- [399] H. You, M. Nogami, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2076.
- [400] J. L. Steinbacher, C. C. Landry, *Langmuir* **2013**, *30*, 4396–4405.
- [401] N. S. Kehr, E. A. Prasetyanto, K. Benson, B. Ergün, A. Galstyan, H.-J. Galla, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1156–1160.
- [402] H. Bundgaard, M. Johansen, *J. Pharm. Sci.* **1980**, *69*, 44–46.
- [403] J. Heller, P. V. Trescgny, *J. Pharm. Sci.* **1979**, *68*, 919–921.
- [404] S. Merz, K. Shozugawa, G. Steinhauser, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 2875–2885.

- [405] M. Nagaoka, H. Yokoyama, H. Fujita, M. Nakano, H. Watanabe, S. Sumiya, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2015**, *303*, 1305–1308.
- [406] H. S. Kibombo, A. S. Weber, C.-M. Wu, K. R. Raghupathi, R. T. Koodali, *J. Photochem. Photobio. A* **2013**, *269*, 49–58.
- [407] J.-H. Park, I. Jang, K. Song, S.-G. Oh, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 1056–1062.
- [408] S. Taujale, H. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2764–2771.
- [409] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1900–1909.
- [410] J. S. Lee, *Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 217–227.
- [411] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- [412] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411–4412.
- [413] A. Fukuoka, Y. Hoshikawa, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1026–1027.
- [414] C. Vercaemst, P. E. de Jongh, J. D. Meeldijk, B. Goderis, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2009**, 4052–4054.
- [415] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [416] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [417] B. Lippens, J. de Boer, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319–323.
- [418] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl. Catal. A- Gen.* **1998**, *174*, 137–146.
- [419] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796.
- [420] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schueth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11*, 4765–4772.
- [421] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf. A* **2013**, *437*, 3–32.
- [422] R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. B* **1986**, *42*, 201.

Abkürzungsverzeichnis

APTES 4-Aminopropyltriethoxysilan

ATR Attenuated Total Reflection

BET Brunauer-Emmett-Teller

BJH Barrett-Joyner-Halenda

BTEB 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

CP Cross-Polarization

CTAB Cetyltrimethylammoniumbromid

DFT Dichtefunktionaltheorie

EDX energiedispersive Röntgenabsorption

E_g Energy gap/ Bandlücke

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

IR Infrarot

MCM Mobile Composition of Matter

NMR nuclear magnetic resonance

MAS Magic-Angle-Spinning

OTAC Octadecyltrimethylammoniumchlorid

P-123 Poly(ethylen)-poly(propylen)-poly(ethylen) Triblock-Copolymer
EO₂₀PO₇₀EO₂₀

PMO Periodisch Mesoporöse Organosilica

SAXS small angle X-ray scattering

SBA-15 Santa Barbara No.15

SBU secondary building units

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

TEOS Tetraethoxysilan

TMOS Tetramethoxysilan

TLCT True Liquid Crystal Templating

TTIP Titan(IV)tetraisopropoxid/Titanyltetraisopoxid

UV/Vis Ultraviolett/visible

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht der unterschiedlichen Silikate nach <i>Bragg</i> . ^[1]	2
1.2	Beispiele für secondary building units (SBUs) der Zeolithe (Die Punkte stehen für die SiO ₄ /AlO ₄ -Tetraeder; die Zahlen geben die Anzahl der Tetraeder im Ring und der verknüpften Tetraeder an). ^[6]	3
1.3	Aufbau des Zeolith A aus 4- und 6-Ringen. Der schwarzen Kreis symbolisiert den Poreneingang.	3
1.4	Übersicht der M41S-Familie (grau: amorph kondensiertes Silica, grün/schwarz: Tensidmoleküle).	4
1.5	Phasendiagramm von CTAB in Wasser. ^[10]	4
1.6	schematische Darstellung des True Liquid Crystal Templating (TLCT)-Mechanismus. ^[13]	5
1.7	vereinfachte Darstellung des kooperativen Mechanismus.	6
1.8	post-synthetische Funktionalisierung von porösen Silicamaterialien.	7
1.9	Co-Kondensation zur Herstellung anorganisch-organischer Hybridnetzwerke.	8
1.10	Herstellung von periodisch mesoporösen Organosilica.	9
1.11	Kristalline Porenwand des benzylverbrückten PMOs.	9
1.12	Übersicht einiger Precursoren, die zur PMO-Synthese geeignet sind.	10
1.13	Di(phenyl)diazon, auch Azobenzol.	11
1.14	schematische Darstellung des Schaltvorgangs eines Azobenzolmoleküls.	12
1.15	Übersicht der unterschiedlichen Mechanismen der Isomerisierung. ^[69]	13
1.16	Photokatalytische Wasserspaltung an einem Halbleitermaterial. ^[106]	15
1.17	Modellverläufe für drug-delivery-Systeme.	18
1.18	Klassifizierung des Adsorptionsisothermen nach der IUPAC. ^[152]	20
1.19	Klassifizierung des Hysterese nach der IUPAC.	21
3.1	Apparatur zur Untersuchung des Bildungsmechanismus von mesoporösen Organosilica.	27

4.1	Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses (blau: Lösemittel, Wasser; grau: Silica-Partikel).	29
4.2	IR-Spektrum von SBA-15.	32
4.3	Auswahl der unterschiedlichen Zweige, die in einem ^{29}Si -NMR auftreten können.	33
4.4	Festkörper- ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15.	34
4.5	hexagonale Porenstruktur von SBA-15 (grau: amorph kondensiertes Silica, weiß: zylindrische Poren nach dem Extrahieren oder Kalzinieren).	35
4.6	Röntgenpulverdiffraktogramm von SBA-15.	36
4.7	Stickstoffphysisorptionsisotherme von SBA-15.	37
4.8	Schematische Darstellung der Hydrolyse und der Kondensation des verwendeten 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol-Prekursor.	38
4.9	IR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit P123 als Templat hergestellt wurde.	40
4.10	Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit P-123 als Templat hergestellt wurde (mit * sind die Rotationsseitenbanden des Signals bei 133 ppm gekennzeichnet).	42
4.11	Festkörper- ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit P123 als Templat hergestellt wurde.	43
4.12	Röntgenpulverdiffraktogramm des benzylverbrückten PMO(P123)s.	44
4.13	Sorptionsisotherme von PMO(P123).	45
4.14	IR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde.	47
4.15	Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde (mit * ist die Rotationsseitenbande des Signals bei 133 ppm gekennzeichnet).	49
4.16	Festkörper- ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde.	50
4.17	Röntgenpulverdiffraktogramm des benzylverbrückten PMOs, der mit OTAC als kationischen Tensid hergestellt wurde.	51
4.18	Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von PMO(OTAC).	52
4.19	Stickstoffphysisorptionsisotherme von PMO(OTAC).	53
4.20	Synthese der 4-Phenylazobenzoesäure (3).	54
4.21	Synthese des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).	54
4.22	Synthese des azobenzolfunktionalisierten mesoporösen Silicamaterials.	56

4.23	in der Veröffentlichung verwendeten Farbstoffe.	57
4.24	reversibler Schaltvorgang des azofunktionalisierten benzylverbrückten PMO mit hoher Schaltdichte.	72
4.25	zeitabhängige UV-Spektren der Ibuprofenfreisetzung in Ethanol aus einem azofunktionalisierten SBA-15-Trägermaterial mit einer hohen Schaltdichte von 3 nm ²	91
4.26	vergrößerter Ausschnitt des UV-Absorptionsbereich von Ibuprofen bei der zeitabhängige Ibuprofenfreisetzung in Ethanol.	92
4.27	UV/Vis-Spektren der zeitabhängigen Ibuprofenfreisetzung in Ethanol aus einem SBA-15-Trägermaterial mit einer niedrigen Schaltdichte von 21 nm ²	93
4.28	vergrößerter Ausschnitt des UV-Bereichs von 250-300nm zur Untersuchung der zeitabhängigen Ibuprofenfreisetzung in Ethanol.	94
4.29	EDX-Mapping von SiTi2.	97
4.30	IR-Spektrum von SiTi2 (rot) im Vergleich mit dem IR-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz).	99
4.31	Raman-Spektrum von SiTi2 (rot) als Vergleich das Raman-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz).	101
4.32	Pulverdiffraktogramm von SiTi2.	103
4.33	Abbaureaktion von Rhodamin B im wässrigen Medium mittels Ti-haltigem Katalysator (SiTi2).	104
4.34	UV-Spektren der Lösungen nach dem oxidativen Abbau von Rhodamin B.	105
4.35	EDX-Mapping von SiTi1.	107
4.36	IR-Spektrum von SiTi1 (rot) und IR-Spektrum von PMO(OTAC) (schwarz).	108
4.37	Raman-Spektrum von SiTi1.	110
4.38	Röntgenpulverdiffraktogramm von SiTi1 im Kleinwinkelbereich.	112
4.39	Röntgenpulverdiffraktogramm von SiTi1 im Weitwinkelbereich.	113
4.40	Stickstoffphysisorptionsisotherme von SiTi1.	114
4.41	Bei der Co-Kondensation mit Metallsalzen wurden gefärbte PMO-Materialien erhalten.	116
4.42	EDX-Mapping von PMO-152.	117
4.43	IR-Spektrum von PMO-152.	118
4.44	Raman-Spektrum von PMO-152.	121
4.45	Pulverdiffraktogramm von PMO-152 im Kleinwinkelbereich.	123

4.46 Pulverdiffraktogramm von PMO-152 im Vergleich mit dem theoretischen Pulverdiffraktogramm von CeO_2	124
4.47 Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-152.	125
4.48 EDX-Mapping von PMO-153.	126
4.49 IR-Spektren von PMO-153 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz).	128
4.50 Raman-Spektrum von PMO-153 (rot).	130
4.51 Pulverdiffraktogramm von PMO-153 im Vergleich mit dem nach <i>Wolcott et al.</i> berechnete Pulverdiffraktogramm für $\text{La}(\text{OH})_3$. ^[293]	132
4.52 Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-153.	133
4.53 Oxidation von HG-9 durch H_2O_2	134
4.54 EDX-Mapping von HG-9.	135
4.55 UV/Vis-Spektrum von HG-9.	136
4.56 Cyclovoltammogramme von HG-9.	138
4.57 Röntgenpulverdiffraktogramm von HG-9.	139
4.58 Röntgenpulverdiffraktogramm von HG-9 im Weitwinkelbereich.	140
4.59 Stickstoffphysisorptionsisotherme von HG-9.	141
4.60 EDX-Mapping von PMO-154.	142
4.61 IR-Spektren von PMO-154 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz).	143
4.62 Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-154.	145
4.63 Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-154.	146
4.64 <i>in-situ</i> -IR-Untersuchung der Bildung von PMO-155.	148
4.65 Zeitlicher Verlauf der Absorptionen in den IR-Spektren über die gesamte Reaktionszeit. Nach etwa der Hälfte der Experimentdauer fällt auf, dass die zunächst dominanten Signale deutlich an Intensität verlieren und nach einigen Stunden intensive Banden bei anderen Wellenzahlen dominieren. (blau: schwache Intensität der Bande → rot: hohe Intensität der Bande).	149

4.66	Zeitlicher Verlauf der Reaktion zur Bildung des benzylverbrückten PMO in der <i>in-situ</i> -Kristallisationszelle (von links nach rechts). Zunächst ist direkt nach der Zugabe des 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol Prekursors noch eine klare Lösung zu erkennen. Etwa 20 Minuten später setzt die Trübung der Lösung ein (zweites Bild). Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur haben sich bereits erkennbare farblose Partikel in der Lösung gebildet. Auf dem vierten Bild ist die Aufheizphase auf 95 °C dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die vorhandenen Partikel wieder in Lösung gehen bzw. deutlich kleiner sind. Im letzten Bild ist das Reaktionsgemisch nach der kompletten Kondensation (24 Stunden bei 95 °C) gezeigt.	150
4.67	IR-Spektren der ersten zwölf Reaktionsminuten im Vergleich mit dem BTEB-Prekursor.	152
4.68	IR-Spektren des ersten Reaktionsschritts. Die Reaktion wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. ^[43]	153
4.69	Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs bei Raumtemperatur in der Lösung. Die Struktur motive sind stark vereinfacht dargestellt (schwarz: Si-C ₆ H ₄ -Si, rot: O, blau: OH, grün: OEt).	154
4.70	<i>in-situ</i> -IR-Spektren des Aufheizvorgangs.	155
4.71	IR-Spektren ab dem Ende der Aufheizphase bis zum Ende der kompletten Reaktion.	156
4.72	IR-Spektren der mit NiO _x modifizierten Ta ₂ O ₅ -Partikel.	160
4.73	IR-Spektren der mit CoO _x modifizierten Ta ₂ O ₅ -Partikel.	162
4.74	UV/Vis-Spektren der mit NiO _x modifizierten Ta ₂ O ₅ -Partikel.	163
4.75	UV/Vis-Spektren der mit CoO _x modifizierten Ta ₂ O ₅ -Partikel.	164
4.76	Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem Ta ₂ O ₅ und NiO _x - und CoO _x - modifiziertem Ta ₂ O ₅ mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Ta ₂ O ₅ ^[371] (mit * gekennzeichnete Reflexe stammen vom Proben träger).	165
4.77	Stickstoffphysisorptionsisothermen der NiO _x /Ta ₂ O ₅ -Partikel.	166
4.78	Stickstoffphysisorptionsisothermen der CoO _x /Ta ₂ O ₅ -Partikel.	166
4.79	zeitabhängige Gasentwicklung der cobalthaltigen Tantaloxid-Partikel.	168
4.80	zeitabhängige Gasentwicklung der nickelhaltigen Tantaloxid-Partikel.	168
4.81	IR-Spektren der Silica geträgerten NiO _x /CoO _x -imprägnierten Ta ₂ O ₅ -Partikel.	172

4.82	Röntgenpulverdiffraktogramme aller porösen, tantalhaltigen Silicaproben im Vergleich mit SBA-15.	174
4.83	Stickstoffphysisorptionsisothermen der porösen, tantalhaltigen Silicaproben.	175
4.84	zeitabhängige Gasentwicklung der porösen Netzwerke.	177
4.85	EDX-Mapping von PMO-179.	178
4.86	IR-Spektren von PMO-179 (rot) und PMO(OTAC) (schwarz).	179
4.87	Raman-Spektrum von PMO-179 (rot) und zum Vergleich das von PMO(OTAC) (schwarz).	181
4.88	Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-179.	182
4.89	Stickstoffphysisorptionsisotherme von PMO-179.	183
4.90	IR-Spektrum von PMO-178.	185
4.91	UV/Vis-Spektrum von PMO-178.	186
4.92	Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-178 im Weitwinkelbereich.	187
4.93	Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-178.	188
5.1	Aufweitung/Delamination der Schichten eines Silicamaterials mit lamellaren Poren durch den reversiblen Schaltvorgang von Azobenzoleinheiten auf der Oberfläche (Stabilisierung: grün, Destabilisierung:rot).	190
5.2	Azobenzolschalter mit zusätzlicher funktioneller Kopfgruppe (links: EDTA, rechts: Thiolterminierung).	191
5.3	Schematische Darstellung des porösen Katalysatormaterials bei dem beide Teilreaktionen separat von einander ablaufen können.	192
A.1	Integration der im ^{29}Si -NMR-Spektrum von SBA-15 beobachteten Banden.	235
A.2	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme des mesoporösem SBA-15.	235
A.3	BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme des porösen Silicamaterials SBA-15.	236
A.4	Integration der im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMOs, der mit P123 als Templat hergestellt wurde.	236
A.5	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit P123 hergestellt wurde.	237
A.6	BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit P123 hergestellt wurde.	237

A.7	Integration der im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMOs, der im alkalischen Reaktionsmedium hergestellt wurde.	238
A.8	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit OTAC hergestellt wurde.	238
A.9	t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO(OTAC).	239
A.10	DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit OTAC hergestellt wurde.	239
A.11	IR-Spektrum des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).	240
A.12	^1H -NMR-Spektrum des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).	240
A.13	^{13}C -NMR-Spektrum des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).	241
A.14	Röntgenpulverdiffraktogramm von SiTi2 im Kleinwinkelbereich.	241
A.15	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von SiTi1.	242
A.16	t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von SiTi1.	242
A.17	DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von SiTi1.	243
A.18	IR-Spektrum von PMO-143.	243
A.19	Pulverdiffraktogramm von PMO-143.	245
A.20	Stickstoffphysisorption von PMO-143.	245
A.21	BET-Auswertung von PMO-143.	246
A.22	t-plot-Auswertung von PMO-143.	246
A.23	IR-Spektrum von PMO-145.	247
A.24	Pulverdiffraktogramm von PMO-145.	249
A.25	Pulverdiffraktogramm von PMO-152 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.	249
A.26	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-152.	250
A.27	t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-152.	250
A.28	DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-152.	251
A.29	Pulverdiffraktogramm von PMO-153 im Kleinwinkelbereich.	251
A.30	Pulverdiffraktogramm von PMO-153 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.	252
A.31	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-153.	252
A.32	t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-153.	253
A.33	DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-153.	253
A.34	IR-Spektrum von HG-9.	254
A.35	Raman-Spektrum von HG-9.	256
A.36	BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HG-9.	257

A.37 t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von HG-9.	257
A.38 DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von HG-9.	258
A.39 Raman-Spektrum von PMO-154 (rot).	259
A.40 Pulverdiffraktogramm im Kleinwinkelbereich von PMO-154.	260
A.41 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-154.	260
A.42 t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-154.	261
A.43 DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-154.	261
A.44 DTA-TG von PMO-154; Gas: N ₂	262
A.45 Pulverdiffraktogramm nach dem thermischen Abbau von PMO-154 (mit * sind Reflexe, die vom Probenträger stammen, gekennzeichnet).	263
A.46 thermische Reduktion der Probe PMO-154 mit elementarem Wasserstoff.	263
A.47 EDX-mapping von PMO-155.	265
A.48 Pulverdiffraktogramm von PMO-155 (kleiner Winkelbereich).	265
A.49 Pulverdiffraktogramm von PMO-155 (größerer Winkelbereich).	266
A.50 Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-155.	266
A.51 BET-Auswertung von PMO-155.	267
A.52 t-plot-Auswertung von PMO-155.	267
A.53 DFT-Auswertung von PMO-155.	268
A.54 gesamte <i>in-situ</i> -IR-Spektren während der Raumtemperaturphase.	271
A.55 gesamte <i>in-situ</i> -IR-Spektren während der Aufheizphase.	271
A.56 gesamte <i>in-situ</i> -IR-Spektren während der Kondensationsphase.	272
A.57 IR-Spektrum der Tantaloxidpartikel, die mit Nickeloxid modifiziert wurden.	273
A.58 IR-Spektrum der Tantaloxidpartikel, die mit Cobaltoxid modifiziert wurden.	273
A.59 Pulverdiffraktogramm des verwendeten Ta ₂ O ₅ mit den erhaltenen Pa- rametern für die Scherrergleichung.	274
A.60 Pulverdiffraktogramm einer mit Cobaltoxid imprägnierten Ta ₂ O ₅ mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.	274
A.61 Pulverdiffraktogramm einer mit Nickeloxid imprägnierten Ta ₂ O ₅ mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.	275
A.62 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWCOC165.	275
A.63 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWCOC149.	276
A.64 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWCOC124.	276
A.65 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWCOC8.	277
A.66 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWCOC6.	277

