

# **Hybridmaterialien aus mesoporösen Silica und ionischen Flüssigkeiten**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin "Anorganische Chemie"

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

**Ronald Göbel**

geboren am 25.01.1982 in Stendal

Potsdam im Juni 2011

Die vorliegende Arbeit wurde an der Universität Potsdam, Institut für Chemie, Arbeitsgruppe für Supramolekulare Chemie, Prof. Dr. Andreas Taubert, vom 01.01.2008 – 28.02.2011, im Rahmen des Stipendienprogramms der Graduiertenschule „Chemische Reaktionen in *grünen* Lösemitteln – Nachhaltige Prozesse verstehen und optimieren“ angefertigt.

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:

Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2011/5402/>

URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-54022](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-54022)

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-54022>

„Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.“

Antoine de Saint-Exupéry





# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen .....	4
2.1	Synthese von mesoporösen Silicamonolithen .....	4
2.2	Porositätsanalyse mittels Stickstoffsorption.....	5
2.3	Porositätsanalyse mittels Röntgenkleinwinkelstreuung .....	6
2.4	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	8
2.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	8
2.6.	Redoxtitrimetrische Bestimmung der Iodzahl.....	9
3	Ionische Flüssigkeiten in monolithischen Silicamaterialien .....	10
3.1	Silica-Ionogele .....	10
3.2	Synthese von Silica-Ionogelen .....	11
3.3	Monolithische Silicamaterialien.....	12
3.4	ILs in Silicamonolithen / Ionogele .....	18
3.5	Diskussion .....	27
3.6	Zusammenfassung .....	30
4	Phasenverhalten von ILs in funktionalisierten Silica-Ionogelen.....	32
4.1	Funktionalisierte Silica-Ionogele .....	32
4.2	Synthese von funktionalisierten Silicamaterialien .....	34
4.3	Probencharakterisierung von funktionalisierten Silicamaterialien.....	34
4.4	Verhalten von ILs in eingeschränkten Geometrien (Confinement) .....	42
4.5	Diskussion .....	48
4.6	Zusammenfassung .....	52
5	Postsynthetische Funktionalisierung von Silica mittels Photoadditionsreaktionen .....	53
5.1	Postsynthetische Funktionalisierung mittels Photoadditionen.....	53
5.2	Probenpräparation / Reaktionsbedingungen.....	55
5.3	Porenfunktionalisierung von Silicamaterialien mittels Photoaddition.....	55
5.4	Probencharakterisierung .....	55
5.4.1	Thiol-En-Reaktionen an ungesättigten Silicamonolithen .....	55
5.4.1.1	Synthesen von vinyl- und allylfunktionalisierten Silicamonolithen .....	55
5.4.1.2	Photoaddition an ungesättigt funktionalisierten Monolithen (Vi / All) .....	58
5.4.2	Thiol-En-Reaktion an thioolfunktionalisierten Silicamonolithen .....	62
5.4.2.1	Synthese von thioolfunktionalisierten Silicamonolithen (Thi) .....	62
5.4.2.2	Photoaddition an thioolfunktionalisiertem Silica mit Olefinen (Thi <sub>X</sub> ) .....	64
5.5	Diskussion .....	67
5.6	Zusammenfassung .....	70
6	Postsynthetische Funktionalisierung unter Verwendung weiterer Reaktionstypen .....	71
6.1	Einleitung .....	71
6.2	Synthesewege .....	71
6.2.1	Diffusion von Edukten in monolithischen Silicamaterialien .....	71
6.2.1.1	Thiol-Isocyanat-Kupplung (OH <sub>Isocyanat</sub> , Thi <sub>Isocyanat</sub> ).....	72
6.2.1.2	Nucleophile Ringöffnung eines Epoxids (Thi <sub>Epoxid</sub> ).....	72
6.2.1.3	Olefinmetathese (Meta <sub>Oc</sub> , Meta <sub>Per</sub> ).....	72
6.2.1.4	Huisgen [2+3] Cycloaddition (Amino, Alkin, Triazol).....	73
6.3	Probencharakterisierung .....	74
6.3.1	Thiol-Isocyanat-Kupplung (S <sub>N</sub> -Reaktion).....	74
6.3.2	Nucleophile Ringöffnung am Epoxid .....	76
6.3.3	Olefinmetathese.....	78

6.3.4	Huisgen [2+3] Cycloaddition .....	79
6.4	Zusammenfassung .....	85
7	Zusammenfassung und Perspektive .....	86
A	Anhang .....	89
A.1	Experimenteller Teil .....	89
A.1.1	Eingesetzte Chemikalien .....	89
A.1.2	Analytische Methoden .....	91
A.1.2.1	Spektroskopische Methoden .....	91
A.1.2.2	Röntgenstreuung .....	92
A.1.2.3	Elektronenmikroskopie .....	92
A.1.2.4	Thermische Analyse .....	93
A.1.2.5	Titrationen .....	94
A.1.2.6	Weitere Methoden .....	94
A.1.3	Chemische Synthesen .....	95
A.1.3.1	3-Iodopropyltriethoxysilan (Finkelstein-Reaktion) .....	95
A.1.3.2	N,N-Dimethylpyridin-4-yl-(3-trimethoxysilyl-propyl) ammoniumiodid ....	95
A.1.3.3	N-Methyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)imidazoliumchlorid .....	96
A.1.4	Extraktion mesoporöser Silicamaterialien .....	96
A.1.4.1	Soxhlet-Extraktion .....	96
A.1.4.2	Extraktion mit scCO <sub>2</sub> .....	96
A.1.5	Austausch einer mobilen Phase in mesoporösen Silicamonolithen .....	97
A.1.6	Materialsynthesen .....	97
A.1.6.1	In-situ Materialsynthesen (Eintopfreaktionen) .....	97
A.1.6.1.1	Synthese von monolithischen, mesoporösen Silicamaterialien .....	97
A.1.6.1.2	In-situ Funktionalisierung von mesoporösen Silicamaterialien .....	97
A.1.6.1.3	Synthese von ungesättigten Silicamonolithen (Vi / All) .....	98
A.1.6.1.4	Synthese von thiofunktionalisierten Silicamonolithen (Thi) .....	99
A.1.6.2	Postsynthetische Funktionalisierung (S <sub>N</sub> <sup>-</sup> , / Thiol-En-Reaktionen) .....	99
A.1.6.2.1	Thiol-En-Reaktionen (Vi <sub>X</sub> , All <sub>X</sub> , Thi <sub>X</sub> ) .....	99
A.1.6.2.2	S <sub>N</sub> -Reaktion mit Phenylisocyanat (OH <sub>Isocyanat</sub> , 1:6 / 1:8 Thi <sub>Isocyanat</sub> ) ....	100
A.1.6.2.3	Nucleophile Ringöffnung eines Epoxids (Thi <sub>Epoxid</sub> ) .....	100
A.1.6.2.4	Olefinmetathese an allylfunktionalisierten Silicaproben (Meta <sub>Oc/Per</sub> ) .	100
A.1.6.2.5	Huisgen [2+3] Cycloaddition .....	100
A.2	Literaturverzeichnis .....	102
	Danksagung .....	107
	Publikationsliste .....	109
	Tagungsbeiträge .....	111
	Selbstständigkeitserklärung .....	112

# Abkürzungsverzeichnis

APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATES	Allyltriethoxysilan
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
[Bmim]	1-Butyl-3-methylimidazolium
CP	cross-polarization, Kreuzpolarisation
DSC	differential scanning calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differential-Thermoanalyse
EA	Elementaranalyse
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid
[Emim]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
IR	infraroter Spektralbereich
IL	ionic liquid, ionische Flüssigkeit
MAS	magic angle spinning, Rotation im magischen Winkel
MPTMS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
NHS	N-Hydroxysuccinimid
NLDFT	non-linear density functional theory, nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
OP	one pulse, 1-Puls Anregung
ppm	parts per million
SAXS	small angle X-ray scattering, Röntgenkleinwinkelstreuung
scCO <sub>2</sub>	supercritical CO <sub>2</sub> , überkritisches Kohlendioxid
SEM	scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
TA	Thermische Analyse
TEM	transmission electron microscopy, Transmissionselektronenmikroskopie
[TfO]	Trifluormethansulfonat (Triflat)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tetramethylorthosilicat
UV/VIS	ultraviolett-sichtbarer Spektralbereich
VTES	Vinyltriethoxysilan
WAXS	wide angle X-ray scattering, Röntgenweitwinkelstreuung
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung



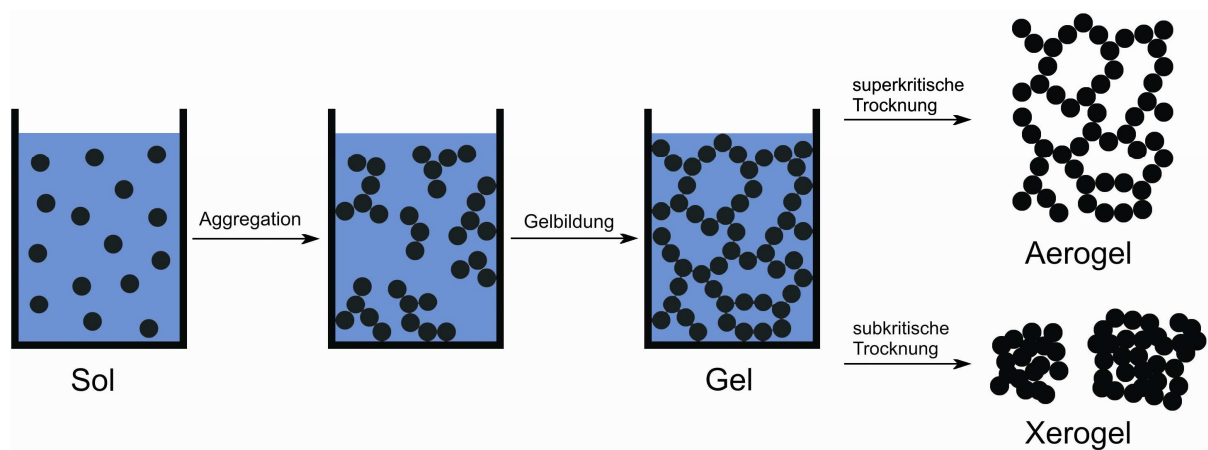
# 1 Einleitung

Poröse Materialien sind in Wissenschaft und Technik von großer Bedeutung. Sie werden entsprechend ihrer Porenradien in makro-, meso- und mikroporöse Materialien eingeteilt (siehe Tabelle 1.1).<sup>[1]</sup> Mesoporöse Materialien können spezifische Oberflächen von über 1000 m<sup>2</sup>/g aufweisen und sind wegen ihres optimalen Oberflächen-Volumenverhältnis für eine Vielzahl von Anwendungen<sup>[2, 3]</sup> z.B. in der Katalyse,<sup>[4-7]</sup> als Adsorbens für die Chromatographie<sup>[8-12]</sup> oder bei der Behandlung von Abwässern<sup>[13-16]</sup> von großem Interesse. Tabelle 1.1 zeigt die Einteilung dieser Materialien entsprechend ihrer Porenradien, sowie mögliche Anwendungsgebiete.

**Tabelle 1.1** Einteilung poröser Stoffe entsprechend ihrer Porenradien, sowie mögliche Anwendungsgebiete.<sup>[1]</sup>

Porosität	Porenradien	Anwendungsbeispiele
makroporös	> 25 nm	Keramiken, Schaumstoffe
mesoporös	1 – 25 nm	Silica, Aluminiumoxide
mikroporös	< 1 nm	Zeolithe, MOFs, Aktivkohle

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Analyse mesoporöser, monolithischer Silicamaterialien. Die Porenwände dieser Materialien bestehen in der Regel aus amorphem Siliciumdioxid. Zur Synthese kommt ein Sol-Gel-Verfahren<sup>[17]</sup> zur Anwendung, welches von einer Präkursorverbindung, wie z.B. Siliciumalkoholaten, wie Tetramethyl- oder Tetraethylorthosilicat (TMOS bzw. TEOS) ausgeht. Dazu wird der Präkursor in einem Lösungsmittel gelöst und mit Wasser zur Reaktion gebracht. Zunächst entstehen durch Hydrolyse und Kondensation der Präkursorverbindungen fein verteilte Teilchen (Sol), welche im Verlauf der Reaktion an Größe gewinnen. Die Teilchen kondensieren und bilden kleinere Aggregate. Diese Vernetzung schreitet unter Zunahme der Viskosität fort und führt zu gelartigen Eigenschaften des Materials. Nach anschließender Extraktion bzw. Trocknung der Proben können unterschiedliche Materialtypen, wie Aerogele und Xerogele erhalten werden. Durch Verwendung von funktionalisierten Präkursoren, Additiven und Katalysatoren, sowie durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, können die Eigenschaften der Silicamaterialien in der gewünschten Weise beeinflusst werden.<sup>[3, 18, 19]</sup>



**Abbildung 1.1** Der Sol-Gel-Prozess führt nach über- bzw. unterkritischer Trocknung zu glasartigen Materialien.<sup>[17]</sup>

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit (3. Kapitel) wird die Synthese und Charakterisierung von mesoporösen, monolithischen Silicamaterialien ausgehend vom Silicapräkursor TMOS beschrieben. Nach der Synthese wurden die Materialien mittels überkritischer- bzw. Lösungsmittelextraktion gereinigt. Die erhaltenen mesoporösen Silicamaterialien bilden in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten eine interessante Materialklasse, welche in der Literatur als (Silica-)Ionogele bezeichnet wird. Durch die Verbindung der Eigenschaften eines mesoporösen Materials mit denen einer ionischen Flüssigkeit eröffnen sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten<sup>[20]</sup> z.B. in der Katalyse-,<sup>[21-24]</sup> Solar-<sup>[25-27]</sup> und Sensortechnik.<sup>[28, 29]</sup> Die Eigenschaften der Ionogele sind stark von der Chemie und der Struktur der Komponenten abhängig. Allerdings sind diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zur Zeit noch unvollständig verstanden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit verschiedene Hybridmaterialien aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium-[Emim]-basierten ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) und mesoporösem Silica hergestellt und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehung eingehend untersucht. Messungen mittels Thermischer Analyse (TA) zeigen an den untersuchten Systemen im Vergleich zur frei vorliegenden IL zum Teil deutliche Unterschiede der eingeschlossenen ILs im Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelzverhalten. Festkörper-NMR-Messungen belegen zudem, daß die ILs innerhalb des Materials unerwartet hohe Mobilitäten aufweisen, welche denen von frei vorliegenden ILs gleichen. Die untersuchten ILs weisen die nach bestem Wissen zur Zeit höchsten Mobilitäten vergleichbarer Hybridmaterialien auf. Sie sind damit mögliche Kandidaten zur Herstellung von IL/Silica-Hybridmaterialien mit quasi-flüssigen Eigenschaften der eingeschlossenen IL.

Als Erweiterung der beschriebenen thermischen Untersuchungen wurde das Phasenverhalten von ILs in *organisch funktionalisierten* Silicamaterialien untersucht. Zur

Synthese dieser oberflächenmodifizierten Silicamaterialien kamen zwei verschiedene Reaktionswege zur Anwendung.<sup>[30]</sup> Zum einen kann eine Funktionalisierung während der Sol-Gel-Reaktion, *in-situ*, eingeführt werden. Dafür wird zum Silicapräkursor ein entsprechend funktionalisiertes Silan hinzugegeben, welches während der Reaktion in das sich bildende Silicagerüst einkondensiert. Eine weitere Funktionalisierung des Materials ist durch Folgereaktionen möglich. Beim *post-grafting* wird ein vorhandenes, ggf. bereits funktionalisiertes, Silicamaterial mit einer geeigneten Verbindung umgesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Materialien *in-situ* funktionalisiert. Für diesen Reaktionsweg wurden zwei verschiedene Silane in unterschiedlichen molaren Verhältnissen in Bezug zum Silicapräkursor TMOS eingesetzt. Die erhaltenen Proben wurden umfassend charakterisiert. Anschließend wurden die ionischen Flüssigkeiten [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] und [Emim][TfO] in die mesoporösen Silicaproben eingebracht und das resultierende Material mittels TA untersucht. Die erhaltenen Ionogele zeigen, daß Phasenübergänge der IL durch die gezielte Wahl von funktionellen Gruppen entweder induziert, verstärkt oder unterdrückt werden können. Damit stellt die Porenwandfunktionalisierung eine effektive Methode zur Änderung des Phasenverhaltens von Ionogelen dar. Die vorliegende Arbeit leistet damit einen Beitrag zum Verständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Ionogelsystemen.

Die Oberflächenfunktionalität der Silicaproben spielt bei den Materialeigenschaften von Ionogelen eine wichtige Rolle. Allerdings sind verschiedene Oberflächenfunktionen (z.B. Perfluoralkyl) nicht durch Eintopf-Synthesen zugänglich. Daher wurden im letzten Teil der Arbeit weitere Reaktionstypen zur Oberflächenfunktionalisierung untersucht. Mittels einer einfach durchzuführenden Photoadditionsreaktion wurden die Porenoberflächen ausgehend von endständigen Doppelbindungs-, bzw. Thiolgruppen, funktionalisiert. Über eine ausführliche Charakterisierung der erhaltenen Materialien wurde die Richtungsabhängigkeit der Photoaddition auf die Eigenschaften der erhaltenen Materialien evaluiert. Weitere Reaktionstypen zur Oberflächenfunktionalisierung von mesoporösem Silica, wie nucleophile Substitutionen, Olefinmetathese und Huisgen [2+3] Cycloaddition beweisen die hohe Flexibilität, mit der Oberflächenfunktionalitäten auf der festen Phase verändert werden können. Je nach Art der Reaktionsführung und der physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Silicaproben zeigen sich deutliche Unterschiede in den Eigenschaften der erhaltenen Materialien.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel sind Synthese- und Analysemethoden beschrieben, welche während der vorliegenden Arbeit angewendet wurden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die wichtigsten verwendeten Methoden nachfolgend zusammengefaßt. In den einzelnen Kapiteln der Arbeit wird auf die hier beschriebenen Methoden verwiesen.