A.67 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ Co ₃	278
A.68 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ Ni ₃	278
A.69 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ Ni ₆	279
A.70 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ NiCl ₂₄	279
A.71 Nickelnachweis mit Dimethylglyoxim.	280
A.72 Röntgenpulverdiffraktogramm aller porösen, tantalhaltigen Silicaproben im Vergleich mit SBA-15 im Weitwinkelbereich (mit * gekennzeichnete Reflexe stammen vom Proben­träger).	280
A.73 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ SiCo ₈	281
A.74 BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ SiCo ₈	281
A.75 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ SiTaCo ₈₀	282
A.76 BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ SiTaCo ₈₀	282
A.77 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ SiTaNi ₈₀	283
A.78 BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ SiTaNi ₈₀	283
A.79 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ Si.	284
A.80 BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von H ₂ Si.	284
A.81 UV/Vis-Spektrum von PMO-179.	285
A.82 Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von PMO-179.	285
A.83 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-179.	286
A.84 t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-179.	286
A.85 DFT-Berechnung zur Porengröße aus der Sorptionsisotherme von PMO-179.	287
A.86 Pulverdiffraktogramm von PMO-178 im Kleinwinkelbereich.	287
A.87 BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-178.	288
A.88 t-plot von PMO-178.	288
A.89 DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-178.	289
A.90 Auftragung der Absorption von Ibuprofen gegen die unterschiedlichen Konzentrationen in Ethanol zum Erstellen einer Kalibriergerade.	289
A.91 Auftragung der Absorption von Ibuprofen gegen die unterschiedlichen Konzentrationen in Chloroform zum Erstellen einer Kalibriergerade.	290

Tabellenverzeichnis

1.1	Einteilung der Silikate nach Bragg ^[1] (T= allgemein tetraedrisch umgebene Kationen).	1
1.2	Einteilung poröser Systeme nach IUPAC. ^[152]	20
3.1	benutze Charakterisierungsmethoden.	26
3.2	In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.	28
4.1	Elementaranalyse von Soxleth-extrahierten SBA-15.	31
4.2	Zuordnung der im IR-Spektrum 4.2 beobachteten Banden.	32
4.3	Elementaranalyse des benzylverbrückten PMO, der mit einem nicht-ionischen Tensid synthetisiert wurde.	38
4.4	Zuordnung der im IR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMO, der mit P-123 als Templat hergestellt wurde.	40
4.5	Elementaranalyse des benzylverbrückten PMO, der mit einem OTAC als Tensid synthetisiert wurde.	46
4.6	Zuordnung der im IR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMO, der mit OTAC als Templat hergestellt wurde.	48
4.7	Die mit Hilfe der UV/Vis-Spektren (Abbildung 4.25 und 4.27) ermittelten freigesetzten Ibuprofenkonzentrationen in Ethanol.	95
4.8	Elementaranalyse von SiTi2.	96
4.9	Zuordnung der im IR-Spektrum von SiTi2 beobachteten Banden. . .	100
4.10	Zuordnung der im Raman-Spektrum von SiTi2 beobachteten Banden.	102
4.11	Elementaranalyse von SiTi1.	106
4.12	Zuordnung der im IR-Spektrum von SiTi1 beobachteten Banden. . .	109
4.13	Zuordnung der im Raman-Spektrum von SiTi1 beobachteten Banden.	111
4.14	Verwendete Metallsalze und deren Einwaagen.	115
4.15	Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-152 beobachteten Banden.	119
4.16	Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-152 beobachteten Banden.	122
4.17	Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-153 beobachteten Banden.	129

4.18 Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-153 beobachteten Banden.	131
4.19 Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-154 beobachteten Banden.	144
4.20 Zuordnung der im <i>in-situ</i> -IR-Spektrum von PMO-155 auftretenden Banden.	148
4.21 Verwendete Metallsalze und deren Einwaagen.	159
4.22 Zuordnung der im IR-Spektrum der NiO _x /Ta ₂ O ₅ -Partikel beobachteten Banden.	161
4.23 Zuordnung der im IR-Spektrum der CoO _x /Ta ₂ O ₅ -Partikel beobachteten Banden.	162
4.24 Spezifischen Oberflächen nach der BET-Auswertung für die modifizierten Tantaloxid-Partikel.	167
4.25 photokatalytische Wasserstoffentwicklung der modifizierten Tantaloxid-Partikel.	169
4.26 Zuordnung der in den IR-Spektren beobachteten Banden.	173
4.27 Spezifische Oberflächen nach der BET-Auswertung und Porengrößen nach der BJH-Auswertung für die geträgerten, modifizierten Tantaloxid-Partikel.	176
4.28 Zeitabhängige Wasserstoffentwicklung für die porösen Tantaloxid modifizierten Silicanetzwerke.	177
4.29 Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-179 beobachteten Banden.	180
4.30 Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-179 beobachteten Banden.	181
4.31 Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-178 beobachteten Banden.	185
A.1 Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-143 (Abbildung A.18) beobachteten Banden.	244
A.2 Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-145 (Abbildung A.23) beobachteten Banden.	248
A.3 Zuordnung der im IR-Spektrum beobachteten Banden von HG-9. . .	255
A.4 Zuordnung der im Raman-Spektrum von HG-9 beobachteten Banden.	256
A.5 Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-154 beobachteten Banden.	259
A.6 DTA-TG von PMO-154 (N ₂ -Messung).	262
A.7 Elementaranalyse von PMO-155.	264

A.8 Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden während der Raumtemperatur- und Aufheizphase in chronologischer Reihenfolge. (Die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der Si-O-Streckschwingungen entstehen durch die unterschiedlichen Strukturen wie Ketten oder Ringe). ^[158-160]	269
A.9 Die beobachteten IR-Banden in chronologischer Reihenfolge. (Die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der asymmetrischen Si-O-Schwingungen resultieren aus den unterschiedlichen Si-O-Bindungslängen. ^[158-160, 183])	270

A Anhang

A.1 Informationen zur Auswertung der Stickstoffphysisorptionsisothermen

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen können mit Hilfe unterschiedlicher Methoden ausgewertet werden. Die in dieser Dissertation verwendeten Modelle (BET, BJH, t-plot, DFT) werden im Folgenden näher betrachtet.

A.1.1 BET-Auswertung

In dieser Dissertation wurde die spezifische Oberfläche der hergestellten Proben mit der BET-Methode nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmt. ^[415] Diese Methode beruht auf folgenden Annahmen. Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen ohne spezifische Adsorptionsstellen. Eine Mehrschichtadsorption der Adsorptivmoleküle (hier: Stickstoffmoleküle) ist möglich. Weiterhin prägen die Adsorbatmoleküle keine lateralen Wechselwirkungen aus und die adsorbierten Schichten stehen sowohl untereinander als auch mit der Gasphase im Gleichgewicht. ^[415] Weitere Annahmen der BET-Theorie beziehen sich auf den Wärmebeitrag der Adsorption. So entspricht die Adsorption der ersten Schicht der Gasmoleküle auf dem Adsorbens der freiwerdenden Adsorptionswärme und jede weitere Schichtanlagerung der Kondensationswärme. Die unendliche Anzahl an adsorbierten Schichten liegt beim Sättigungsdampfdruck p_0 vor.

Unter Berücksichtigung aller thermodynamischer Annahmen lässt sich folgende BET-Gleichung formulieren (Gleichung A.1):

$$\frac{V}{V_M} = \frac{C_{BET}\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right) + C_{BET}\left(\frac{p}{p_0}\right)\right)\left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right)} \quad (\text{A.1})$$

V steht hierbei für die adsorbierte Gasmenge und V_M für die adsorbierte Gasmenge,

die die Monoschichtbelegung auf dem Adsorbens bildet. Mit p wird der Gleichgewichtsdruck und mit p_0 der Sättigungsdampfdruck bezeichnet. C_{BET} wird als BET-Konstante bezeichnet und beinhaltet, wie in Gleichung A.2 dargestellt, den Wärmebeitrag.

$$C_{BET} = e^{\frac{q_1 - q_2}{RT}} \quad (\text{A.2})$$

mit q_1 =Adsorptionswärme der ersten Adsorbatschicht und q_2 = Adsorptionswärme aller weiterer Adsorbatschichten

Durch Umformulieren der Gleichung A.1 lässt sich die für die graphische Auswertung benötigte linearisierte Form (Gleichung A.3) erhalten.

$$\frac{p}{V(p - p_0)} = \frac{1}{V_M C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_M C_{BET}} \frac{p}{p_0} \quad (\text{A.3})$$

$$y = a + bx$$

Die spezifische Oberfläche kann aus der graphischen Auftragung der linearisierten BET-Gleichung (Gleichung A.3) mit Hilfe folgender Gleichung A.4 erhalten werden.

$$\alpha_{BET} = V_M N_A \sigma \quad (\text{A.4})$$

mit α_{BET} = spezifische Oberfläche [$\frac{m^2}{g}$]

V_M = adsorbierte Gasmenge der Monoschichtbelegung

σ = molekularer Platzbedarf des Adsorptivmoleküls (für Stickstoff 0,162 nm²)

N_A = Avogadro-Konstante

Zur Bestimmung des Fehlers der graphischen BET-Auswertung wird zunächst wie folgt vereinfacht (Gleichungen A.5 und A.6).

$$a = \frac{1}{V_M C_{BET}} \text{ und } b = \frac{C_{BET} - 1}{V_M C_{BET}} \quad (\text{A.5})$$

$$a + b = \frac{1}{V_M C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_M C_{BET}} = \frac{C_{BET}}{C_{BET} V_M} = \frac{1}{V_M} \quad (\text{A.6})$$

Mit Hilfe der Gleichung A.5 und A.6 kann nun der Fehler (Δ) für die Monoschichtbelegung V_M berechnet werden (Gleichung A.7).

$$\Delta V_M = \frac{1}{(a + b)^2} \sqrt{\Delta^2(a) + \Delta^2(b)} \quad (\text{A.7})$$

Der aus Gleichung A.7 erhaltenen Fehler für n_M kann nun in Gleichung A.4 eingesetzt werden und der Fehler der spezifischen Oberfläche kann nach Gleichung A.8 berechnet werden.

$$\Delta \alpha_{BET} = \Delta V_M N_A \sigma \quad (\text{A.8})$$

A.1.2 BJH

Die BJH-Methode nach Barrett, Joyner und Halenda ^[416] ist eine Auswertemethode mit der die Porengröße von mesoporösen Substanzen bestimmt werden kann. Hierbei wird ausschließlich der Desorptionszweig der Sorptionsisotherme betrachtet, da die Methode auf der Kelvin-Gleichung beruht (Gleichung A.9).

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_M} \quad (\text{A.9})$$

mit p = Gleichgewichtsdruck, p_0 = Sättigungsdampfdruck, γ = Grenzflächenspannung, V_L = adsorbierte Gasmenge im flüssigen Zustand, T = Messtemperatur (bei den Stickstoffphysorptionsmessungen 77K), R = allgemeine Gaskonstante, r_M =Radius des Meniskuses.

Die Kelvin-Gleichung (Gleichung A.9) beschreibt die Kapillarkondensation, die ausschließlich bei mesoporösen Substanzen auftritt und zeigt sich durch die in der Physisorptionsmessung auftretende Hysterese. Aus diesem Grund ist die Verwendung der BJH- Theorie auf mesoporöse Substanzen limitiert. ^[416]

A.1.3 t-plot^[417]

Bei der t-plot-Methode wird die Dicke der Adsorptionsschicht t betrachtet. Diese Schichtdicke kann durch Gleichung A.10 wie folgt bestimmt werden.

$$t = \frac{V}{V_M} \beta \quad (\text{A.10})$$

mit t = Adsorptionsschichtdicke

V = adsorbierte Gasmenge

V_M = adsorbierte Gasmenge der Monoschicht

β = Dicke der Monolage (bei Stickstoff: 0,354 nm)

Für die Auswertung wird die gemessene Isotherme mit einem nicht-porösen Standard verglichen. ^[418] Bei der resultierenden Funktion wird die adsorbierte Gasmenge gegen die Schichtdicke t aufgetragen und durch lineare Interpolation lassen sich die Werte für die spezifische Oberfläche und die Porengröße erhalten. Die Porengröße entspricht dem Wert für $2t$.

A.1.4 (nicht lokale) Dichtefunktionaltheorie ((NL)DFT)

Die Adsorptionsisotherme kann auch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden. ^[419–421] Bei der Berechnung müssen das Messgas, die Porenstruktur und auch die Oberfläche des porösen Materials berücksichtigt werden. Es lassen sich gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen für poröse Materialien erhalten. ^[420, 421]

A.2 zusätzliche Spektren und Auswertungen der vorgestellten Materialien

A.2.1 SBA-15

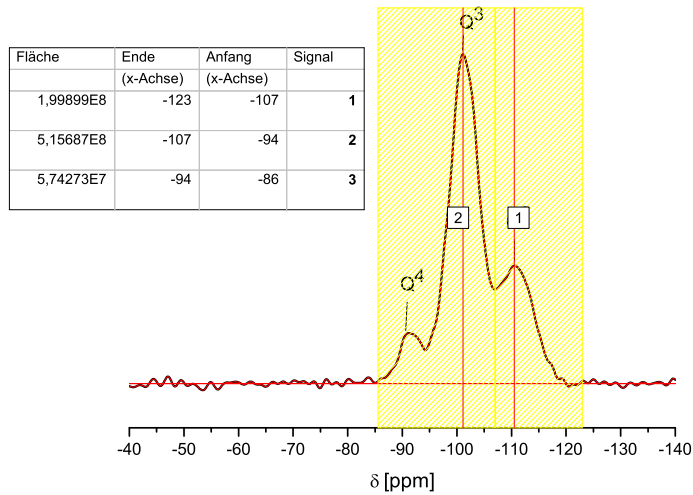


Abbildung A.1. Integration der im ^{29}Si -NMR-Spektrum von SBA-15 beobachteten Banden.

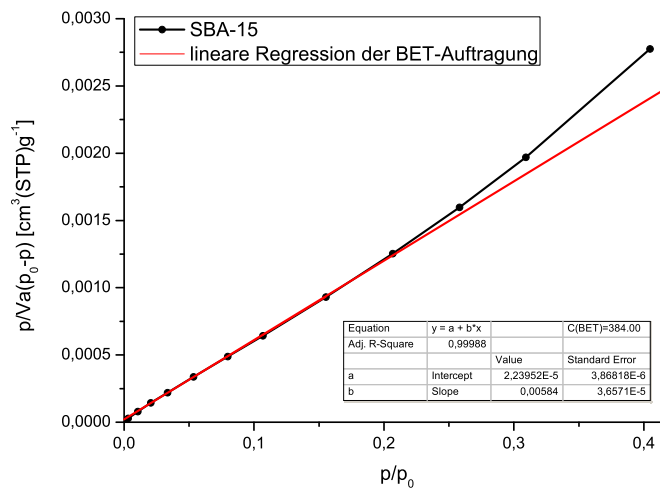


Abbildung A.2. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme des mesoporösen SBA-15.

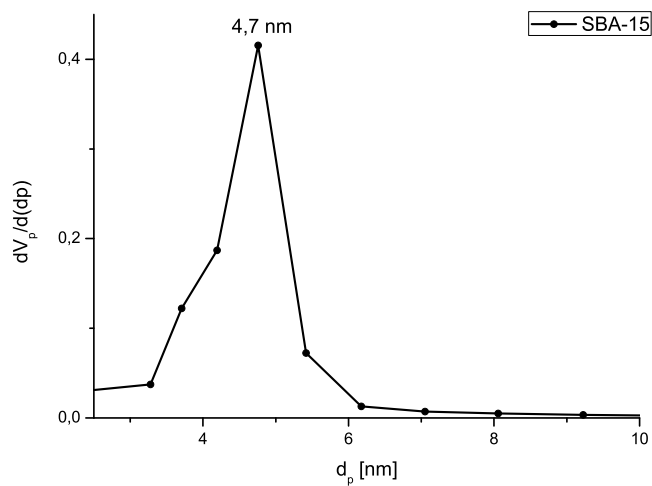


Abbildung A.3. BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme des porösen Silicamaterials SBA-15.

A.2.2 benzylverbrückter PMO mit nicht-ionischem Tensid

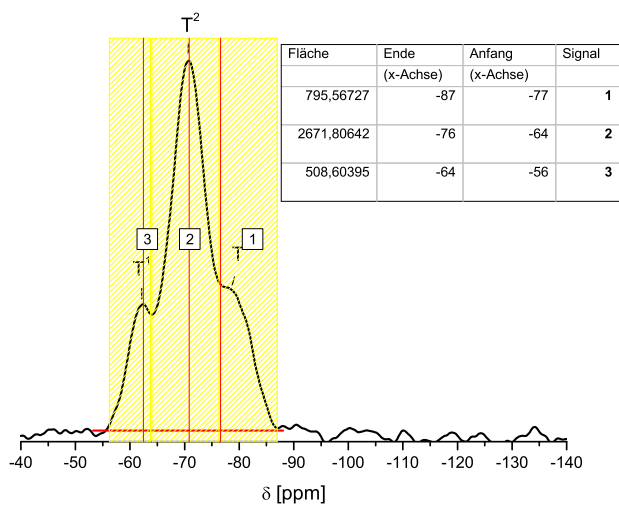


Abbildung A.4. Integration der im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMOs, der mit P123 als Templat hergestellt wurde.

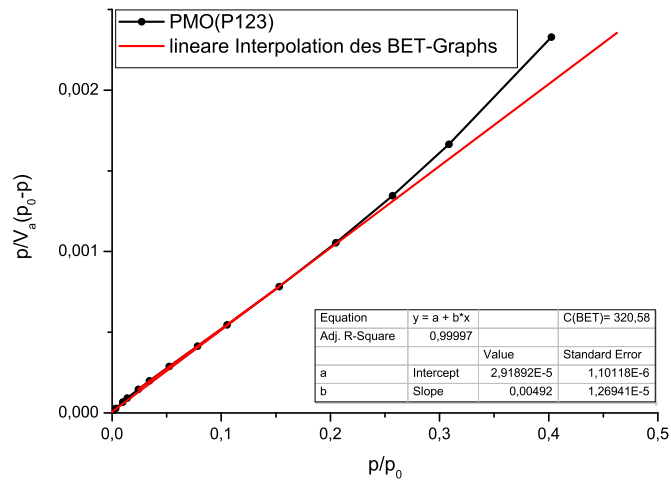


Abbildung A.5. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit P123 hergestellt wurde.