### 2.1 Synthese von mesoporösen Silicamonolithen

Die Synthese von mesoporösen Silicamonolithen ist über ein klassisches Sol-Gel-Verfahren sowohl unter Verwendung von Säuren oder Basen als Katalysator möglich. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Sol-Gel-Verfahren, die zu monolithischen Silicamaterialien führen.<sup>[17, 31]</sup> Khimich et al.<sup>[32]</sup> berichten über die Synthese von mesoporösen Silicamonolithen durch eine Sol-Gel-Synthese unter Zusatz von katalytischen Mengen verschiedener Basen. Die Wahl der Base beeinflusst das mesoporöse Material hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und der durchschnittlichen Porengröße.

Die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Silicamonolithen erfolgte über eine modifizierte Methode nach Khimich et al.<sup>[32]</sup> Dazu wurden Pyridin, 2-Picolin und 3-Fluorpyridin als katalytische Basen verwendet. Die spezifischen Oberflächen der erhaltenen Silicamaterialien betragen zwischen 550 bis 950 m<sup>2</sup>/g mit Porenradien von 3,1 bis 9,7 nm. Da entgegen den Angaben in der Publikation<sup>[33]</sup> keine monolithischen Proben über eine unterkritische Trocknung erhalten werden konnten, wurden die erhaltenen Materialien mittels Soxhlet-Extraktion extrahiert und bis zur weiteren Verwendung unter Methanol gelagert.

Die hohe Empfindlichkeit von monolithischem Silica gegenüber Trocknungsprozessen ist in der Literatur häufig beschrieben<sup>[17, 34]</sup> und stellt ein Problem bezüglich der Haltbarkeit der Proben außerhalb eines Lösungsmittels dar. Mit Beginn der Trocknung eines monolithischen Materials beginnen kapillare Kräfte in den Poren an der Phasengrenzfläche Lösungsmittel/Luft zu wirken. Diese können bei mangelnder Flexibilität des Materials zu Rissen führen und schließlich zum Zusammenbruch des monolithischen Systems.

Um dieses Problem zu umgehen und das Netzwerk flexibler zu gestalten, können den Silicamaterialien ILs als Weichmacher zugefügt werden.<sup>[35, 36]</sup> Es wird auch berichtet, daß Aerogele über einfache Trocknung der Proben an der Luft erhalten werden können.<sup>[33]</sup>

Eine andere Möglichkeit ist durch den Einsatz von DCCAs (drying control chemical additives) während der Materialsynthese gegeben.<sup>[34, 37-39]</sup> Diese haben Einfluß auf die Porengrößenverteilung des Materials und können dadurch die Kapillarkräfte während des



Trocknungsprozesses reduzieren.<sup>[34, 39]</sup> Da beide Methoden die Eigenschaften des endgültigen Materials beeinflussen, wurden auf diese in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Eine weitere Möglichkeit monolithische Aerogele nach der Synthese zu erhalten, bietet eine Extraktion der Proben mit überkritischem CO<sub>2</sub>.<sup>[40]</sup> Kapillarkräfte werden an den Phasengrenzflächen durch die Extraktion mit scCO<sub>2</sub> verringert, so daß monolithische Aerogele erhalten werden können.<sup>[40, 41]</sup> Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit an einigen Proben für analytische Zwecke angewendet. Ein detailliertes Syntheseprotokoll findet sich im Anhang.

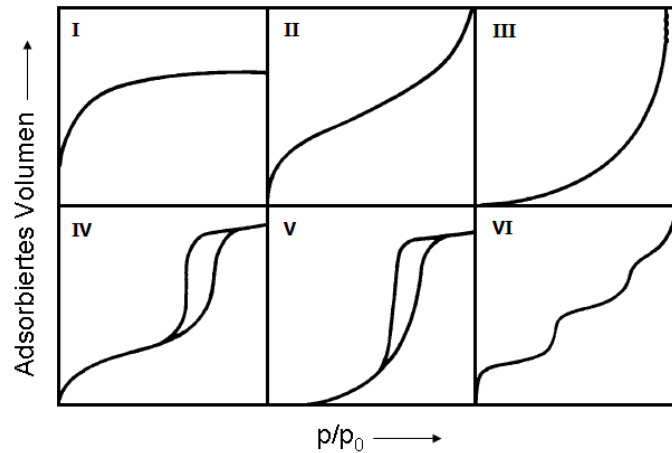
## 2.2 Porositätsanalyse mittels Stickstoffsorption

Die Porositätsanalyse der Proben erfolgte u.a. mittels Stickstoffsorption. Spezifische Oberflächen wurden unter Verwendung der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) berechnet. Die Berechnung der Porengrößenverteilung erfolgte über das BJH-Modell<sup>[42]</sup> (Barrett-, Joyner-, Halenda) unter Verwendung des Desorptionsastes der Stickstoffisotherme.<sup>[37]</sup> Bei Isothermenformen mit nicht vollständig parallel verlaufenden Sorptionsästen erfolgte die Berechnung über das NLDFIT-Modell des Adsorptionsastes. Die verwendeten Modelle sind in der Literatur ausführlich beschrieben.<sup>[43, 44]</sup>

In der Literatur werden je nach Eigenschaften des untersuchten Materials sechs verschiedene Isothermentypen unterschieden:<sup>[42]</sup>

- Typ I microporöse Feststoffe, Isotherme verläuft konkav zur x-Achse,
- Typ II nichtporöse Feststoffe,  $r_{\text{pore}} > 25$  nm, unbegrenzte Mehrschichtenadsorption,
- Typ III nichtporöse Feststoffe, Isotherme verläuft konvex zur x-Achse,
- Typ IV mesoporöse Feststoffe, Beginn der Adsorptionsisotherme folgt Typ II,
- Typ V mesoporöse Festkörper, selten beobachtete Isothermenform und
- Typ VI nichtporöse Festkörper, mit nahezu uniformer Oberfläche.

Die bei den Sorptionsexperimenten erhaltenen Isothermen folgen alle dem Typ IV, welcher für mesoporöse Silicamaterialien charakteristisch ist.<sup>[45]</sup> Die unterschiedlichen Isothermenformen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1** Die Form von Isothermen wird nach IUPAC in sechs verschiedene Typen eingeteilt.<sup>[42]</sup>

Die BET-Methode<sup>[46]</sup> ist eine Standardmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von mesoporösen Materialien. Sie ist eine Erweiterung der Langmuir-Theorie,<sup>[47]</sup> welche von der Adsorption einer Monolage ausgeht. Die Methode ist in Standardwerken der physikalischen Chemie beschrieben.<sup>[48, 49]</sup>

### 2.3 Porositätsanalyse mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) können Strukturinformationen von ungeordneten Systemen in einem Größenbereich zwischen 5 – 25 nm gewonnen werden.<sup>[50]</sup> Die durchschnittlichen Porengrößen der untersuchten Silicamaterialien wurden über die Porod-Methode<sup>[51-53]</sup> ermittelt. Eine Auftragung von  $s^4 I(s)$  gegen  $s^4$  ergibt einen linearen Anstieg im mittleren und hohen  $s$ -Bereich. Die korrigierte Streuintensität  $I_{corr}(s)$  kann durch die folgende Beziehung beschrieben werden:

$$s^4 \cdot I_{corr}(s) = s^4 \cdot I(s) - (\text{Anstieg} \times s^4) \quad (\text{S1})$$

Eine Auftragung von  $s^4 I_{corr}(s)$  gegen  $s$  geht im Grenzbereich  $\lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I_{corr}(s)$ , in das „Porod-Plateau“ über. Eine Auftragung von  $s^2 I(s)$  gegen  $s$  liefert ein Integral von 0 bis  $s_{max}$ . Das Integral von  $s_{max}$  bis unendlich wird nach Gleichung (S2) berechnet:

$$\int_{s_{max}}^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds = \frac{\lim_{s \rightarrow \infty} s^4 \cdot I(s)}{s_{max}}, \quad (\text{S2})$$

Dabei ist  $s_{max}$  der maximale  $s$ -Wert, für den eine Intensität gemessen wurde. Die Summe der beiden Integrale liefert das Integral von  $0 < s < \infty$  (Gleichung S3).

$$\int_0^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds = \left( \int_0^{s_{\max}} s^2 \cdot I(s) \cdot ds + \int_{s_{\max}}^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds \right) \quad (\text{S3})$$

Die Porodlänge  $l_p$  wird über die Gleichung (S4) berechnet. Sie stellt einen statistischen Mittelwert der von den Röntgenphotonen innerhalb der Poren zurückgelegten Weglänge dar.

$$l_p = \frac{4\pi \left( \int_0^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds \right)}{2\pi^3 \lim_{s \rightarrow \infty} s^4 \cdot I(s)}. \quad (\text{S4})$$

Das Fläche-Volumen-Verhältnis  $S/V$  wird durch die Gleichung (S5) mit Hilfe der Porosität  $\phi_{pore}$  ermittelt, welche aus den Stickstoffsorptionsmessungen erhalten wurde.

$$S/V = \frac{4 \cdot \phi_{pore} \cdot (1 - \phi_{pore})}{l_p}. \quad (\text{S5})$$

Mit Kenntnis der Porodlänge und der Porosität eines Materials kann schließlich die Porenlänge  $l_{pore}$  nach der Gleichung (S6) berechnet werden.

$$l_{pore} = \frac{l_p}{1 - \phi_{pore}} \quad (\text{S6})$$

Um das Fläche-Volumen-Verhältnis zu bestimmen, wird auf die Porosität, welche mittels einer unabhängigen Meßmethode bestimmt wurde (z.B. aus Stickstoffsorptionsmessungen) zurückgegriffen.