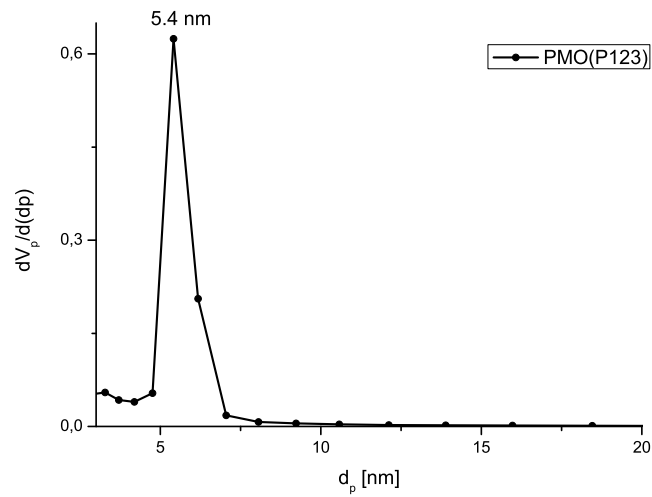


Abbildung A.6. BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit P123 hergestellt wurde.

A.2.3 benzylverbrückter PMO mit kationischem Tensid OTAC

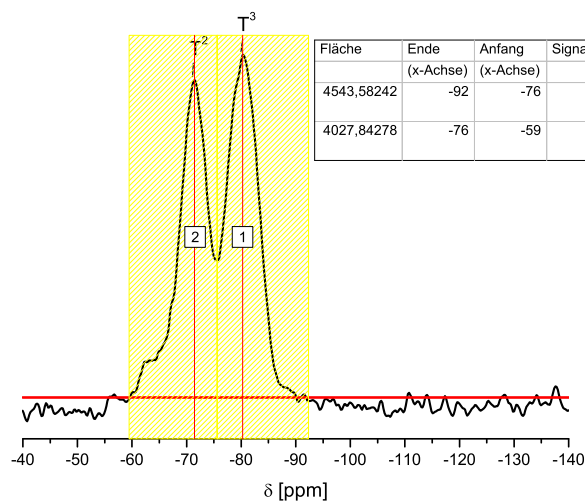


Abbildung A.7. Integration der im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachteten Banden des benzylverbrückten PMOs, der im alkalischen Reaktionsmedium hergestellt wurde.

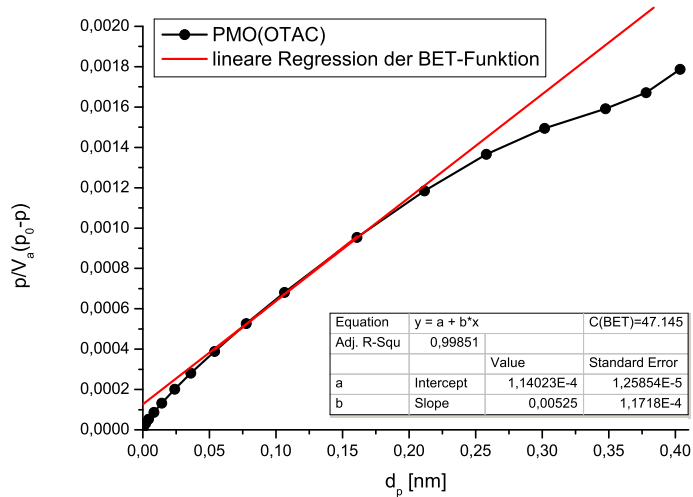


Abbildung A.8. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit OTAC hergestellt wurde.

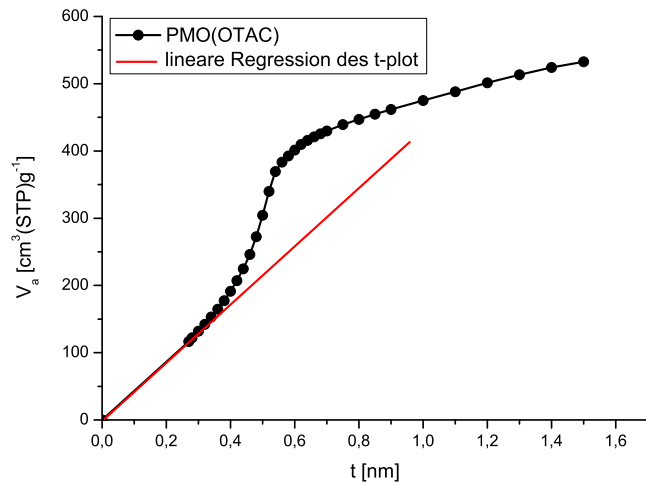


Abbildung A.9. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO(OTAC).

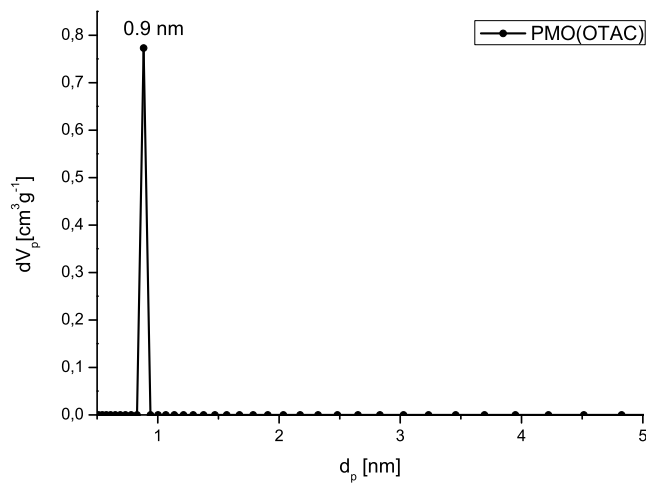


Abbildung A.10. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme des benzylverbrückten PMOs, der mit OTAC hergestellt wurde.

A.2.4 4-Phenylazobenzoylchlorids (4)

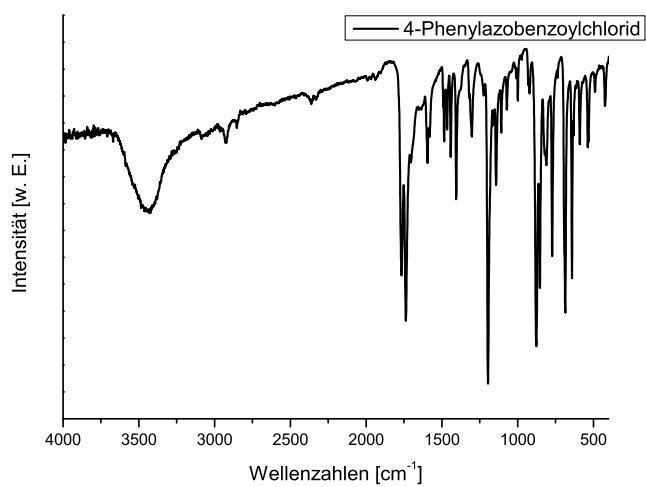
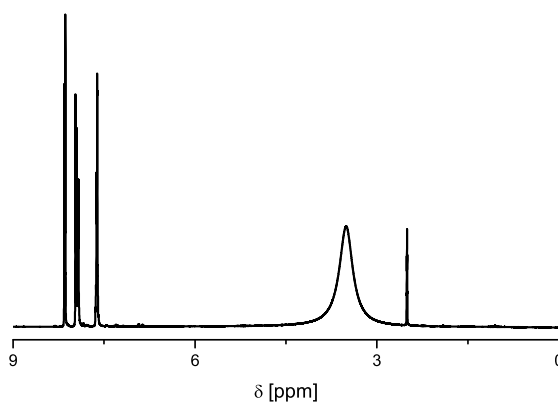


Abbildung A.11. IR-Spektrum des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).

Abbildung A.12. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).

Das breite Signal bei 3,5 ppm ist Wasser aus dem verwendeten Lösungsmittel (DM-SO) zuzuordnen.

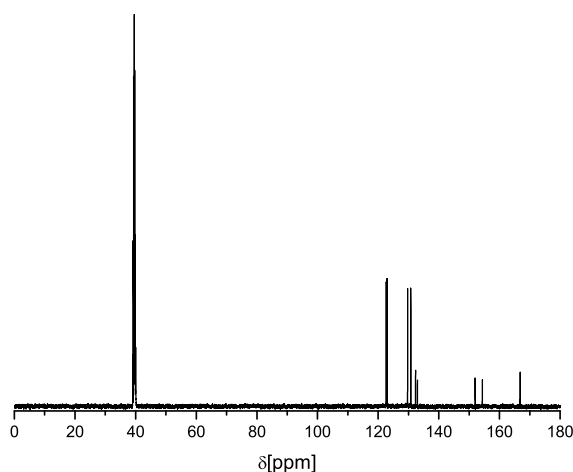


Abbildung A.13. ^{13}C -NMR-Spektrum des 4-Phenylazobenzoylchlorids (4).

A.2.5 SiTi2

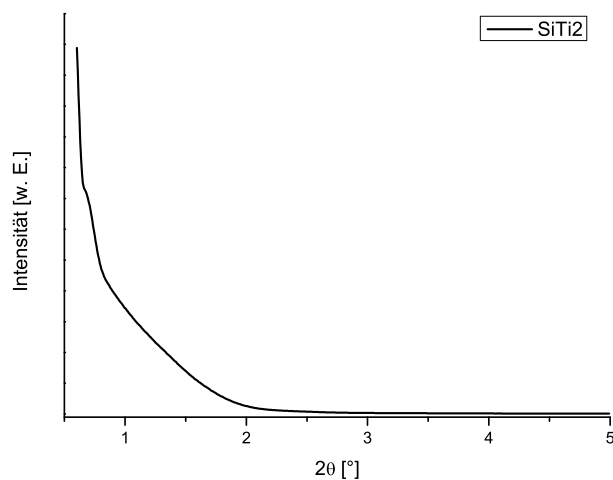


Abbildung A.14. Röntgenpulverdiffraktogramm von SiTi2 im Kleinwinkelbereich.

Katalytische Tests

Es wurden 5 mL einer 2 mM wässrigen Rhodamin B (RhB)-Lösung in einem Kolben auf 30°C erwärmt. Anschließend wurden 10 mg SiTi2 bzw. 10 mg SiTi2 und 0.5 mL/1 mL H_2O_2 -Lösung (35%-ig) zugegeben. Die Lösung wurde bei 30°C für eine Stunde gehalten und anschließend filtriert.

A.2.6 SiTi1

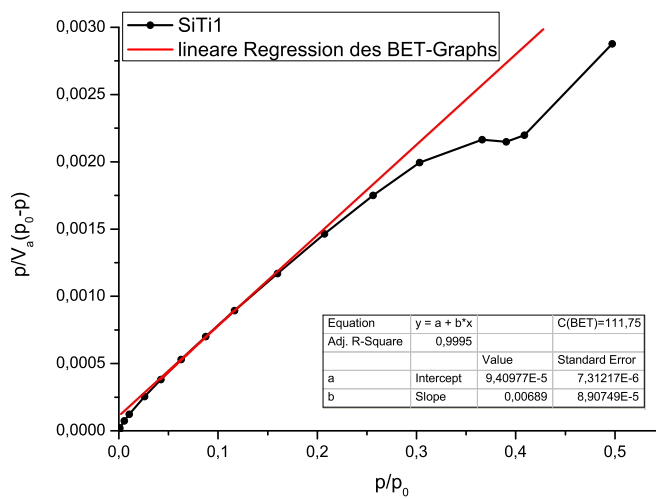


Abbildung A.15. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von SiTi1.

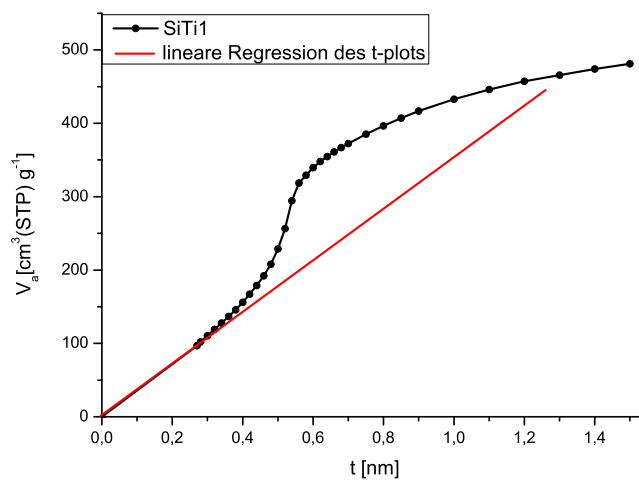


Abbildung A.16. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von SiTi1.

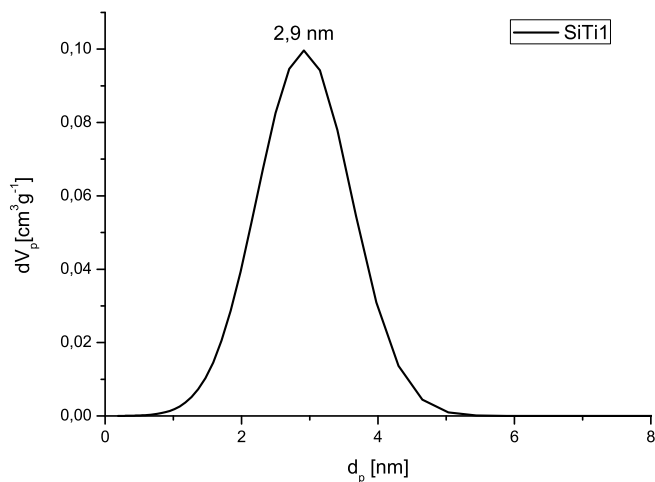


Abbildung A.17. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von SiTi1.

A.2.7 PMO-143

Das IR-Spektrum von PMO-143 zeigt ausschließlich Absorptionsbanden, die auch beim reinen benzylverbrückten PMO (Abbildung 4.14) gefunden werden können. Es gibt somit keine Anzeichen dafür, dass eine Cerspezies erfolgreich eingebaut wurde. In Tabelle A.1 ist die Zuordnung der Banden übersichtlich dargestellt.

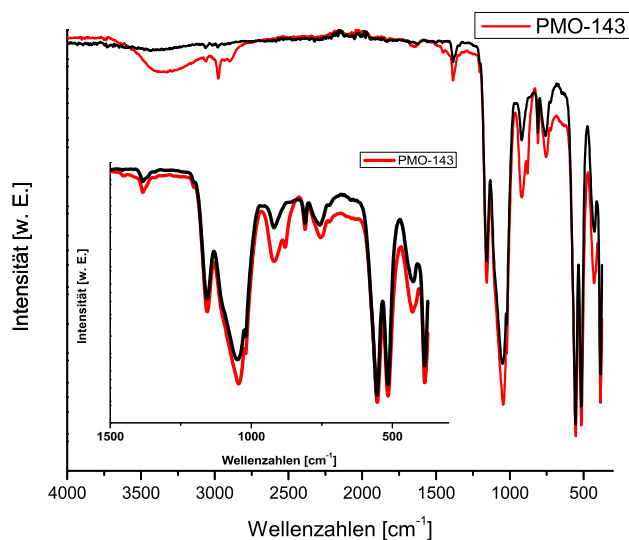


Abbildung A.18. IR-Spektrum von PMO-143.

Tabelle A.1. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-143 (Abbildung A.18) beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3369	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3058	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2980	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2897	$\nu(\text{C-H})$ [220–222]
1635	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1379	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1207	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1159	$\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
1049	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1019	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
919	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
880	$\nu(\text{Si-OH})$ [190]
810	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
753	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
723	$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ [174, 189]
554	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
515	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
426	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
387	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-143 zeigt im Kleinwinkelbereich bei $1,9^\circ 2\theta$ einen intensiven Reflex, der dem (10)-Reflex der hexagonalen Porenstruktur zugeordnet werden kann. Im Weitwinkelbereich sind drei Reflexe bei $11,6$, $20,7$ und $23,4^\circ 2\theta$ sichtbar, die der periodischen Anordnung der Benzolringe im PMO und β -Quarz zugeordnet werden können. [43, 197]. Es lässt sich eine Porengröße von $2,7$ nm abschätzen.

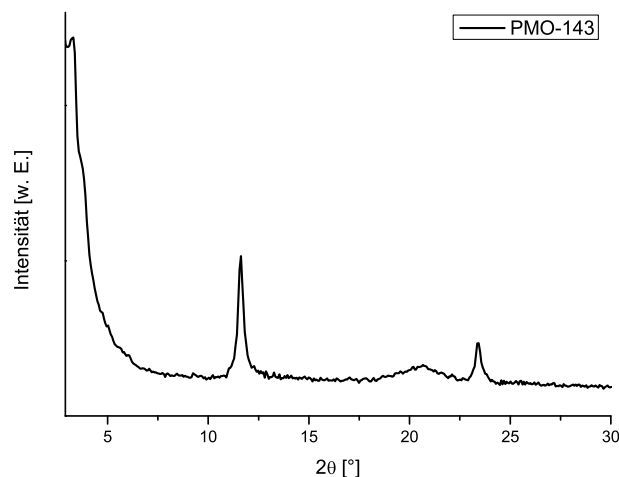


Abbildung A.19. Pulverdiffraktogramm von PMO-143.

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme in Abbildung A.20 stimmt gut mit der Stickstoffphysisorptionsisotherme des reinen benzylverbrückten PMO in Abbildung 4.19 überein. Die BET-Auswertung (Abbildung A.21) ergibt eine spezifische Oberfläche von $715 (\pm 380) \frac{m^2}{g}$ und die t-plot-Auswertung (Abbildung A.22) ergibt eine Porengröße von 2,7 nm. Die erhaltenen Werte stimmen mit denen des benzylverbrückten PMO (Templat=OTAC) überein.

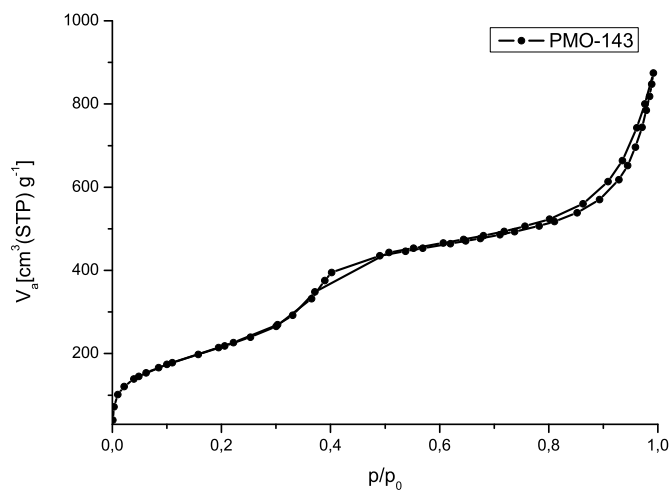


Abbildung A.20. Stickstoffphysisorption von PMO-143.