Die Porosität  $\phi_{pore}$  berechnet sich aus der Schüttdichte  $\rho$  und der Reindichte  $\rho_0$  nach Gleichung (S7).

$$\phi_{pore} = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (\text{S7})$$

Die Schüttdichte ergibt sich aus dem in der Stickstoffsorption gemessenen Porenvolumen bezogen auf die eingesetzte Probenmasse. Als Reindichte für Silica wird ein Wert von  $2,1 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen.<sup>[40]</sup>

## 2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) ist ein thermisches Verfahren zur Bestimmung von Wärmemengen, die eine Probe während eines definierten Temperaturprogramms aufnimmt oder abgibt.<sup>[54]</sup> Mit diesem analytischen Verfahren können Phasenübergangstemperaturen von Glas-, Kristallisations- und Schmelzübergängen sowie weitere thermodynamische und kinetische Kenngrößen des untersuchten Systems bestimmt werden. Aus den erhaltenen Heizkurven der, in der vorliegenden Arbeit synthetisierten, Silica-Ionogele konnten Phasenübergangstemperaturen, Phasenübergangsenthalpien und Aktivierungsenergien für einzelne Übergänge berechnet werden.

Ein Verfahren zur Berechnung von Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) ist die Kissinger-Methode. Obwohl genauere Berechnungsmethoden existieren,<sup>[55, 56]</sup> stellt dieses Verfahren eine, besonders für verbreiterte Signale, gut funktionierende Methode zur Berechnung der  $E_a$  von Phasenübergängen dar.<sup>[57]</sup> Der Grund hierfür ist, daß die Peaktemperaturen anstelle der sonst benötigten Onset-Temperaturen für die Berechnung verwendet werden. Letztere lassen sich bei breiten Signalen oft nur mit einem großen Fehler bestimmen.

Für die Berechnung von  $E_a$  werden die Peaktemperaturen  $T_p$  eines einzelnen Überganges in Abhängigkeit von der Heizrate  $\beta$  bestimmt. Die lineare Regression einer Auftragung von  $1/T_p$  gegen  $\ln(T_p^2/\beta)$  ergibt eine Gerade, deren Anstieg der Quotient  $E_a/R$  ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) ist.<sup>[58, 59]</sup>

## 2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

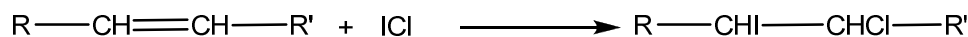
Experimente mittels Festkörper-NMR erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. Peter Hesemann und Dr. Philippe Gaveau am Institut Charles Gerhardt in Montpellier, Frankreich. Durch die Aufnahme von  $^{29}\text{Si}$ -OP-Spektren kann die Koordinationssphäre der Siliciumatome bestimmt werden. Über diese Messung sind Aussagen über den Vernetzungsgrad der untersuchten Silicamaterialien möglich. Das Si-Atom ist meistens von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch koordiniert und wird daher im Spektrum als Q-Gruppe bezeichnet. Je nach Anzahl der Sauerstoffatome, welche mit weiteren Si-Atomen verbunden sind lassen sich  $Q_0$  für isolierte  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Einheiten,  $Q_1$  für einfache Si–O–Si-Verknüpfungen,  $Q_2$  (zweifache...etc.),  $Q_3$  bis  $Q_4$  für eine maximale Si–O-Verknüpfung unterscheiden. Der unterschiedliche Vernetzungsgrad der untersuchten Silicaprouben wurde in den Schemen durch eine nicht vollständige Kondensation illustriert. Ebenso läßt sich das Einbauverhältnis von organischen Gruppen über die Auswertung der Peaks der T-Gruppe unterscheiden. Da ein einfach

substituiertes Organosilan drei Si–O-Bindungen zum Silicanetzwerk aufbauen kann, werden im  $^{29}\text{Si-OP}$ -Spektrum Peaks von  $T_3$  (Verknüpfung aller drei Si–O-Einheiten),  $T_2$  (zweifache...etc.),  $T_1$  und  $T_0$  unterschieden. Durch Integration der Kurven kann das Vernetzungsverhältnis quantifiziert werden. Des Weiteren lassen sich aus der Linienbreite von  $^1\text{H}$ -Spektren Aussagen zur Mobilität einer in Silica eingeschlossenen Spezies (z.B. einer IL) machen. Je geringer die Linienbreite einer IL im  $^1\text{H}$ -Spektrum, desto höher ist deren Mobilität im Hybridmaterial.

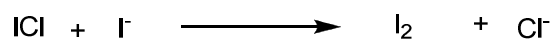
## 2.6. Redoxtitrimetrische Bestimmung der Iodzahl<sup>[60-62]</sup>

Die titrimetrische Bestimmung der Iodzahl nach Wijs ist eine analytische Methode zur Bestimmung des Gehalts an ungesättigten Gruppen einer Substanz. Bei dieser Methode wird zunächst Iod, in Form von Iodchlorid, quantitativ an die Doppelbindungen addiert. Durch Zugabe von Iodid im Überschuß, wird nicht reagiertes Iodchlorid in elementares Iod überführt. Anschließend wird durch eine Rücktitration gegen Natriumthiosulfat der Überschuß an Iod bestimmt. Die Iodzahl wird als Masse an Iod angegeben, die an 100 g der untersuchten Substanz addiert. Die Methode läßt sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:

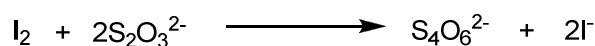
1. Zugabe einer überschüssigen, definierten Menge Iodchlorid, welches an die Doppelbindungen des zu untersuchenden Materials addiert.



2. Nicht addiertes Iodchlorid reagiert mit einem Überschuß an zugegebenem Iodid zu elementarem Iod und Chlorid.



3. Durch Titration der Lösung gegen Natriumthiosulfat wird das elementare Iod in der Lösung quantitativ zum Iodid reduziert, Thiosulfat wird zu dabei Tetrathionat oxidiert.



Da nach der Zugabe von Iodid der Gehalt an elementarem Iod in der Lösung direkt proportional zum Überschuß an eingesetztem Iodchlorid ist, welches nicht an die Doppelbindung addiert wurde, kann aus dem Verbrauch an Natriumthiosulfat die Stoffmenge an addierten Iod (und damit die Konzentration an Doppelbindungen) in der untersuchten Substanz berechnet werden.

## 3 Ionische Flüssigkeiten in monolithischen Silicamaterialien

Zur besseren Übersicht der in dieser Arbeit behandelten Proben, befindet sich auf der letzten Seite eine Zusammenfassung der Strukturformeln und der verwendeten Probennamen.

### 3.1 Silica-Ionogele

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) sind meist klare, farblose Verbindungen, welche per Definition einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweisen.<sup>[63]</sup> Sie besitzen eine Reihe interessanter Eigenschaften,<sup>[63, 64]</sup> wie z.B. eine hohe thermische Stabilität, einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck, eine hohe ionische und elektrische Leitfähigkeit, ein breites elektrochemisches Stabilitätsfenster sowie gute Lösungseigenschaften. Daher wurden ILs als möglicher Ersatz für organische Lösungsmittel in industriellen Prozessen wie z.B. in der Katalyse,<sup>[65]</sup> bei Extraktionen<sup>[66, 67]</sup> oder als Elektrolyt in der Elektrochemie<sup>[68]</sup> intensiv untersucht. In jüngerer Zeit sind ILs auch von großem Interesse für die Herstellung anorganischer Hochleistungsmaterialien,<sup>[69-73]</sup> wie zum Beispiel als Elektrolyte für die Herstellung von Solarzellen<sup>[25, 74]</sup> und vielen weiteren Anwendungen.<sup>[20, 69-71, 73, 75]</sup>