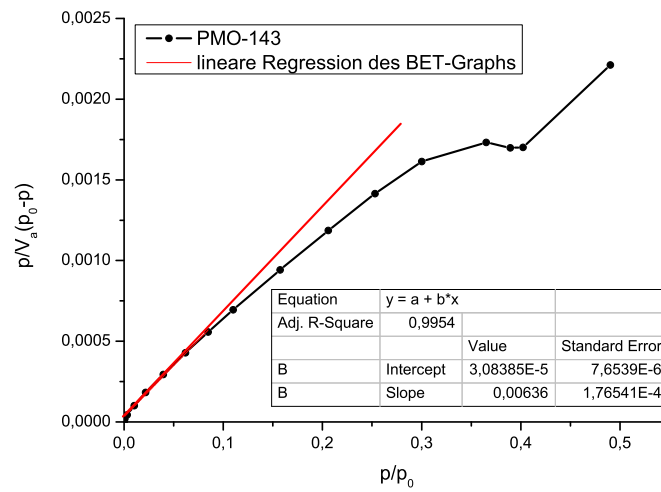


Abbildung A.21. BET-Auswertung von PMO-143.

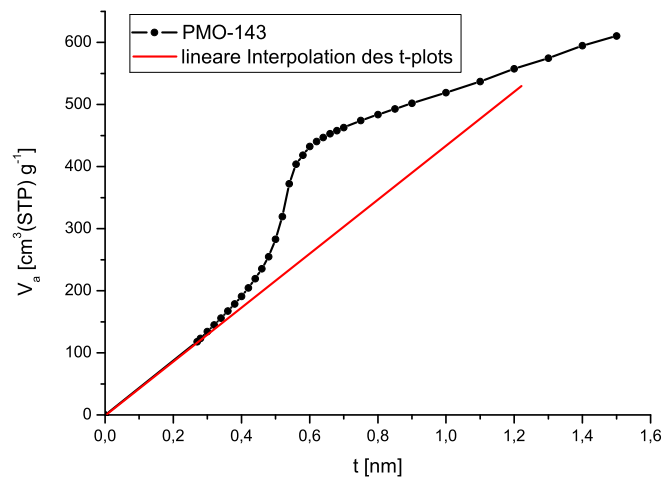


Abbildung A.22. t-plot-Auswertung von PMO-143.

A.2.8 PMO-145

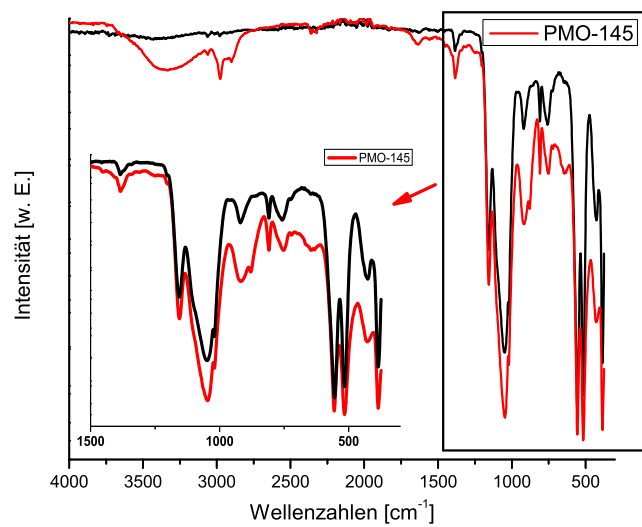


Abbildung A.23. IR-Spektrum von PMO-145.

Tabelle A.2. Zuordnung der im IR-Spektrum von PMO-145 (Abbildung A.23) beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3353	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3061	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 185]
2979	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 185]
2905	$\nu(\text{C-H})$ [220–222]
2354	$\nu(\text{CO}_2)$ [213–216]
2328	$\nu(\text{CO}_2)$ [213–216]
1636	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1382	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174]
1204	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1157	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
1047	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166–169]
1022	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
918	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
880	$\nu(\text{Si-OH})$ [190]
810	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166–168, 171, 172]
753	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
723	$\delta_{oop}(\text{C-H})$ [174, 189]
645	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187–189]
557	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
517	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
426	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
386	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [189]

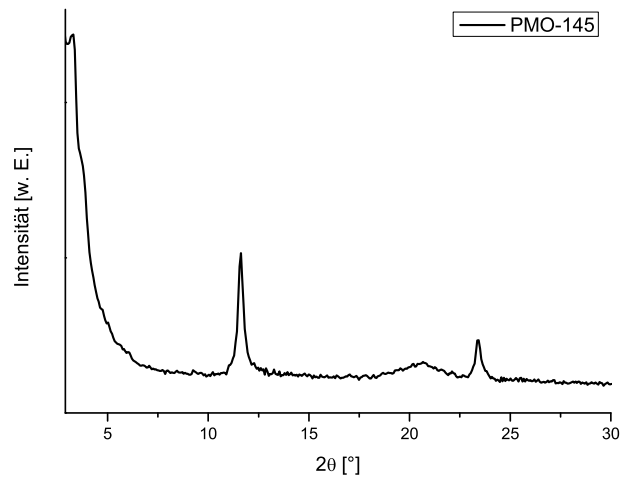


Abbildung A.24. Pulverdiffraktogramm von PMO-145.

A.2.9 PMO-152

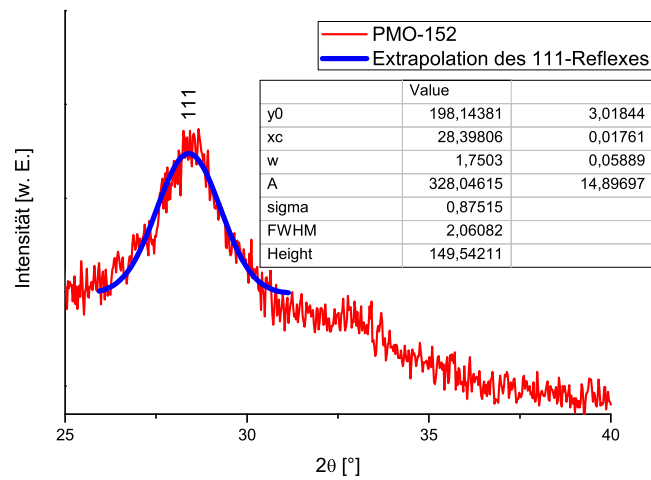


Abbildung A.25. Pulverdiffraktogramm von PMO-152 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrer-Gleichung.

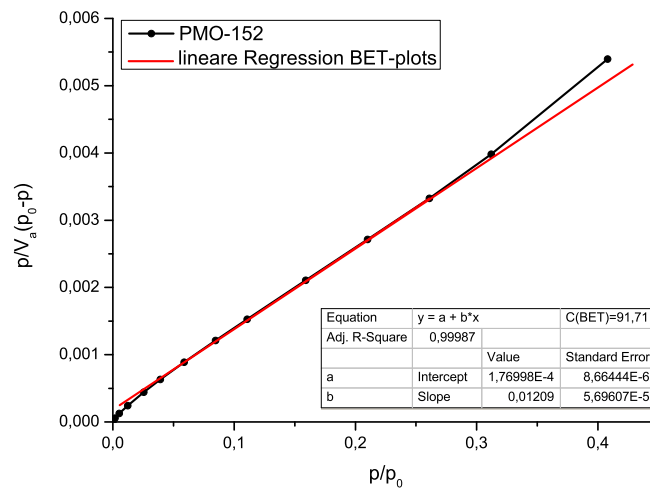


Abbildung A.26. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-152.

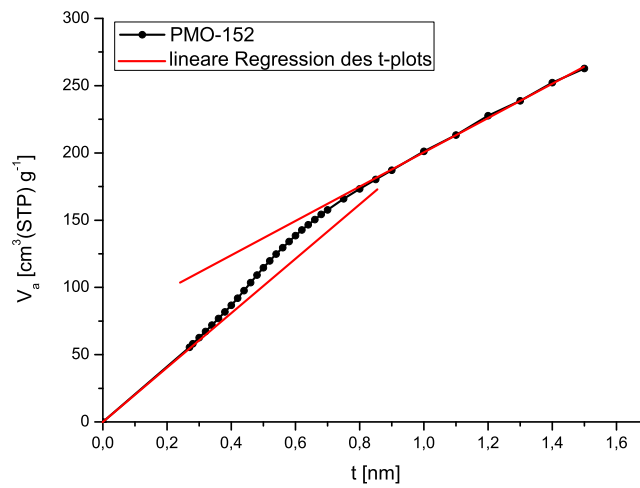


Abbildung A.27. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-152.

A.2.10 PMO-153

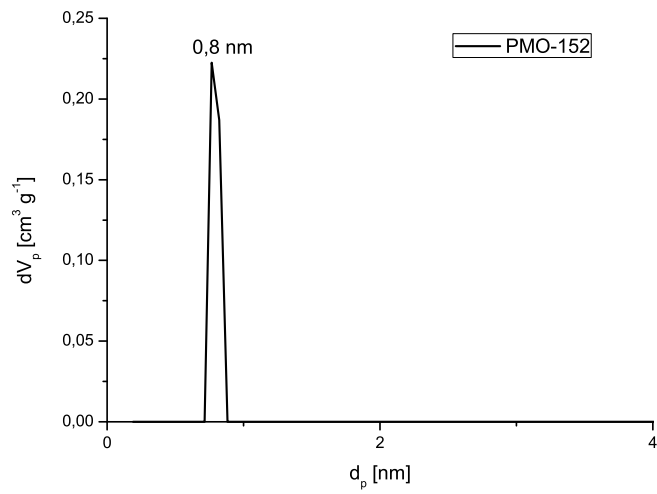


Abbildung A.28. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-152.

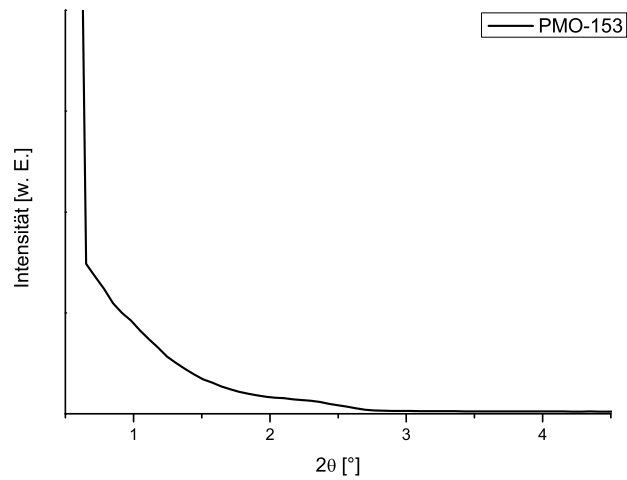


Abbildung A.29. Pulverdiffraktogramm von PMO-153 im Kleinwinkelbereich.

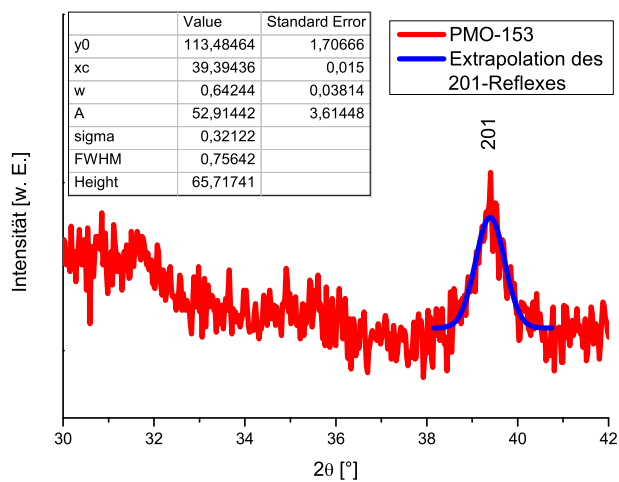


Abbildung A.30. Pulverdiffraktogramm von PMO-153 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrer-Gleichung.

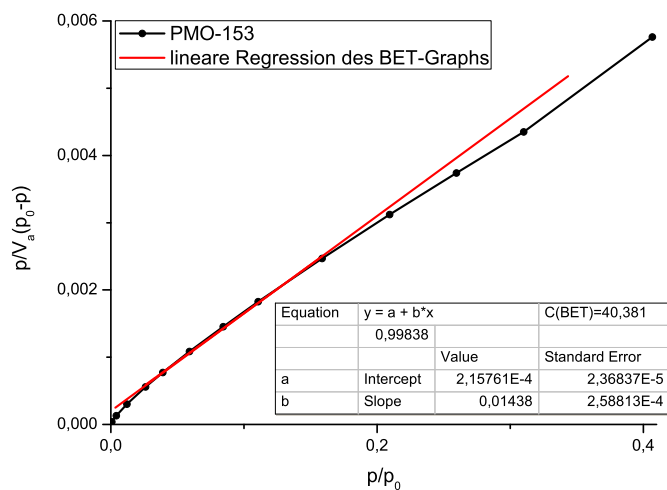


Abbildung A.31. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-153.

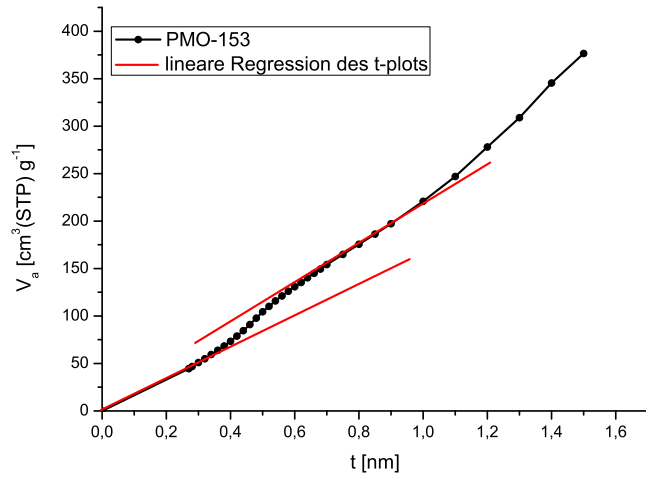


Abbildung A.32. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-153.

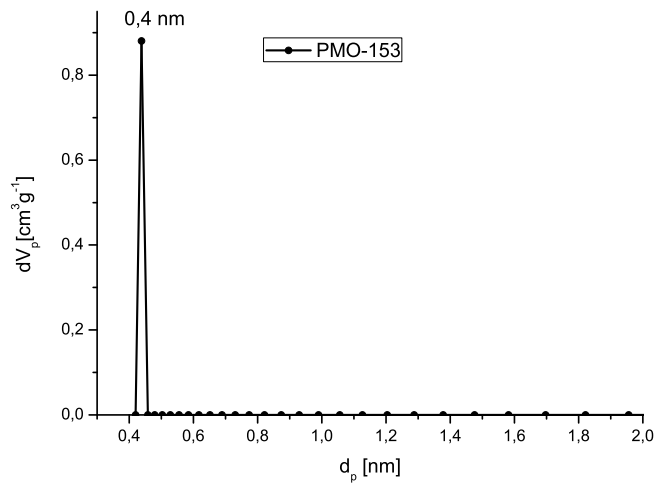


Abbildung A.33. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-153.

A.2.11 HG-9

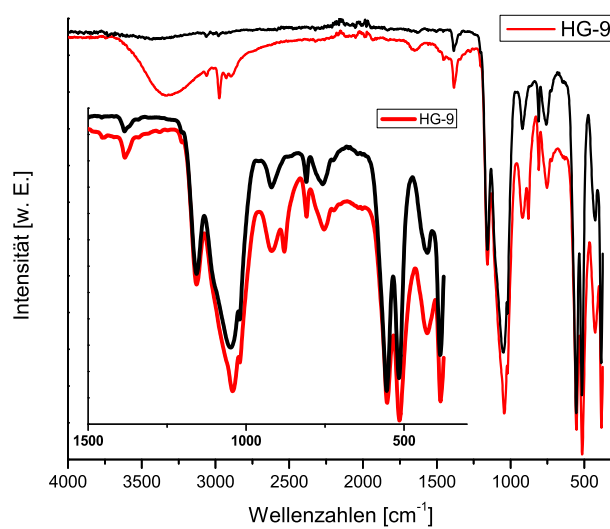


Abbildung A.34. IR-Spektrum von HG-9.

Tabelle A.3. Zuordnung der im IR-Spektrum beobachteten Banden von HG-9.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3314	$\nu(\text{O-H})$ [162, 163]
3064	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2971	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174, 185]
2929	$\nu(\text{C-H})$ [220-222]
2898	$\nu(\text{C-H})$ [220-222]
1649	$\delta(\text{O-H})$ (aus adsorbiertem Wasser) [162, 163]
1383	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [174]
1208	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
1157	$\delta_{ip}(\text{C-H})$ [174, 187-189]
1042	$\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$ [166-169]
1017	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
919	$\nu(\text{Si-O})$ [162, 172]
880	$\nu(\text{Si-OH})$ [190]
812	$\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ [162, 163, 166-168, 171, 172]
754	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
718	$\delta_{oop}(\text{C-H})$ [174, 189]
553	$\delta(\text{Si-O}_3)$ [193]
514	$\nu(\text{Si-C})$ [174, 191]
427	$\delta(\text{Si-O-Si})$ [163]
384	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch-H}})$ [189]

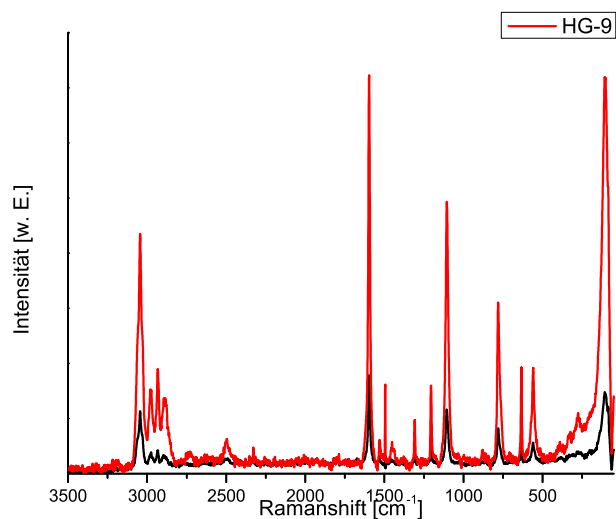


Abbildung A.35. Raman-Spektrum von HG-9.