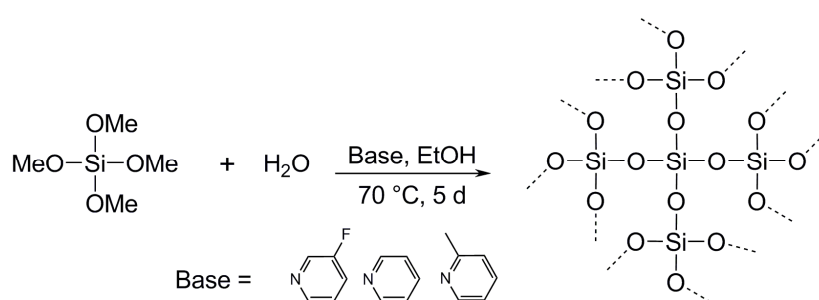
Für eine Reihe von Anwendungen müssen die ILs in einem festen Substrat immobilisiert werden. Dieser Umstand kann zu Eigenschaftsänderungen der ILs durch Wechselwirkungen zwischen diesen und dem Substrat führen, welche unter Umständen ungünstig für Anwendungen sein können. Lunstroot et al. untersuchten erstmals die Eigenschaften von in mesoporösem Silica eingeschlossenen ILs.<sup>[76, 77]</sup> Chen et al. berichteten über einen Anstieg der Schmelztemperatur um ca. 200 °C von 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat [Bmim][PF<sub>6</sub>] nach Einschluß der IL in Kohlenstoff-Nanoröhren.<sup>[78]</sup> Andere Untersuchungen liefern Hinweise für ein quasi-flüssiges Verhalten von ILs, welche in einer Silicamatrix immobilisiert sind.<sup>[76, 77, 79]</sup> Le Bideau et al.<sup>[80]</sup> untersuchten mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die Mobilität von in Silica eingeschlossenen ILs. Néouze et al. zeigten ebenfalls, daß Phasenübergänge in eingeschlossenen ILs stark von diesem sogenannten Confinement beeinflusst werden können.<sup>[79]</sup> Um die Eigenschaften und das Verhalten von in Silica eingeschlossenen ILs besser verstehen und beschreiben zu können, werden noch mehr experimentelle Daten benötigt.

Die Synthese von Silicamaterialien über eine Sol-Gel-Synthese ist eine etablierte Methode, ebenso wie die Herstellung von monolithischem Silica mit verschiedenen Porengrößen und -formen.<sup>[31, 32, 81-83]</sup> Diese Materialien stellen wegen ihrer gut einstellbaren Porengröße, ihrer veränderbaren Orientierung und Form, sowie einer leichten chemischen Modifizierung ihrer Oberfläche eine geeignete Matrix für die Immobilisierung von ILs dar. Etablierte Untersuchungsverfahren wie z.B. Stickstoffsorption und Röntgenstreuung ermöglichen eine umfassende Charakterisierung der Eigenschaften der resultierenden Materialien.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß insbesondere das Anion zu einer Änderung des Verhaltens der eingeschlossenen IL führen kann. Diese Eigenschaftsänderungen können unter anderem verschiedenen IL/Silica-Wechselwirkungen zugeschrieben werden. Die Porengröße (einschließlich möglicherweise vorhandener Mikroporen) und die chemischen Eigenschaften der IL sind entscheidende Parameter, welche bei der Untersuchung berücksichtigt werden müssen.

### 3.2 Synthese von Silica-Ionogelen

Monolithische Silicamaterialien wurden über eine modifizierte Methode nach Khimich et al.,<sup>[32]</sup> (Schema 3.1) hergestellt. Tetramethylorthosilicat (TMOS) und Ethanol wurden mit einer Base (3-Fluorpyridin, Pyridin oder 2-Picolin) versetzt und unter Zugabe von Wasser homogenisiert (das molare Verhältnis von TMOS:Ethanol:Base:Wasser entspricht 1:1:0,1:4). Die Reaktion erfolgte über eine Dauer von 5 Tagen bei 70 °C.



**Schema 3.1** Synthese der monolithischen Silicamaterialien.

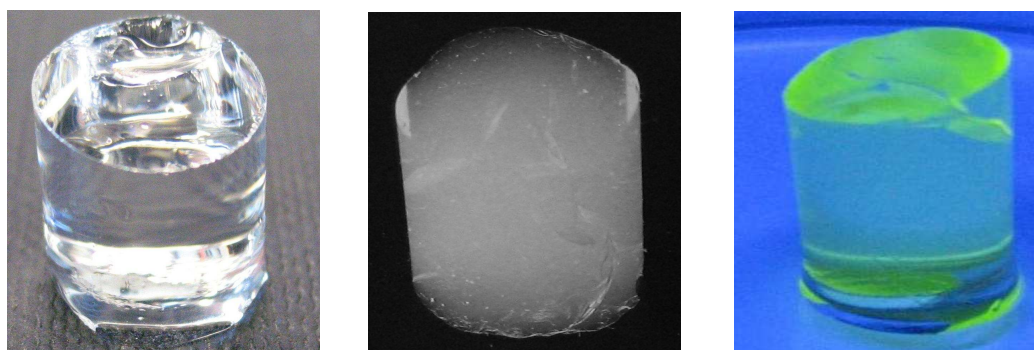
Die Entfernung von unreaktierten Edukten bzw. Verunreinigungen erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion unter Verwendung von Methanol als Extraktionsmittel.<sup>[84]</sup> Anschließend wurden die Monolithen bis zum weiteren Gebrauch in Methanol gelagert. Zum Vergleich erfolgte die Extraktion für einen Teil der Proben mittels überkritischen CO<sub>2</sub> (engl. supercritical CO<sub>2</sub>, scCO<sub>2</sub>).<sup>[41]</sup> in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für Polymerchemie,

Prof. Dr. Sabine Beuermann. Die Extraktion erfolgte in einer Hochdruckzelle bei 40 °C und 90 bar. Die extrahierten Proben hatten wenige kleinere Risse (Abbildung 3.1), welche durch ein nicht ausreichend genau zu regelndes Druckventil verursacht wurden. Jedoch können mit dieser Extraktionstechnik monolithische Proben erhalten werden. Eine detaillierte Versuchsbeschreibung findet sich im Anhang.

Zur Herstellung der Ionogele wurden mit Methanol gefüllte Monolithen in ein Probenglas mit der entsprechenden IL gegeben und 24 h geschüttelt. Danach wurde das überschüssige Gemisch aus IL und Methanol von der Silicaprobe dekantiert und diese erneut mit reiner IL aufgefüllt. Um Spuren von Methanol zu entfernen, wurde diese Prozedur zwei Mal wiederholt. Etwaiger Lösungsmittelreste in der monolithischen Probe wurden im Hochvakuum ( $p < 10^{-3}$  mbar) bei 60 °C über 24 h entfernt.

### 3.3 Monolithische Silicamaterialien

Nach dem im Kapitel 2 beschriebenen Syntheseprotokoll von Khimich et al. wurden klare, intakte monolithische Silicamaterialien erhalten. Abbildung 3.1 zeigt die bei der Synthese typischerweise erhaltenen Silicaproben.



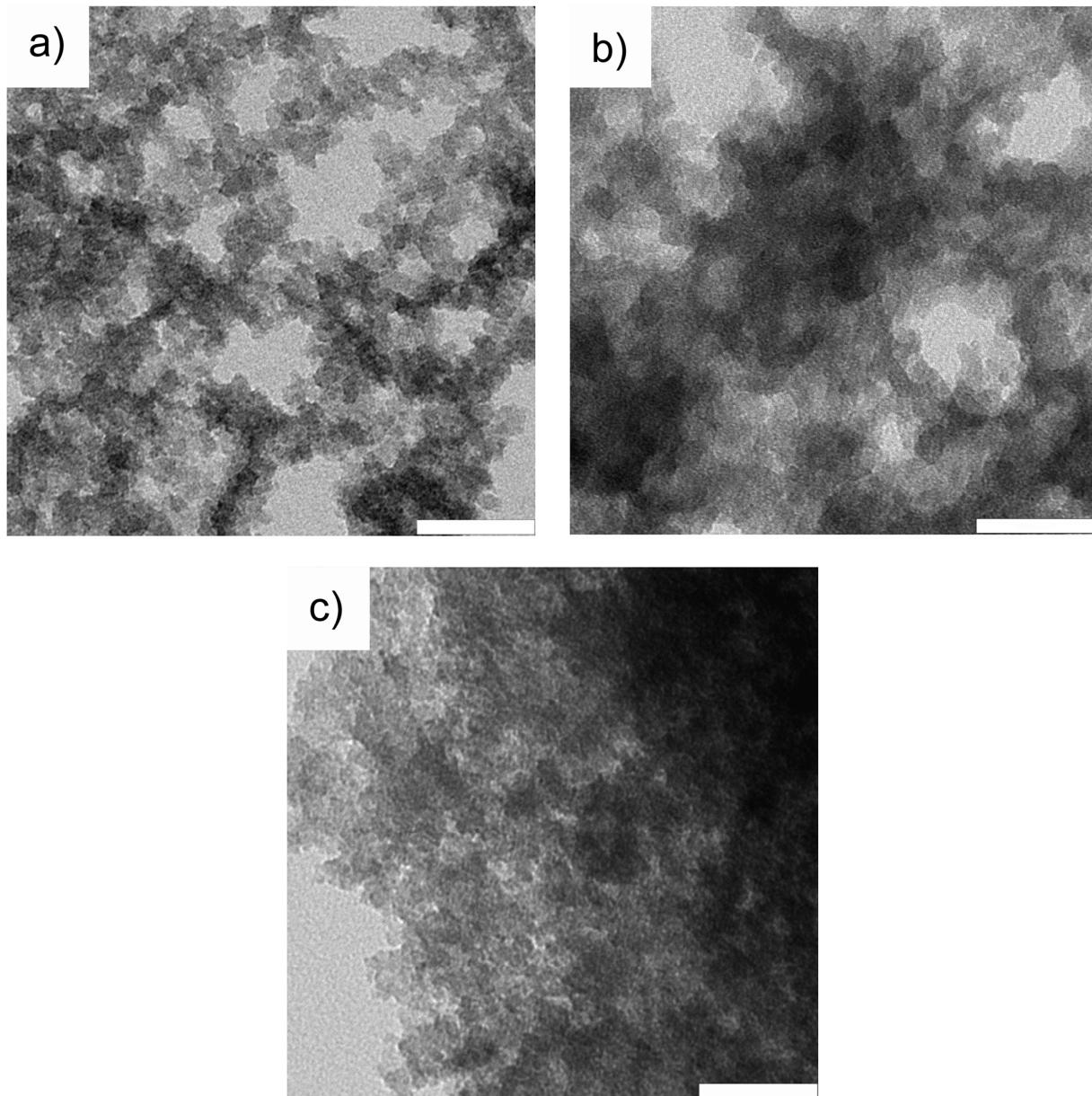
**Abbildung 3.1** Mesoporöse monolithische Silicaproben a) nach Soxhlet-Extraktion, gefüllt mit Methanol, b) nach Extraktion mit  $scCO_2$ , c) nach Soxhlet-Extraktion, gefüllt mit einem Fluoreszenzfarbstoff.

Die Analyse der IR-Spektren der reinen Monolithen (siehe Abbildung 3.7, Seite 20) zeigt die für Silica typischen Absorptionsmaxima. Banden bei  $3452\text{ cm}^{-1}$  werden von O–H-Valenzschwingungen von Silanolgruppen bzw. Spuren von Wasser verursacht. Peaks um  $1093$  und  $945\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus Si–O-Valenzschwingungen des Silicagerüsts.

Abbildung 3.2 zeigt eine TEM-Aufnahme der Silicaproben, welche mit Pyridin, 2-Picolin bzw. 3-Fluorpyridin als Basenzusatz hergestellt wurden. Die Proben a) und b) weisen kugelartige Partikel auf, welche etwa die gleiche Größe (innerhalb der Probe) haben. Dies deutet auf einen relativ gut kontrollierten Syntheseprozess, in Hinblick auf die Phase der Nanopartikelbildung hin. Die Poren dieser Materialien weisen einen Radius zwischen 3 und



9 nm auf. Es muß berücksichtigt werden, daß eine Größenabschätzung mittels einer zweidimensionalen Abbildung, wie sie im TEM vorliegt, zu Ungenauigkeiten führen kann, da auch größere Poren durch anisotrope Strukturen (z.B. wurmartige Poren) vorhanden sein können. Im Gegensatz dazu zeigen Proben unter Verwendung von 3-Fluorpyridin als Base kugelartige Partikel mit einer unregelmäßigeren Struktur. Die Porengrößenverteilung liegt zwischen 5 – 10 nm und ist damit relativ eng.

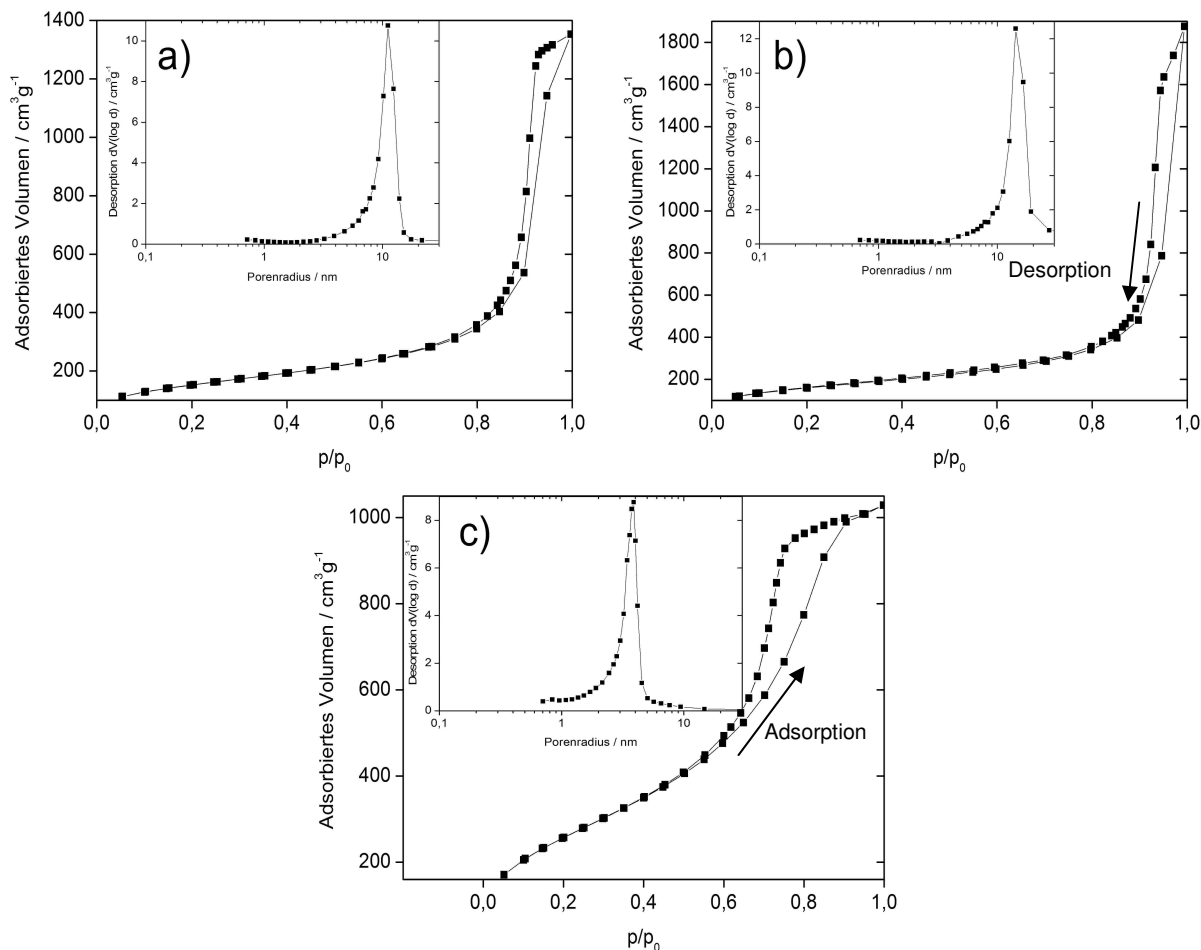


**Abbildung 3.2** TEM-Aufnahmen der synthetisierten Silicamaterialien unter Verwendung von a) Pyridin, b) 2-Picolin und c) 3-Fluorpyridin als Base. Die Maßstäbe entsprechen einer Länge von jeweils 50 nm.

Abbildung 3.3 zeigt typische Stickstoffsorptionsisothermen der getrockneten und pulverisierten Silicaproben. Pyridin und 2-Picolin führen zu Materialien mit einer nahezu identischen Porosität (Abbildung 3.3 a und b). Aufgrund des steilen Anstiegs der

Adsorptionsisotherme bei großen Partialdrücken ( $p/p_0 > 0,8$ ) kann auf die Gegenwart von Mesoporen geschlossen werden.<sup>[45]</sup> Im Gegensatz dazu wurden bei der Verwendung von 3-Fluorpyridin sehr viel kleinere Mesoporen erhalten. Diese Probe weist demzufolge die höchste spezifische Oberfläche auf.