Tabelle A.4. Zuordnung der im Raman-Spektrum von HG-9 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung
3037	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2976	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [235]
2934	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2893	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
1598	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1308	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1205	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
1107	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
782	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
637	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
108	E_g (α -Quarz) [233, 234, 242]

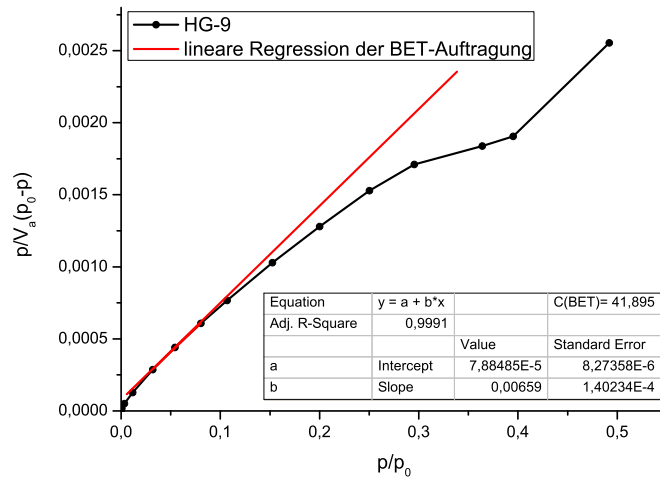


Abbildung A.36. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HG-9.

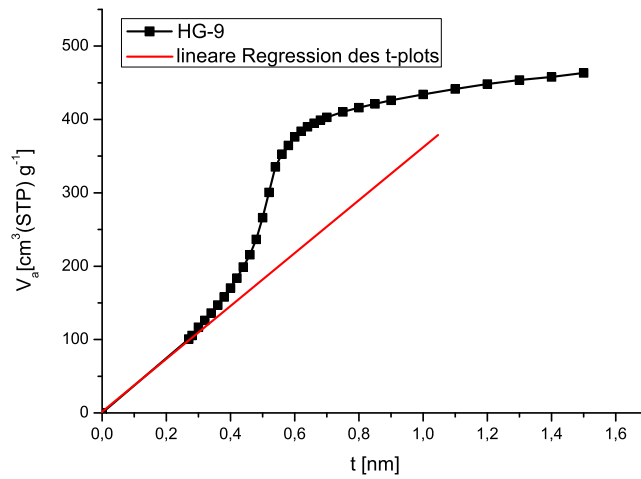


Abbildung A.37. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von HG-9.

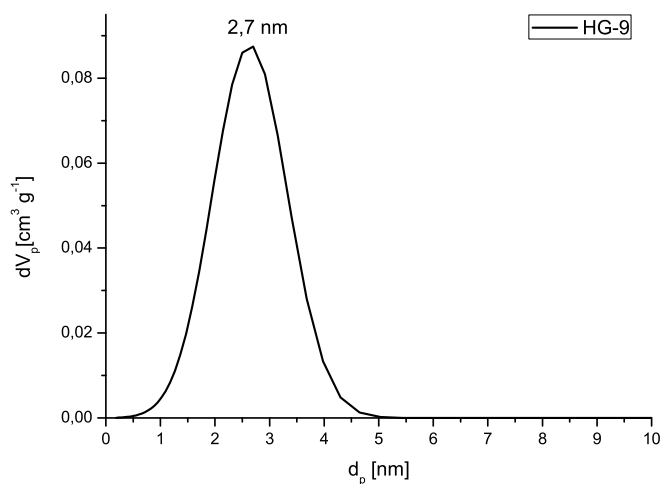


Abbildung A.38. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von HG-9.

A.2.12 PMO-154

Beim Vergleich der Raman-Spektren von PMO-154 und PMO(OTAC) (Abbildung A.39, rot und schwarz) fällt generell auf, dass die Qualität des Ramanspektrums von PMO-154 sehr schlecht ist und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei PMO-154 sehr schlecht ist. Daher sind die Daten nur tabellarisch (siehe Tabelle A.5) gebündelt dargestellt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ramanspektren von PMO-154 und PMO(OTAC) gut übereinstimmen.

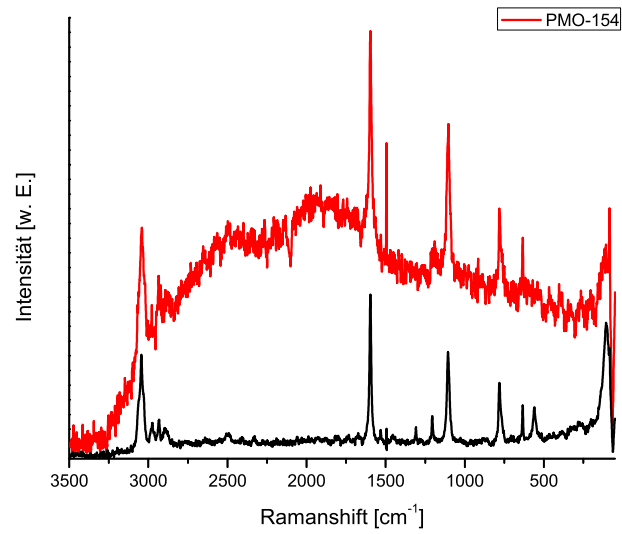


Abbildung A.39. Raman-Spektrum von PMO-154 (rot).

Tabelle A.5. Zuordnung der im Raman-Spektrum von PMO-154 beobachteten Banden.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
3041	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [235]
2979	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2938	$\nu_{\text{asym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
2886	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$ [236]
1594	$\nu(\text{C-C}_{\text{aromatisch}})$ [193, 237]
1309	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [193]
1190	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [174, 193]
1107	$\nu(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
776	$\delta(\text{C-C}_{\text{Ringschwingung}})$ [237]
632	$\delta(\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-H})$ [237]
115	E_g (α -Quarz) [233, 234, 242]

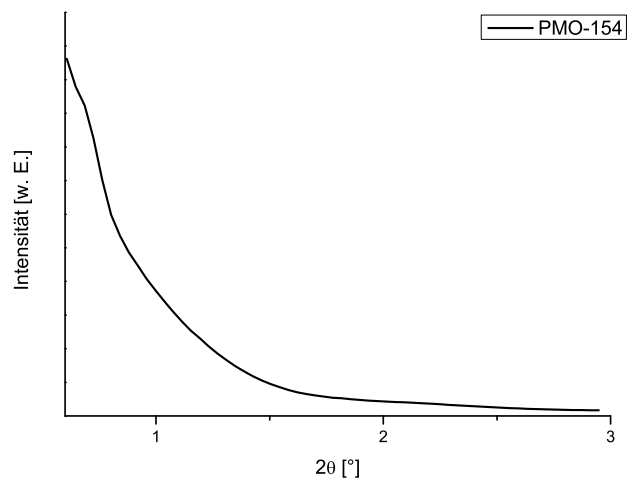


Abbildung A.40. Pulverdiffraktogramm im Kleinwinkelbereich von PMO-154.

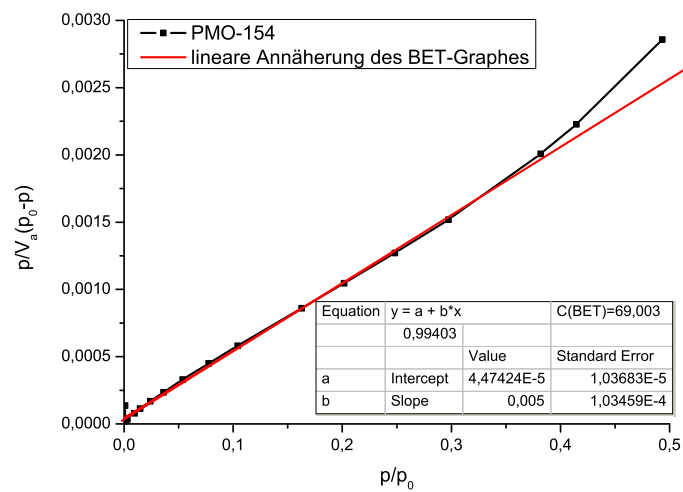


Abbildung A.41. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-154.

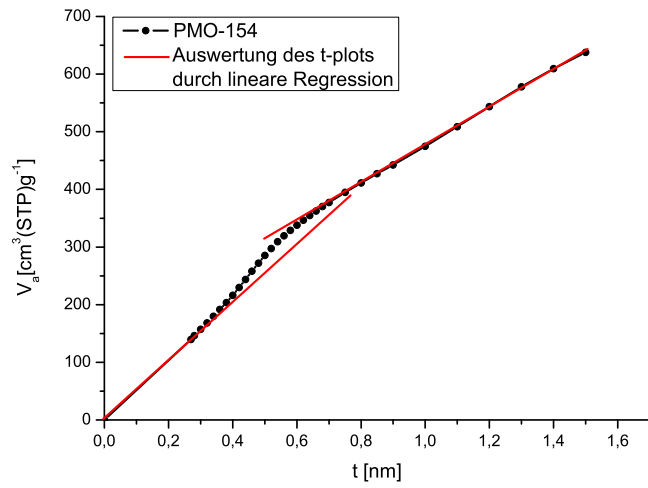


Abbildung A.42. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-154.

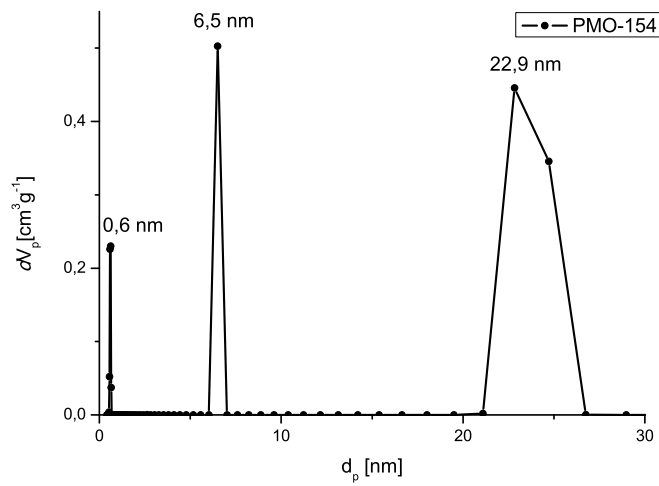
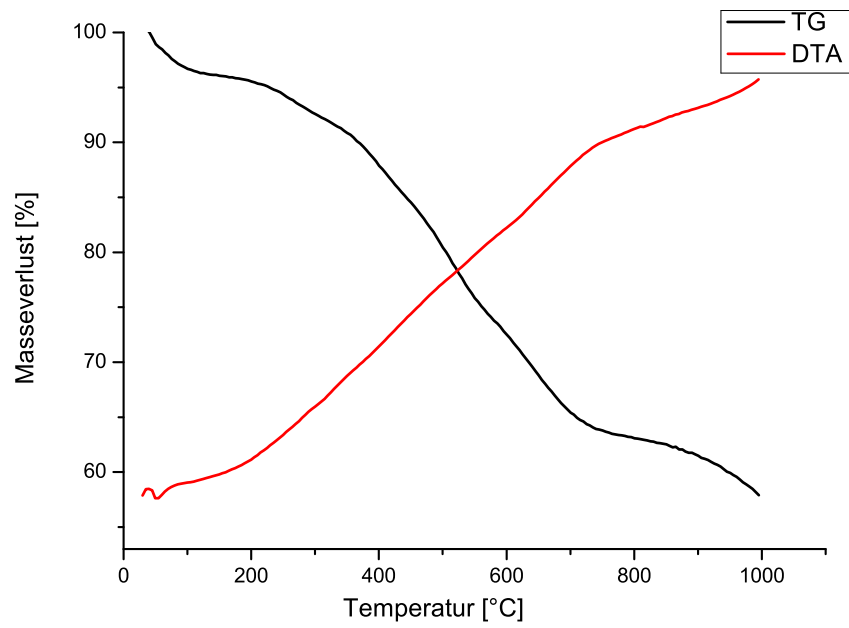


Abbildung A.43. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-154.

DTA-TG:

Abbildung A.44. DTA-TG von PMO-154; Gas: N₂.

3 Stufen sind zu erkennen:

Tabelle A.6. DTA-TG von PMO-154 (N₂-Messung).

Temperatur [°C]	Masseverlust [%]
164	4,76
355	5,19
813	27,74

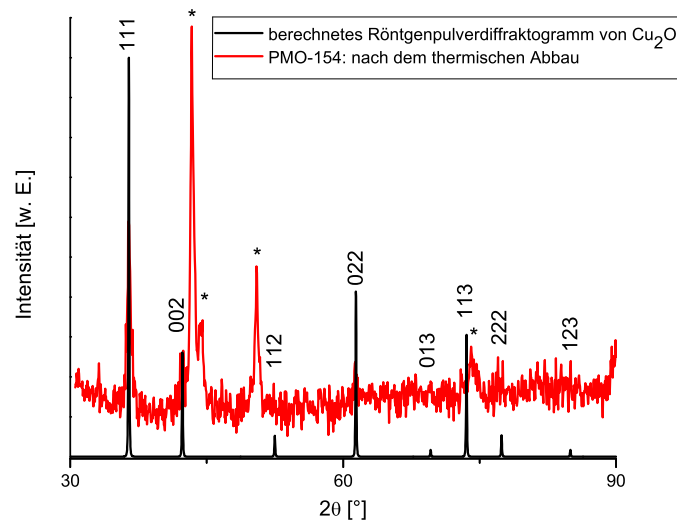


Abbildung A.45. Pulverdiffraktogramm nach dem thermischen Abbau von PMO-154 (mit * sind Reflexe, die vom Proben­träger stammen, gekennzeichnet).

Der Rückstand des thermischen Abbaus konnte Cu_2O zugeordnet werden. [422]

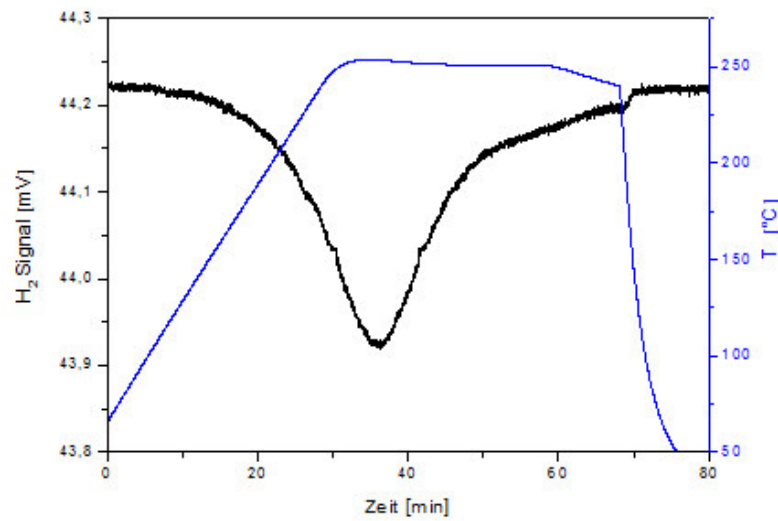


Abbildung A.46. thermische Reduktion der Probe PMO-154 mit elementarem Wasserstoff.

A.2.13 PMO-155

Synthese von PMO-155 in der *in-situ*-Kristallisationszelle

0,11 g (0,5 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL H_2O und 1,67 g (7,0 mmol) OTAC wurden in 50 g H_2O und 4,63 g 6M NaOH bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurde die $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugeben und für 5 Min. gerührt. Dann wurden 0,99 g (2,5 mmol) BTEB zugegeben. Die Lösung wurde zunächst bei Raumtemperatur für 10 min gerührt und für 24 Std. bei 95 °C unter Rückschluss in der *in-situ*-Kristallisationszelle unter Rühren getempert. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit H_2O und Ethanol gewaschen (Ausbeute, unextrahiert : 1,16 g) und im Soxhlet mit Ethanol : HCl, 1000 : 37 mL für 30 Std. extrahiert. Es wurden 0,15 g eines hellblau gefärbten Feststoffs erhalten.

Tabelle A.7. Elementaranalyse von PMO-155.

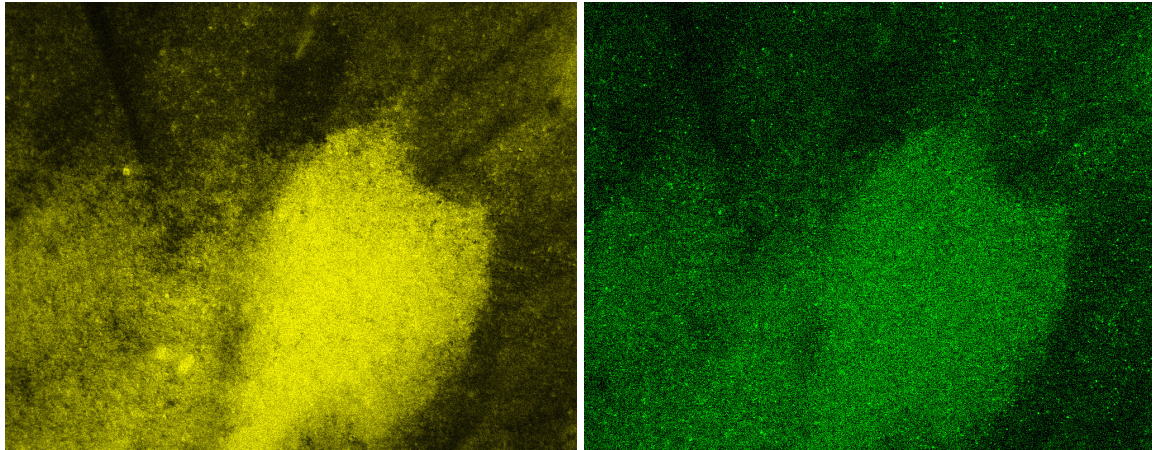
	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet _{PMO-155}	0.00	33.56	4.16
gemessen _{PMO-155}	0.19	31.46	3.33

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten gut überein. Der Stickstoffanteil ist auf geringe Reste an Nitrat-Ionen im Netzwerk zurückzuführen.

EDX-Analyse von PMO-155

Aus der EDX-Analyse wird ein Verhältnis von Si zu Cu von 10 zu 1 erhalten und ist somit exakt vergleichbar mit PMO-154.

Das EDX-mapping (A.47) zeigt, dass Silicium und Kupfer homogen in der Probe verteilt vorliegen.



(a) Detektion der SiK-Linie (PMO-155).

(b) Detektion der CuK-Linie (PMO-155).

Abbildung A.47. EDX-mapping von PMO-155.

Röntgenpulverdiffraktometrie von PMO-155

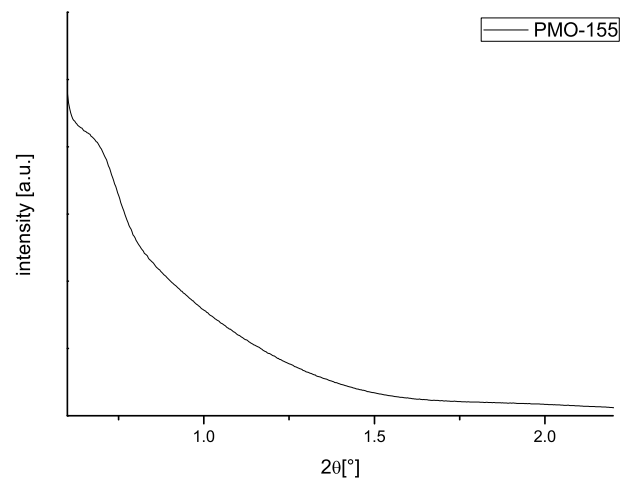


Abbildung A.48. Pulverdiffraktogramm von PMO-155 (kleiner Winkelbereich).

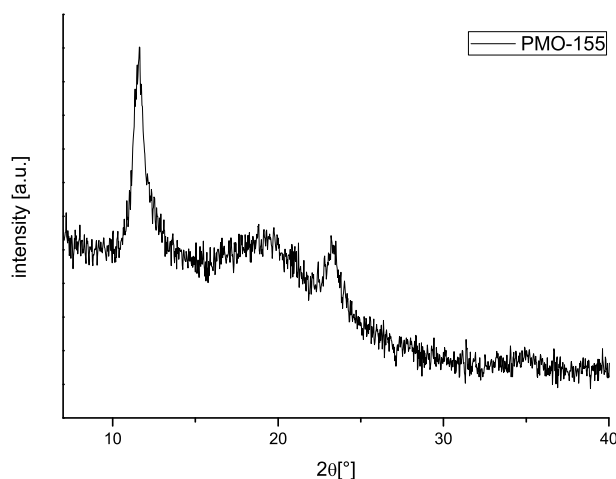


Abbildung A.49. Pulverdiffraktogramm von PMO-155 (größerer Winkelbereich).

Stickstoffphysisorption von PMO-155

Aus der Stickstoffphysisorptionsmessung von PMO-155 (Abbildung A.50) lässt sich eine spezifische Oberfläche von $1027 (\pm 486) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (BET, Abbildung A.51) erhalten. Es ergab sich nach t-plot (Abbildung A.52) eine Porengröße von 1,6 nm. Die DFT-Auswertung der Adsorptionsisotherme von PMO-155 (Abbildung A.53) zeigt zwei Maxima und weist somit auf Porengrößen von 2,2 und 3,7 nm im Material hin. Es handelt sich wie bei dem analog hergestellten PMO-154, um ein nicht geordnetes Material mit vergleichbaren Sorptionseigenschaften.

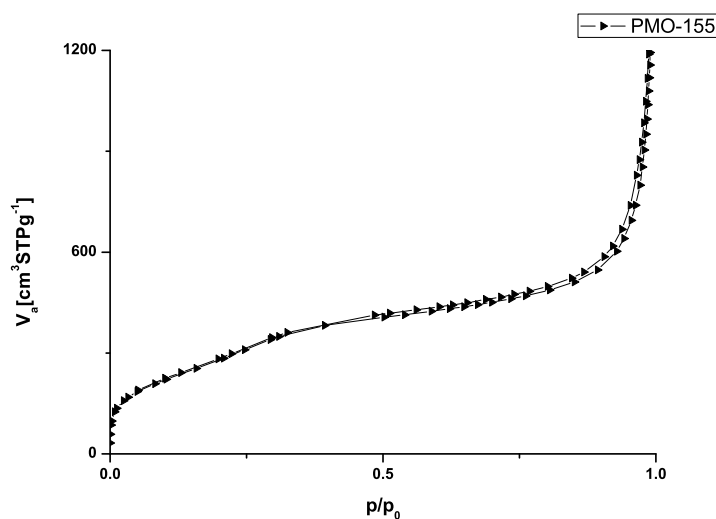


Abbildung A.50. Stickstoffphysisorptionsisothermen von PMO-155.

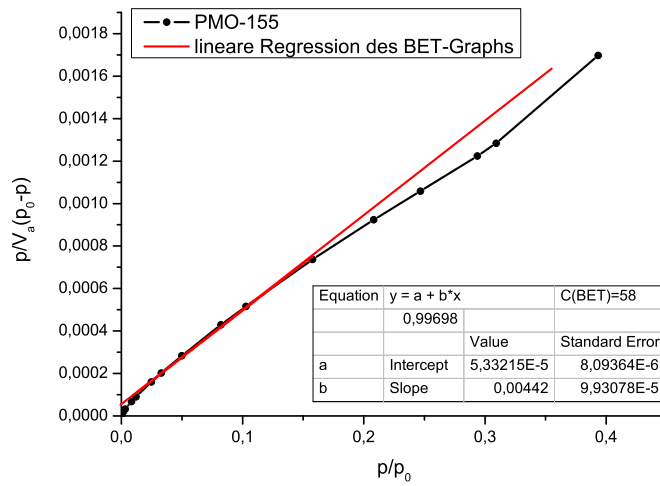


Abbildung A.51. BET-Auswertung von PMO-155.

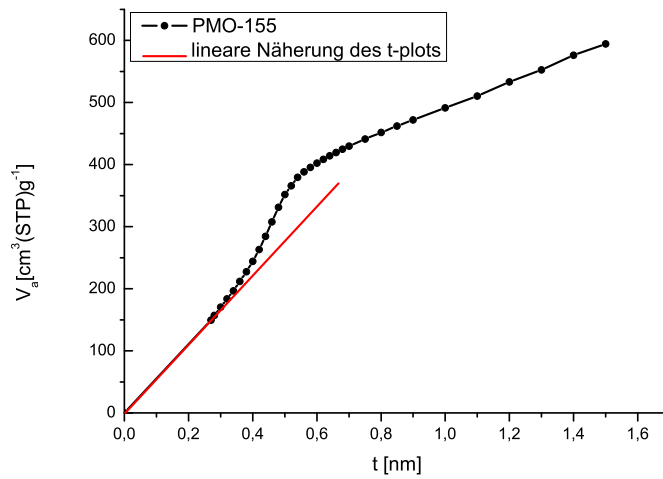


Abbildung A.52. t-plot-Auswertung von PMO-155.

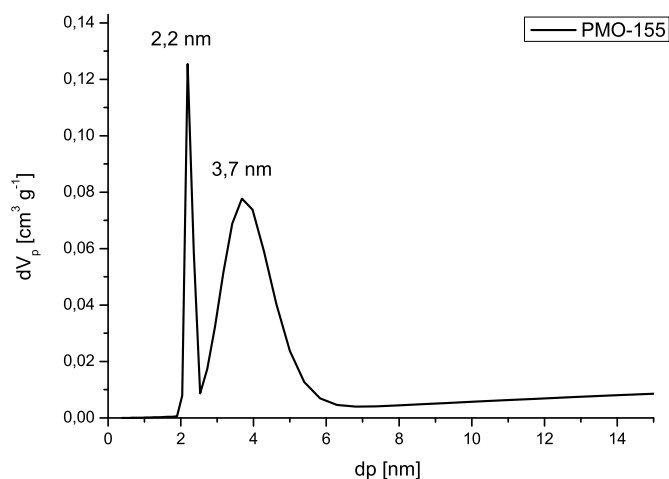


Abbildung A.53. DFT-Auswertung von PMO-155.

A.2.14 *in-situ*-IR-Untersuchungen zur Bildung von periodisch mesoporösen Organosilica-Netzwerken

Experimentelle Durchführung:

Für die Synthese wurde die Vorschrift von *Inagaki et al.*^[43] benutzt und die Bildung des PMOs zeitabhängig mit *in-situ* ATR-FT-IR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden 1,666 g (4,79 mmol) OTAC in 50 g dest. Wasser und 4,000 g einer 6 M NaOH-Lösung bei 50 °C vollständig gelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung wurde in einen 100 mL Glasreaktor (Abbildung 3.1) mit Magnetrührer überführt und direkt IR-Spektren als Referenz aufgenommen. Anschließend wurden 2,000 g (4,97 mmol) BTEB unter Rühren zugegeben und der Verlauf der Reaktion über 20 h bei Raumtemperatur verfolgt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 95 °C aufgeheizt und der Reaktionsverlauf für weitere 20 Stunden untersucht.

Tabelle A.8. Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden während der Raumtemperatur- und Aufheizphase in chronologischer Reihenfolge. (Die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der Si-O-Streckschwingungen entstehen durch die unterschiedlichen Strukturen wie Ketten oder Ringe).^[158–160]

Zeit	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
Nach 1 Minute	1166	$\delta(\text{CH}_3)$ [163, 331]
	1145	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174]
	1105	$\nu_{as}(\text{C-C+C-O})$ [163, 331]
	1075	$\nu_{as}(\text{Si-O+C-O})$ [163, 331, 333, 334]
	970	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 172]
	960	$\delta(\text{HCO})$ [163, 331–334]
Nach 2 Minute	1145	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174]
	1047	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–337]
	1004	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–338]
	970	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 172]
	911	$\nu(\text{Si-O}^-)$ [162, 172]
	883	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
Nach 12 Minute	1145	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174]
	1088	$\nu_{as,oop}(\text{Si-O})$ [57, 162, 166, 170, 171, 327, 342]
	1047	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–337]
	1030	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [183, 335, 339]
	1004	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–338]
	970	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 172]
	911	$\nu(\text{Si-O}^-)$ [162, 172]
	883	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
Nach 9 Stunden	1145	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174]
	1095	$\nu_{as,oop}(\text{Si-O})$ [170, 183, 327]
	1047	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–337]
	1030	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [183, 335, 339]
	1004	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–338]
	970	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 172]
	911	$\nu(\text{Si-O}^-)$ [162, 172]
	883	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
	810	$\nu_a(\text{Si-O})$ [167, 168, 170–172, 344]

Tabelle A.9. Die beobachteten IR-Banden in chronologischer Reihenfolge. (Die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der asymmetrischen Si-O-Schwingungen resultieren aus den unterschiedlichen Si-O-Bindungslängen. [158–160, 183])

Zeit	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
Nach 3 Stunden	1145	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174]
	1095	$\nu_{as,oop}(\text{Si-O})$ [170, 183, 327]
	1047	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–337]
	1030	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [183, 335, 339]
	1004	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–338]
	970	$\nu(\text{Si-OH})$ [162, 172]
	911	$\nu(\text{Si-O}^-)$ [162, 172]
	883	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
	810	$\nu_a(\text{Si-O})$ [167, 168, 170–172, 344]
Nach 4 Stunden	1145	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174]
	1095	$\nu_{as,oop}(\text{Si-O})$ [170, 183, 327]
	1047	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–337]
	1020	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 186]
	911	$\nu(\text{Si-O}^-)$ [162, 172]
	883	$\delta(\text{Si-OH})$ [183, 184, 190]
	810	$\nu_a(\text{Si-O})$ [167, 168, 170–172, 344]
Nach 20 Stunden	1203	$\nu(\text{Si-O-Si})$ [169, 186]
	1155	$\delta_{ip}(\text{CH})$ [174, 187, 189]
	1095	$\nu_{as,oop}(\text{Si-O})$ [170, 183, 327]
	1047	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 335–337]
	1020	$\nu_{as,ip}(\text{Si-O-Si})$ [169, 183, 186]
	911	$\nu(\text{Si-O}^-)$ [162, 172]
	810	$\nu_a(\text{Si-O})$ [167, 168, 170–172, 344]

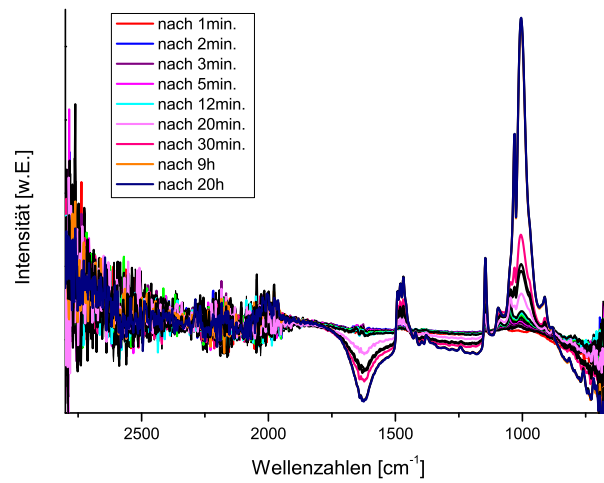


Abbildung A.54. gesamte *in-situ*-IR-Spektren während der Raumtemperaturphase.

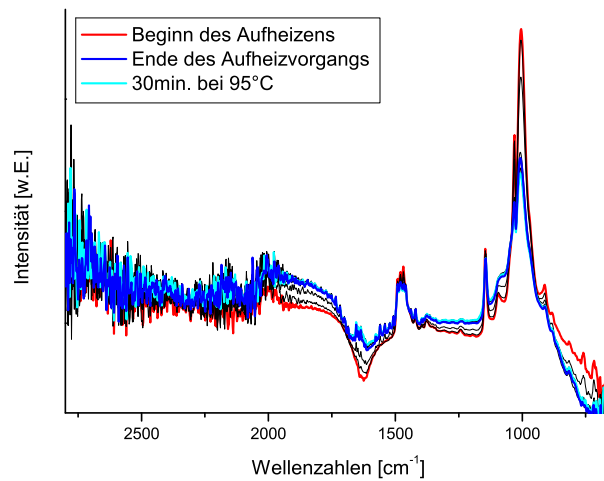


Abbildung A.55. gesamte *in-situ*-IR-Spektren während der Aufheizphase.

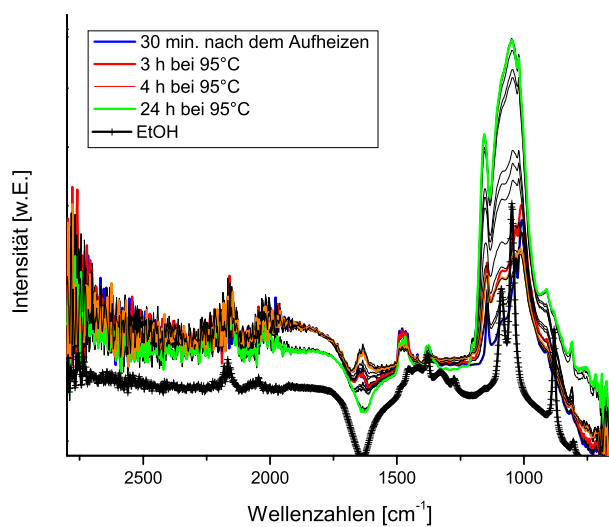


Abbildung A.56. gesamte *in-situ*-IR-Spektren während der Kondensationsphase.

A.2.15 photokatalytisch aktive Tantaloxid-Partikel

Auswertung der gaschromatographischen Daten aus der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung

Das erhaltene Gasgemisch wird anschließend gaschromatographisch (GC) untersucht und der prozentuale Wassergehalt im Gemisch ermittelt. Die Menge an entstandenem Wasserstoff kann durch Einrechnen des prozentualen Wasserstoffgehalts am gesamten Gasvolumen und Verwendung des idealen Gasgesetzes ermittelt werden.

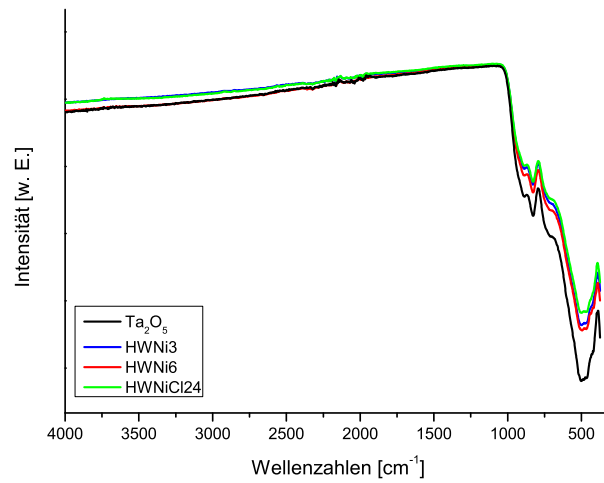


Abbildung A.57. IR-Spektrum der Tantaloxidpartikel, die mit Nickeloxid modifiziert wurden.

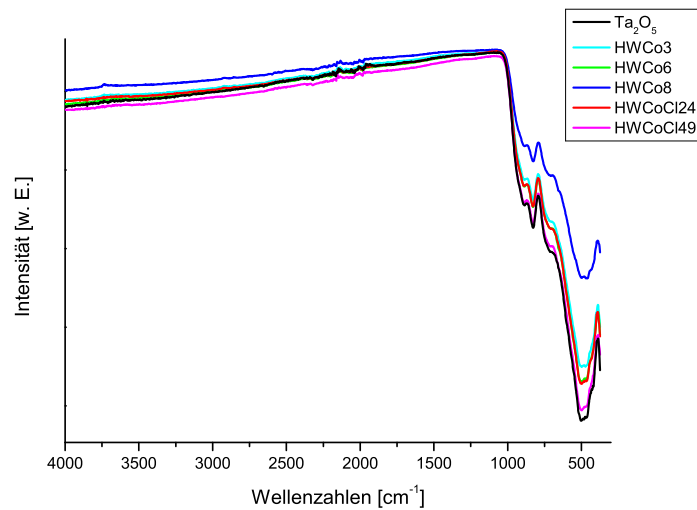


Abbildung A.58. IR-Spektrum der Tantaloxidpartikel, die mit Cobaltoxid modifiziert wurden.

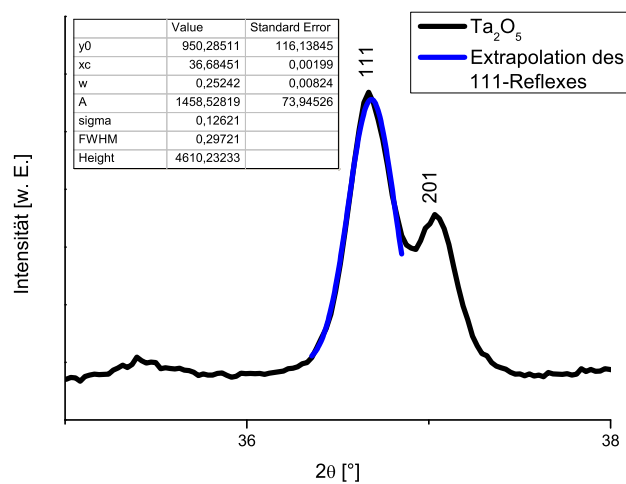


Abbildung A.59. Pulverdiffraktogramm des verwendeten Ta_2O_5 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.