Die nach der BET-Methode<sup>[46]</sup> berechneten spezifischen Oberflächen betragen für die mit Pyridin und 2-Picolin hergestellten Proben ca. 550, für die Probe mit 3-Fluorpyridin 950 m<sup>2</sup>/g. Die Porenradien der beiden erstgenannten Proben betragen nach dem BJH-Modell<sup>[42]</sup> ca. 9 nm, während die mit 3-Fluorpyridin hergestellten Proben einen Porenradius von ca. 3 nm aufweisen. Für die Pyridin- und 2-Picolin-basierten Proben verlaufen Adsorptions- und Desorptionsäste bei Partialdrücken größer als 0,8 nahezu parallel und vertikal. Dieses Verhalten ist einer relativ engen Porengrößenverteilung zuzuschreiben.<sup>[37]</sup> Bei Poren gleicher Größe finden Adsorption und Desorption durch die gleichen Poren und ungefähr gleichen Partialdrücken statt.<sup>[37]</sup> Demgegenüber zeigt die unter Verwendung von 3-Fluorpyridin hergestellte Probe nicht vollständig parallel zueinander stehende (sowie nicht vollkommen vertikale) Adsorptions- bzw. Desorptionsäste. Dieses Verhalten wird als „ink-bottle“ Effekt bezeichnet.<sup>[37]</sup> Diese Form der Isotherme resultiert daher, daß Adsorption und Desorption nicht durch die gleichen Kanäle im Material ablaufen.<sup>[37]</sup> In jüngerer Zeit wurde ein solches Verhalten einer komplexeren Porenstruktur zugeschrieben, welche sich aus ineinander verbundenen Netzwerken von Poren unterschiedlicher Größe und Form zusammensetzt.<sup>[43]</sup>



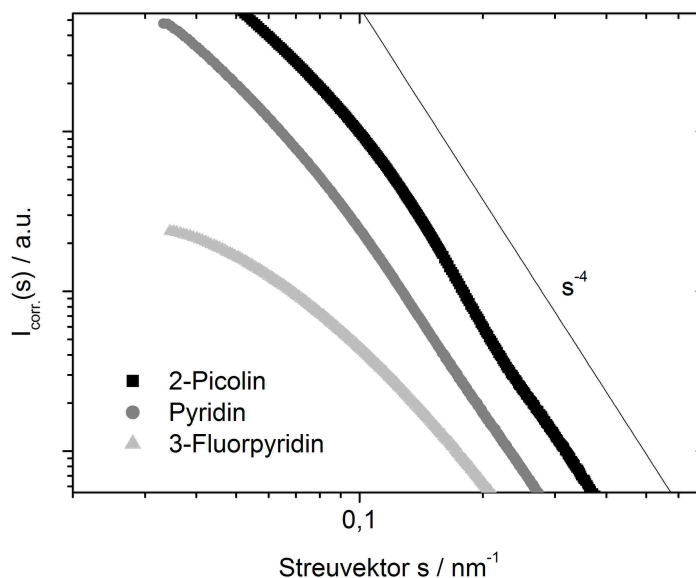
**Abbildung 3.3** Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K von Silicaproben synthetisiert mit: a) Pyridin, b) 2-Picolin und c) 3-Fluorpyridin. Alle Proben wurden mit Methanol extrahiert. Die Adsorptionsäste befinden sich auf der rechten, die Desorptionsäste auf der linken Seite der jeweiligen Auftragung (siehe Beschriftung). Einschübe: Porengrößenverteilung (BJH-Modell) der Silicamaterialien aus den Desorptionsästen der jeweiligen Proben. Es ist zu beachten, daß die Achsen eine unterschiedliche Einteilung aufweisen.

Um ein vollständigeres Bild von der Struktur der Silicamaterialien zu erhalten, wurde die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) angewendet. SAXS ist ein vielseitiges Werkzeug und kann zusätzliche Informationen (u.a. Porenradien, Porenformen) über mesoporöse Materialien liefern.<sup>[85, 86]</sup> Eine kurze Zusammenfassung der zur Auswertung verwendeten Porod-Methode findet sich im Kapitel 2.

Abbildung 3.4 zeigt SAXS-Kurven der mit Methanol extrahierten Silicamaterialien nach dem Trocknen. Alle Proben weisen in der Auftragung der Intensität  $I$  in Abhängigkeit vom Streuvektor  $s$ ,  $I(s)$ , bei hohen  $s$ -Werten einen Abfall von  $s^{-4}$  auf, das sogenannte *Porod-Verhalten*.<sup>[51]</sup> Diese Beobachtung ist ein allgemeiner Hinweis, daß ein Zweiphasensystem (z.B. Poren und Porenwände) vorliegt.<sup>[51]</sup> Für Proben, welche mit 3-Fluorpyridin als katalytischer Base synthetisiert wurden, beginnt der *Porod-Bereich* aufgrund der geringen Porengröße bei sehr viel höheren  $s$ -Werten als bei den anderen Proben. In der Auftragung der

Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors erscheinen kleinere Objekte bei einem höheren Streuvektor und umgekehrt). Demzufolge weisen Proben, welche mit 3-Fluorpyridin synthetisiert wurden, die kleinste Porengröße (und damit auch die kleinste Porodlänge) auf. Damit stehen die Ergebnisse aus den SAXS-Messungen in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Stickstoffsorption (Abbildung 3.3).

Neben dem  $s^{-4}$ -Abfall zeigen die SAXS-Daten keine weiteren Besonderheiten, die auf eine weitere Struktur innerhalb der Silicamaterialien schließen lassen. Bei der Probe von 2-Picolin zeigt sich ein schwaches „Knie“ bei  $s = 0,2 \text{ nm}^{-1}$ . Diese Besonderheit kann aus dem Formfaktor der sphärischen Partikel resultieren, welche Bestandteile der Porenwand darstellen (zum Vergleich siehe TEM, Abbildung 3.2). Da die Proben einem definierten *Porod-Verhalten* folgen (Auftragung von  $I_{corr}(s)$  gegen  $s$  ergibt einen Abfall von  $s^{-4}$ ), ist es möglich die Porodlänge  $l_p$  zu ermitteln. In Verbindung mit der aus der Stickstoffsorption bekannten Porosität der Proben kann mit der Porodlänge die spezifische Oberfläche und die durchschnittliche Porengröße  $l_{pore}$  berechnet werden. Tabelle 3.1 faßt die aus Stickstoffsorptions- und SAXS-Messungen erhaltenen Ergebnisse zusammen.



**Abbildung 3.4** SAXS-Kurven von mit Methanol extrahierten und getrockneten Proben. Die gerade Linie weist einen Anstieg von  $s^{-4}$  auf. Die Streukurven wurden zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben.

**Tabelle 3.1** Spezifische Oberflächen und Porenradien der Silicamaterialien, welche mit Methanol oder scCO<sub>2</sub> extrahiert wurden.

Base	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]				Porenradien [nm]				Porosität <sup>a)</sup>	
	Soxhlet		scCO <sub>2</sub>		Soxhlet		scCO <sub>2</sub>		Soxhlet	scCO <sub>2</sub>
	BET	SAXS	BET	SAXS	BJH <sup>b)</sup>	SAXS <sup>c)</sup>	BJH <sup>b)</sup>	SAXS <sup>c)</sup>		
Pyridin	512	387	646	426	9,7	11,3	11,8	17,8	82,3	88,9
2-Picolin	496	366	687	563	8,7	12,0	11,4	14,0	83,3	89,2
3-Fluorpyridin	919	752	946	1041	3,1	3,6	7,2	6,7	75,9	88,0

a) berechnet aus der spezifischen Oberfläche und dem Porenradius, entsprechend der im Kapitel Grundlagen dargestellten Methode, b) durchschnittlicher Porenradius welcher aus dem Desorptionsast<sup>[37]</sup> berechnet wurde, c) durchschnittlicher Porenradius aus  $l_{Pore}$ .

Die Ergebnisse der Stickstoffsorption und der entsprechenden SAXS-Daten weisen eine gewisse Abweichung voneinander auf. In der vorliegenden Arbeit sind die mittels Stickstoffsorption ermittelten Porengrößen kleiner (spezifische Oberfläche größer) als die über SAXS erhaltenen Werte. In diesem Fall ist ein Vorliegen von Mikroporen möglich, welche mittels Stickstoffsorption in diesem Größenbereich zum Teil noch quantifiziert werden kann (0,35 – 400 nm).<sup>[87]</sup> Mittels SAXS ist es im betrachteten Bereich des Streuvektors hingegen nicht möglich, diesen Größenbereich zu quantifizieren (5 – 25 nm).<sup>[50]</sup> Die reale Gesamtporosität kann daher als eine Mischung aus Mesoporosität mit einem kleinen Anteil Mikroporosität beschrieben werden. Da bei dieser Methode nur der mesoporöse Anteil der Poren gemessen wird, sollten die mittels SAXS bestimmten Werte nicht für weitere Berechnungen verwendet werden. Die Diskrepanz zwischen SAXS und Stickstoffsorption ist bei den Proben mit 3-Fluorpyridin als Base am kleinsten. Folglich sollten diese Proben den geringsten Anteil an Mikroporen aufweisen.

Es kann daher geschlossen werden, daß die Mesoporen bei Verwendung von 2-Picolin bzw. Pyridin als katalytische Base am größten sind. Der Einsatz des weniger basischen Katalysators 3-Fluorpyridin führt zu signifikant kleineren Mesoporen und stimmt daher qualitativ mit dem Bericht von Khimich et al. überein.<sup>[32]</sup> Aus den Porengrößenverteilungskurven von Khimich et al. schienen die Silicaproben allerdings insgesamt kleinere Porengrößen aufzuweisen (der Peak der Verteilungsfunktion wies auf Poren 10 nm hin), jedoch wurde in den entsprechenden Publikationen<sup>[33]</sup> keine durchschnittliche Porengröße angegeben. Eine abschließende Aussage ist daher nicht möglich.

Es läßt sich feststellen, daß die mittels SAXS und Stickstoffsorption erhaltenen Porenradien gut mit den Messungen aus den TEM-Aufnahmen übereinstimmen. Unterschiede zwischen Soxhlet- und scCO<sub>2</sub>-Extraktion können im unterschiedlichen Extraktionsvermögen

von Methanol und  $scCO_2$  begründet sein. In diesem Fall ist  $scCO_2$  ein besseres Extraktionsmittel für organische Rückstände in den Proben (Methanol und Basenreste). Eine weitere Erklärung ist eine mögliche Aufweitung der Poren durch die Extraktion mit  $scCO_2$ .