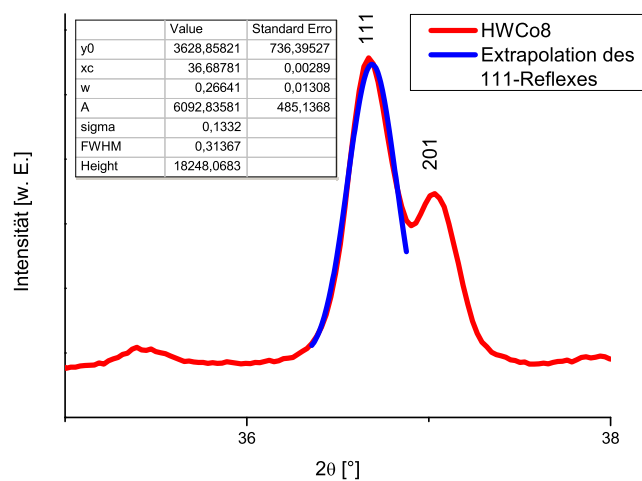


Abbildung A.60. Pulverdiffraktogramm einer mit Cobaltoxid imprägnierten Ta_2O_5 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.

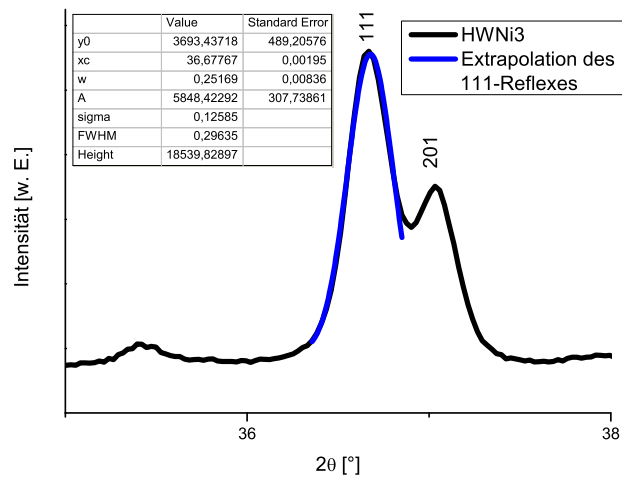


Abbildung A.61. Pulverdiffraktogramm einer mit Nickeloxid imprägnierten Ta_2O_5 mit den erhaltenen Parametern für die Scherrergleichung.

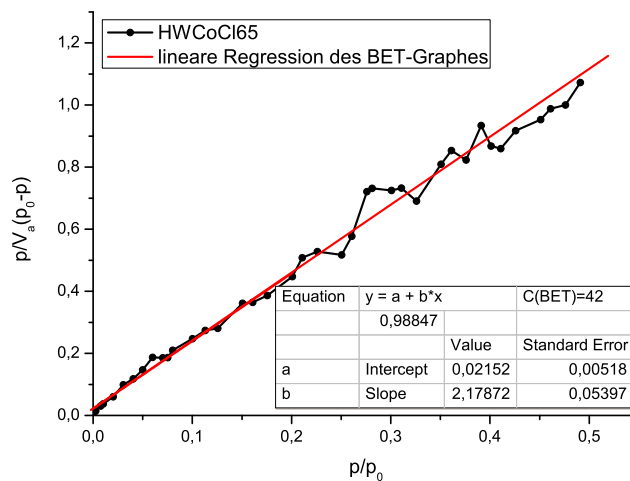


Abbildung A.62. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwCoCl65.

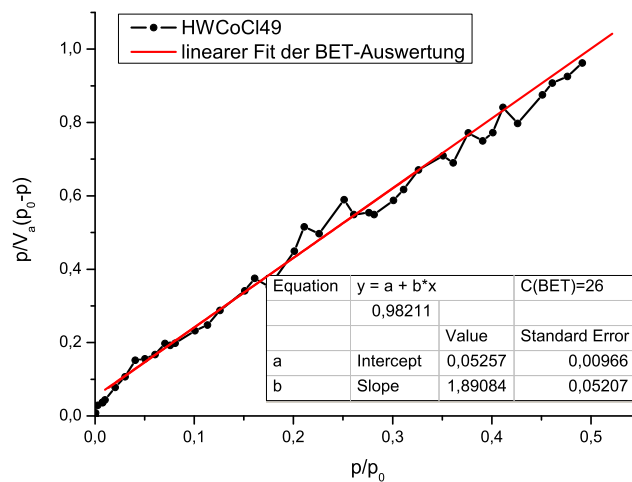


Abbildung A.63. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwCoCl49.

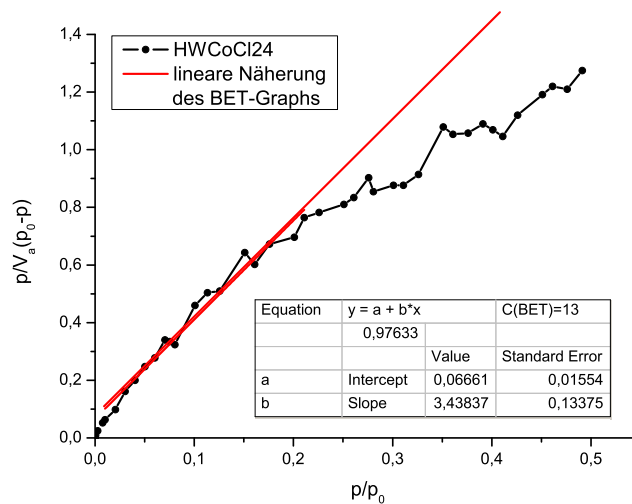


Abbildung A.64. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwCoCl24.

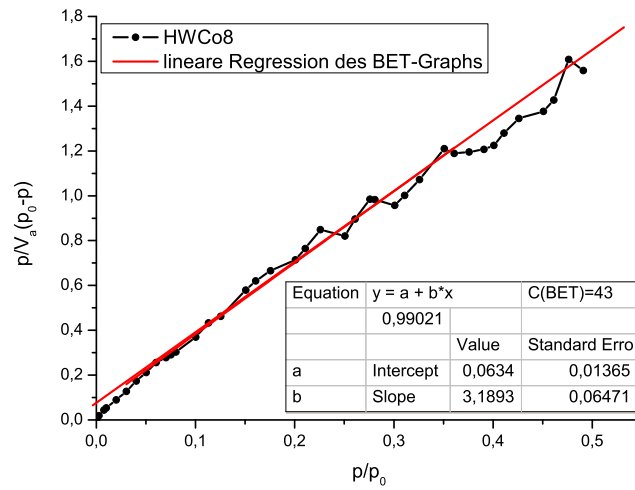


Abbildung A.65. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwCo8.

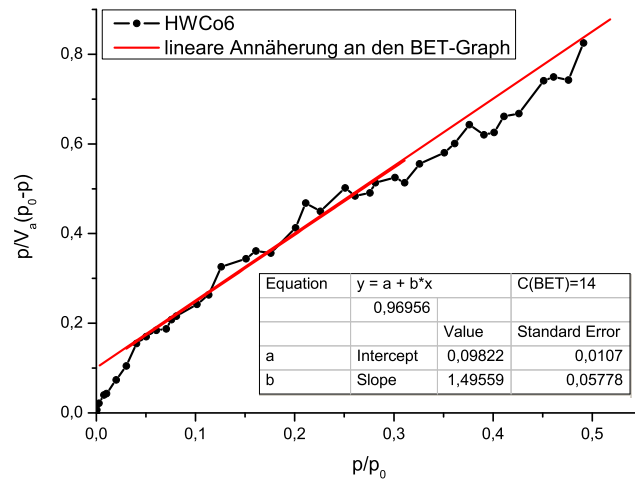


Abbildung A.66. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwCo6.

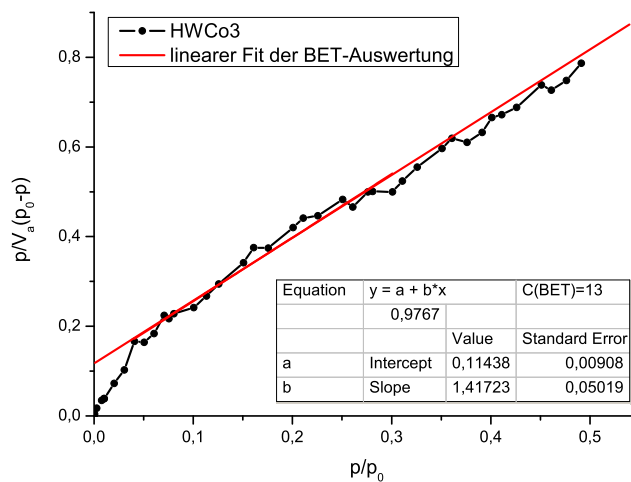


Abbildung A.67. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwCo3.

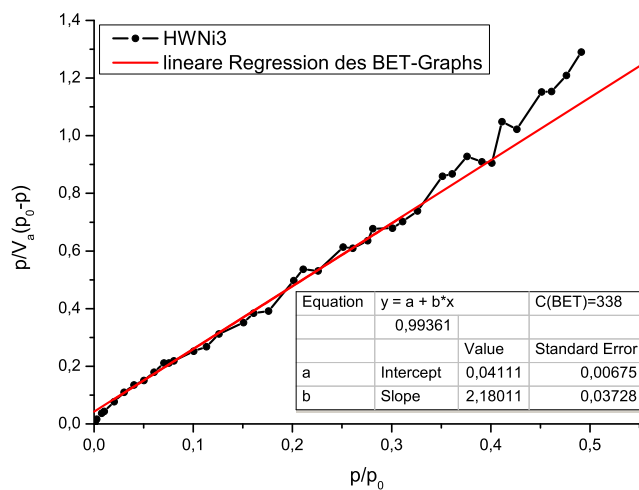


Abbildung A.68. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HwNi3.

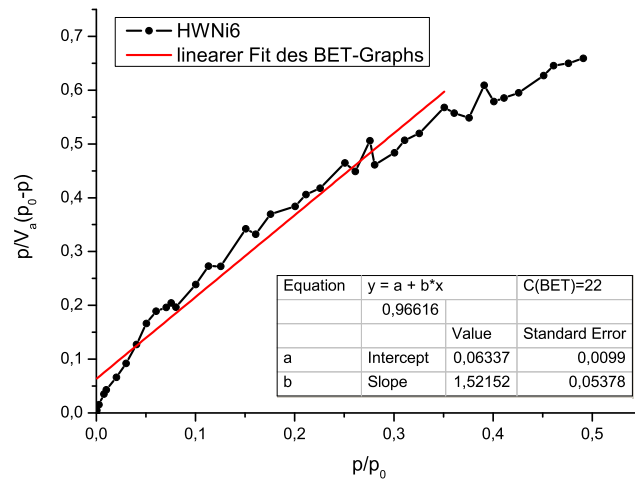


Abbildung A.69. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWNi6.

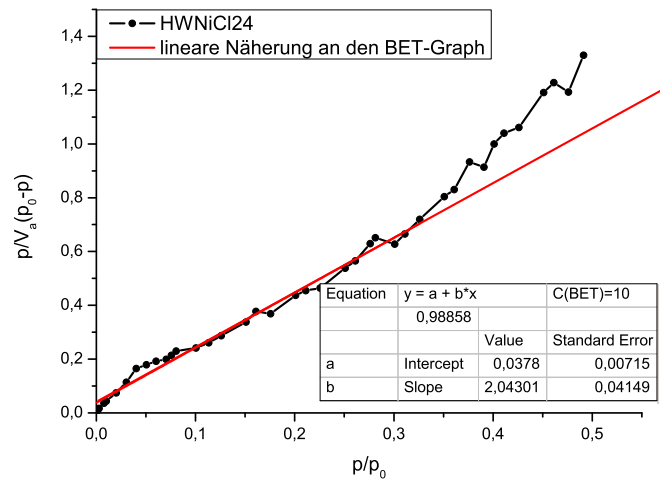


Abbildung A.70. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWNiCl24.



Abbildung A.71. Nickelnachweis mit Dimethylglyoxim.

A.2.16 poröse silicahaltige Tantaloxidproben

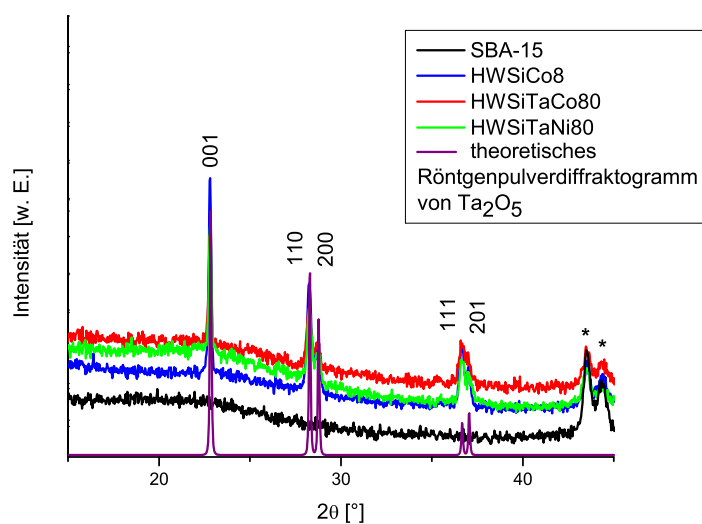


Abbildung A.72. Röntgenpulverdiffraktogramm aller porösen, tantalhaltigen Silica-proben im Weitwinkelbereich (mit * gekennzeichnete Reflexe stammen vom Probenträger).

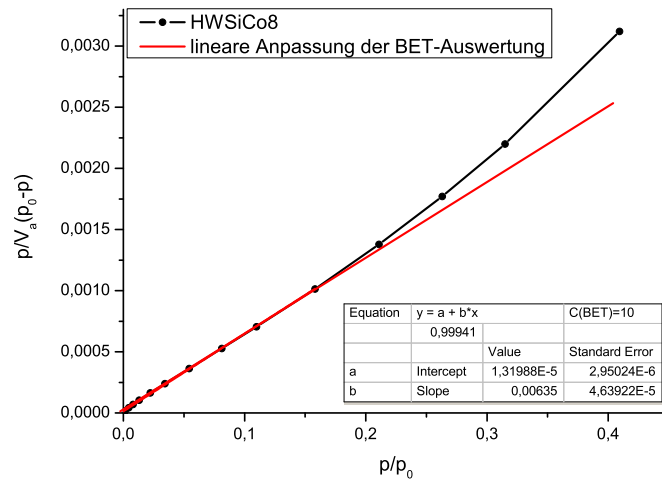


Abbildung A.73. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSiCo8.

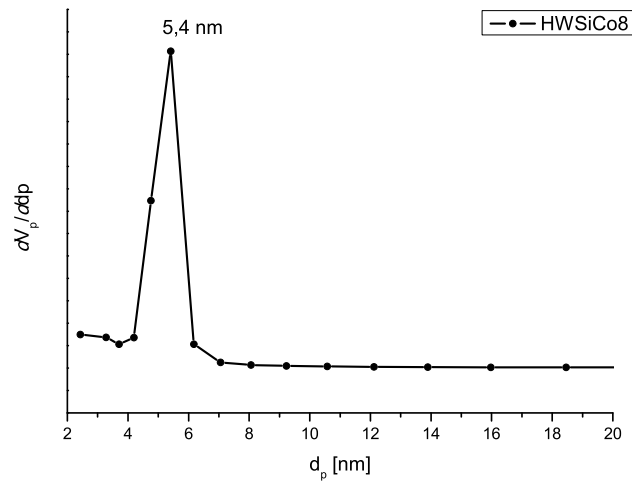


Abbildung A.74. BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSiCo8.

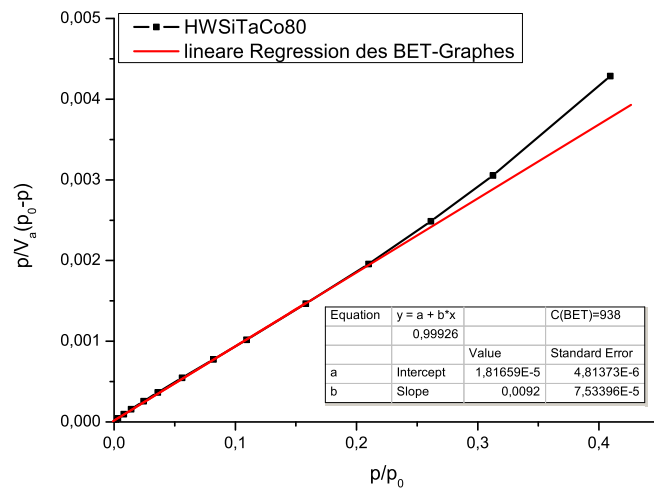


Abbildung A.75. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSiTaCo80.

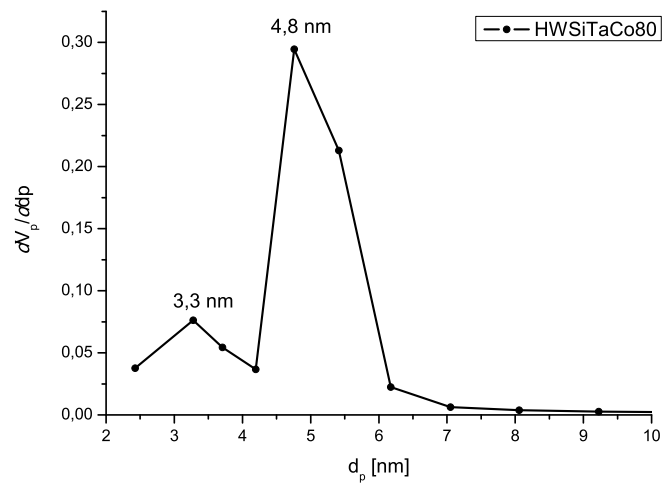


Abbildung A.76. BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSiTaCo80.

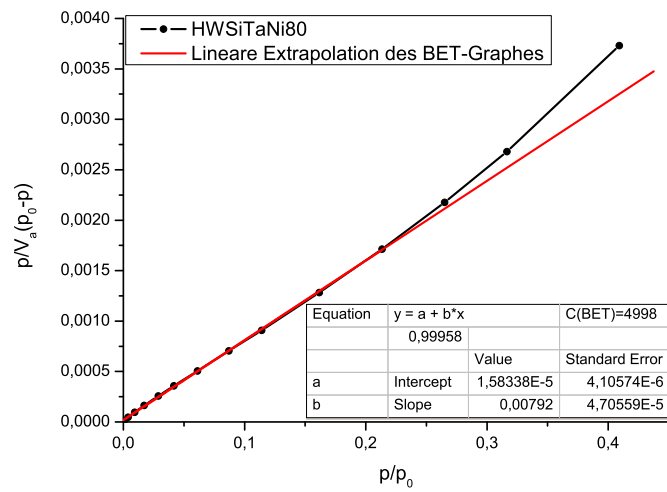


Abbildung A.77. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSiTaNi80.

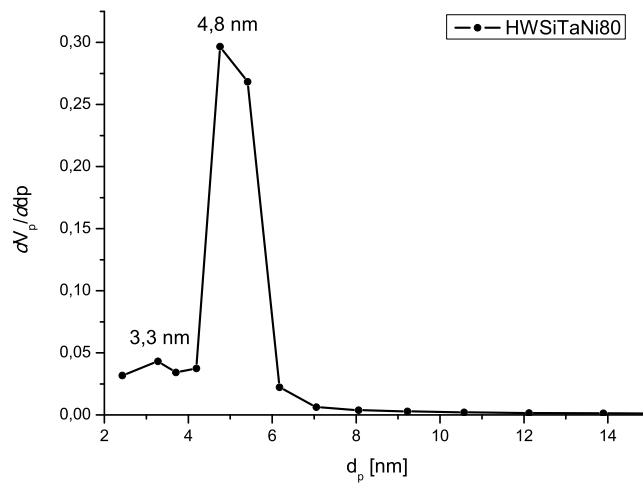


Abbildung A.78. BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSiTaNi80.

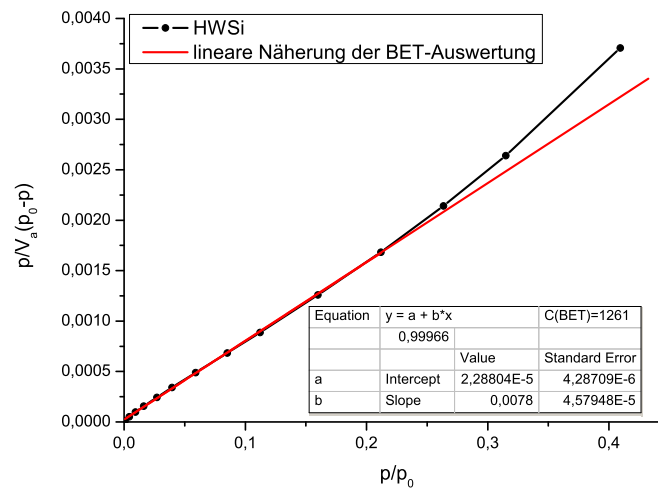


Abbildung A.79. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSi.

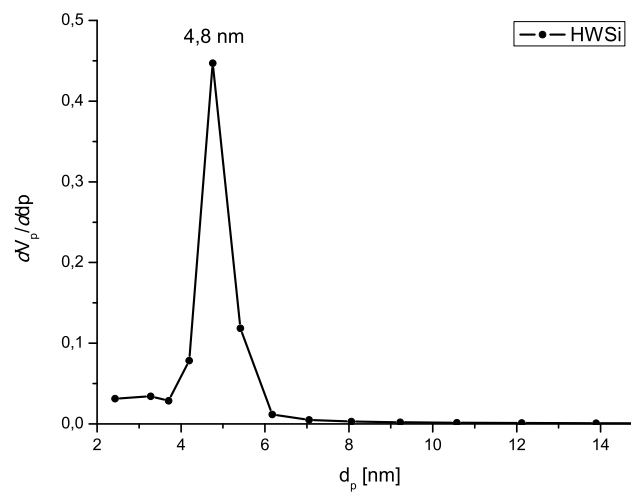


Abbildung A.80. BJH-Auswertung der Sorptionsisotherme von HWSi.

A.2.17 PMO-179

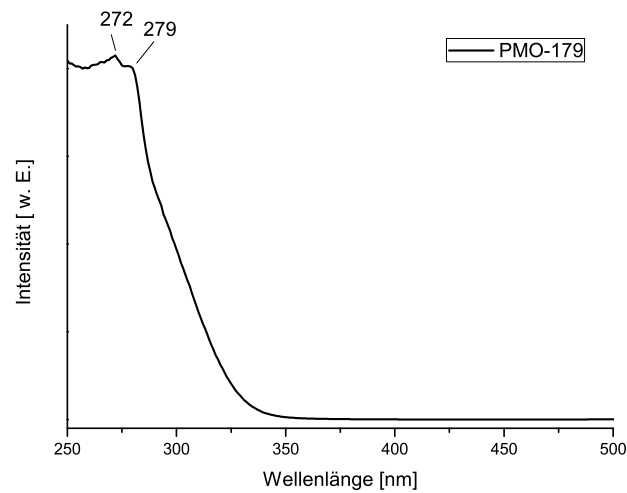


Abbildung A.81. UV/Vis-Spektrum von PMO-179.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt zwei Maxima bei 272 nm und 279 nm. Diese sind dem aromatischen π -Elektronensystem der benzyl-Ringe im Porensystem zuzuordnen. [43]

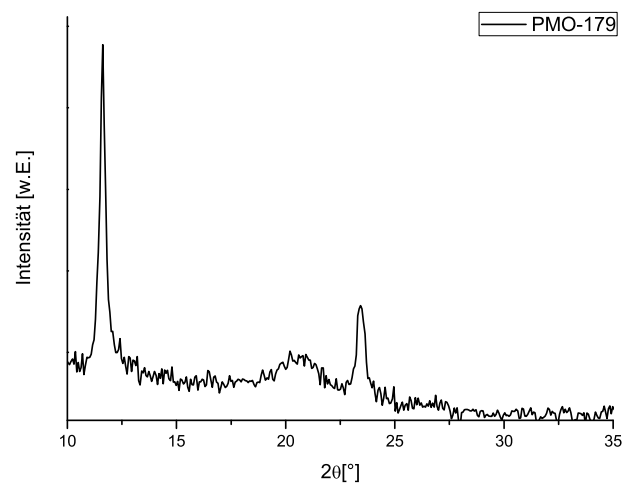


Abbildung A.82. Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms von PMO-179.

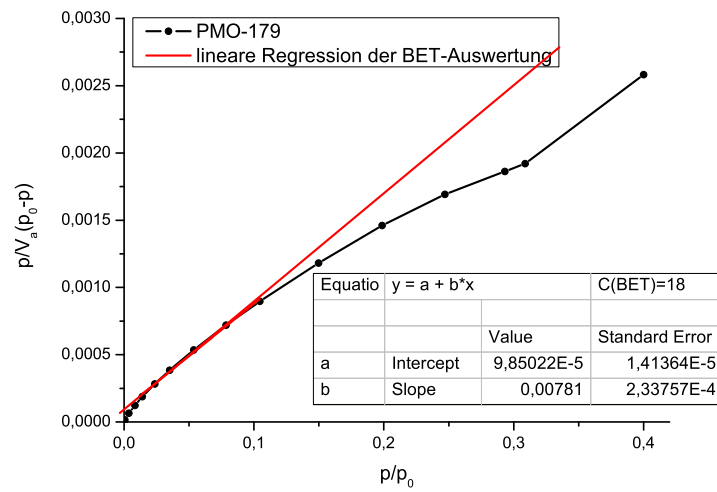


Abbildung A.83. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-179.

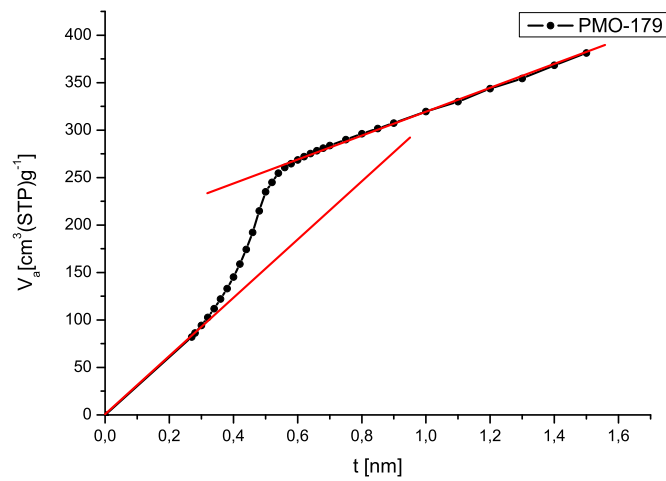


Abbildung A.84. t-plot-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-179.

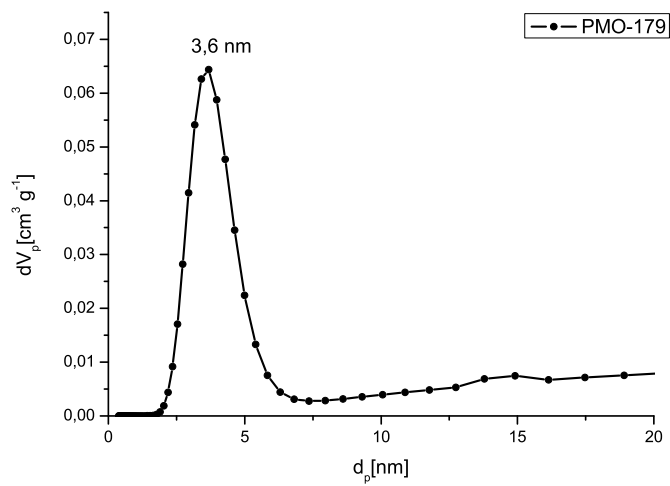


Abbildung A.85. DFT-Berechnung zur Porengröße aus der Sorptionsisotherme von PMO-179.

A.2.18 PMO-178

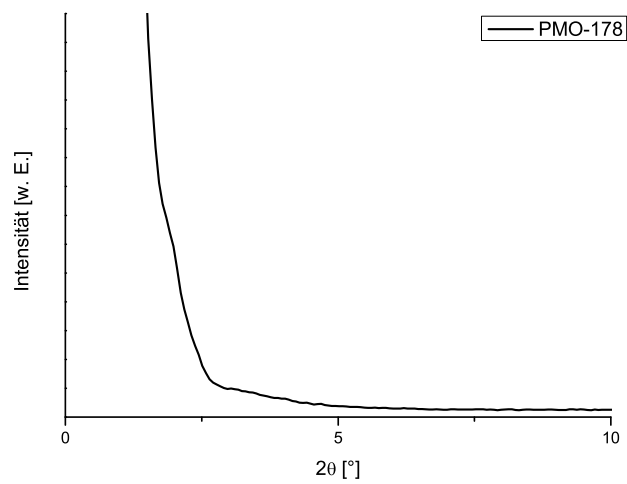


Abbildung A.86. Pulverdiffraktogramm von PMO-178 im Kleinwinkelbereich.

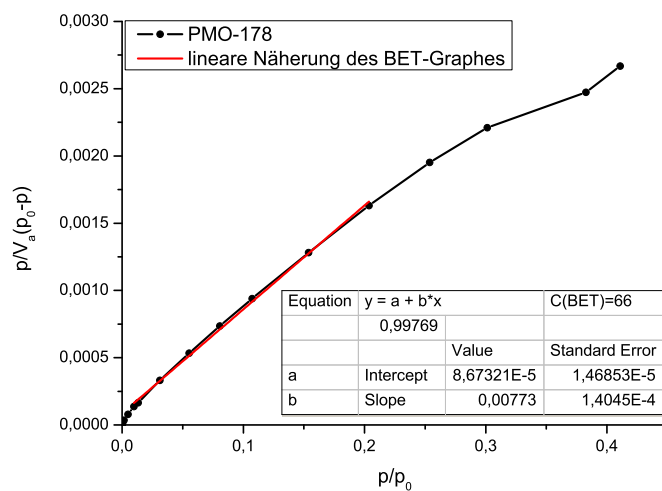


Abbildung A.87. BET-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-178.

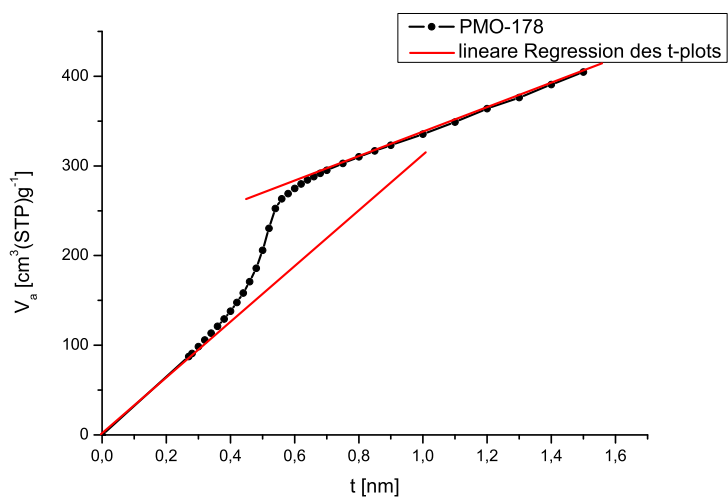


Abbildung A.88. t-plot von PMO-178.

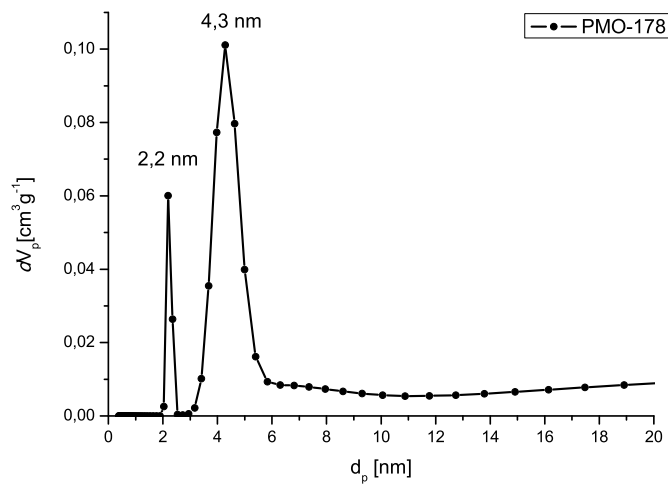


Abbildung A.89. DFT-Auswertung der Sorptionsisotherme von PMO-178.

A.2.19 Kalibriergeraden

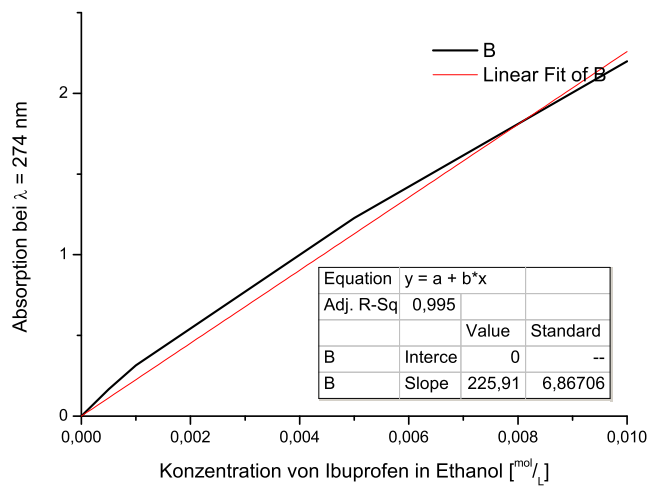


Abbildung A.90. Auftragung der Absorption von Ibuprofen gegen die unterschiedlichen Konzentrationen in Ethanol zum Erstellen einer Kalibriergerade.

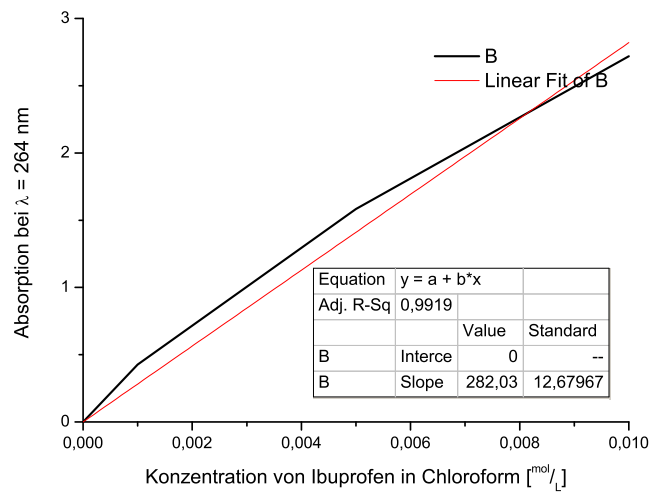


Abbildung A.91. Auftragung der Absorption von Ibuprofen gegen die unterschiedlichen Konzentrationen in Chloroform zum Erstellen einer Kalibriergerade.

Eidstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig, abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. W. Bensch, 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 benannten Zeitschriften als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht. Ich erkläre hiermit, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe und dass diese Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgesellschaft entstanden ist.

Ort, Datum

Unterschrift

Tagungsbeiträge

Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN) 11.-14.09.2011, <i>Namur-Be</i>	Poster: „Functionalized SBA-15 as a Drug Delivery System“
24. Deutsche Zeolith-Tagung 07.-09.03.2012, <i>Magdeburg</i>	Poster: „Synthesis of Photo-switchable Periodic Mesoporous Organosilica by Post-synthetic Functionalisation“
16. Vortragstagung der FG Festkörperchemie der GdCh 17. –19.09.2012, <i>Darmstadt</i>	Poster: „Azobenzene-switches enclosed in Periodic Mesoporous Organosilica (PMO)“ (DOI:10.1002/zaac.201204033)
25. Deutsche Zeolith-Tagung 06. -08.03.2013, <i>Hamburg</i>	Poster: „pH-Responsive azodyes embedded in Periodic Mesoporous Organosilica“
17th International Zeolithe Congress 07.-12.07.2013, <i>Moskau</i>	Poster: „Functionalized SBA-15 and PMO-materials as Drug Delivery Systems“
17. Vortragstagung der FG Festkörperchemie der GdCh 15. –17.09.2014, <i>Dresden</i>	Poster: „Metal Oxides-Species Incorporated in Periodic Mesoporous Organosilica (PMO)“ (DOI:10.1002/zaac.201404116)

Publikationen

Azobenzene functionalized SBA-15 Material for Application in Selective Separation

J. Timm, C. Stoltenberg, J. Senker, W. Bensch

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, *640*, (3-4), 595–603

DOI: 10.1002/zaac.201300477

High azobenzene functionalization enhances stability of the cis isomer:

periodic mesoporous organosilica network on the way to new light triggered applicable materials

J. Timm, W. Bensch

Micropor. Mesopor. Mater.

submitted

Lebenslauf

Persönliche Details

Name	Jana Timm
Geburtstag	08.03.1987
Geburtsort	Henstedt-Ulzburg
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

Ab Juli 2011	Promotion an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Bensch Thema: <i>Poröse Silica-basierte anorganisch-organische Netzwerke</i>
Mai 2010 - Mai 2011	Diplomarbeit zum Thema <i>PMO-Periodisch Mesoporöse Organosilica</i> an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (AK Bensch)
Okt. 2006 - Mai 2011	Studium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Studiengang: Chemie, Diplom

Schulbildung

Juni 2006	allgemeines Abitur
Aug. 1997 - Juni 2006	Theodor-Mommsen-Gymnasium (Bad Oldesloe)
Aug. 1993 - Juli 1997	Grundschule Seth