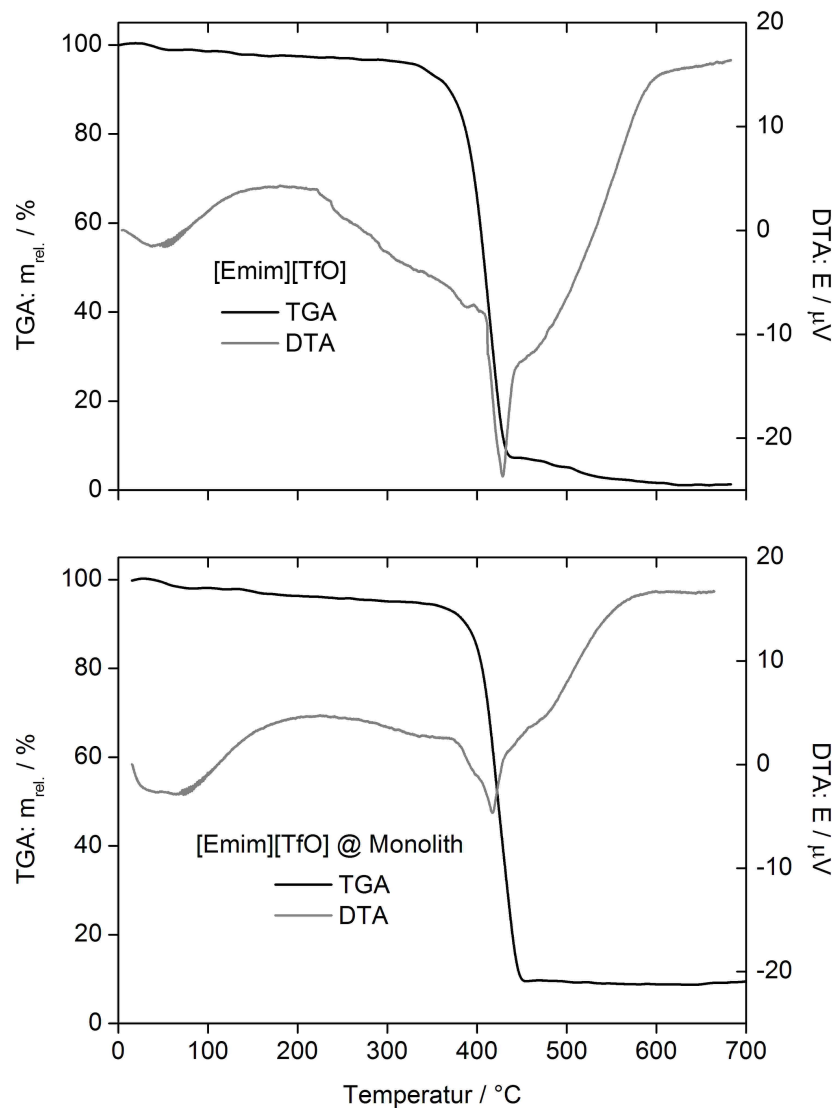
### 3.4 ILs in Silicamonolithen / Ionogele

Wie oben beschrieben, führte Verdampfen von Methanol aus dem mit Lösungsmittel gefüllten monolithischen Material zum vollständigen Zusammenbruch des Silicagerüsts der Proben. Im Gegensatz dazu halten mit IL gefüllte Monolithen bei Raumtemperatur auch Drücken von  $p < 10^{-3}$  mbar stand. Aus diesem Grund sind diese Ionogele für Anwendungen interessant, bei denen z.B. eine hohe ionische Leitfähigkeit eines transparenten Materials evtl. auch unter Vakuum gefordert wird.

Der Grad der Befüllung der Poren mit IL wurde mittels Stickstoffsorption, TGA und SAXS bestimmt. Die SAXS-Streukurven zeigen im Vergleich zu ungefüllten Silicaproben keine strukturellen Änderungen zu den mit IL gefüllten Poren. Stickstoffsorptionsmessungen aller IL-gefüllten Proben ergaben spezifische Oberflächen kleiner als  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

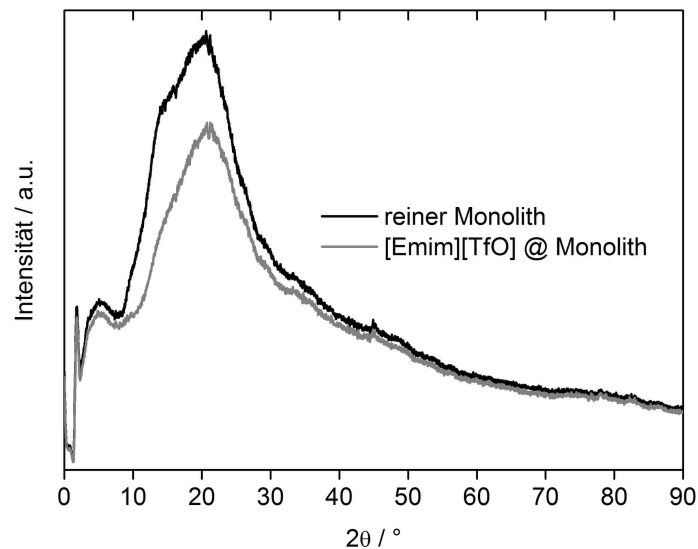
Abbildung 3.5 zeigt die TGA-Daten der freien und eingeschlossenen IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriflat, [Emim][TfO]. Die Zersetzung des freien [Emim][TfO] beginnt bei  $316 \text{ }^\circ\text{C}$  und läuft in einem Einstufenprozeß mit einem Wendepunkt bei  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  im DTA-Signal ab. Massenkonstanz wird bei einer Temperatur ab ca.  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Der Gesamtmassenverlust beträgt mehr als 99 %.

TGA-Kurven des reinen Silicamaterials zeigen einen Gewichtsverlust von ca. 10 % bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese Massenabnahme kann einem Wasserverlust sowie einer Kondensation von Silanolgruppen innerhalb des Materials zugeschrieben werden. Mit diesem Experiment kann der Befüllungsgrad der Silicamaterialien berechnet werden. Der Gesamtmasseverlust der IL-gefüllten Probe beträgt 91 %, wovon 10 % wie oben gezeigt auf eine weitere Polykondensation des Silicamaterials zurückzuführen sind. Bei einer Dichte von  $1,384 \text{ g/cm}^3$  für [Emim][TfO]<sup>[88]</sup> und einem spezifischen Porenvolumen von  $1,33 \text{ cm}^3/\text{g}$  für die 3-Fluorpyridin-Probe (aus Stickstoffsorptionsmessung erhalten) beträgt die Beladung der Probe mit IL ca. 81 wt%.



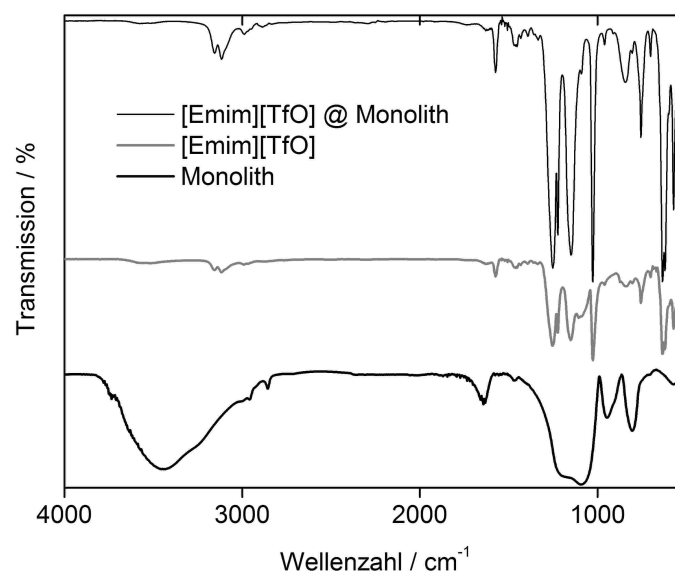
**Abbildung 3.5** TGA-Kurven von reinem (oben) und in Silica eingeschlossenem [Emim][TfO] (unten).

Ein möglicher Einfluß der eingeschlossenen ILs auf die Struktur der Silicamaterialien wurde mittels IR-, NMR- und Röntgendiffraktionsmessungen untersucht. Da die mit 3-Fluorpyridin synthetisierten Proben das größte Porenvolumen und den kleinsten Anteil Mikroporen aufweisen, wurden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit ausschließlich diese Proben und deren Ionogele untersucht. Abbildung 3.6 zeigt ein repräsentatives Röntgendiffraktogramm eines extrahierten Silicamaterials nach dem Trocknen. Die Probe zeigt keine besonderen Strukturmerkmale sondern nur einen breiten amorphen „Reflex“ um  $20,3^\circ 2\theta$ .



**Abbildung 3.6** WAXS-Diffraktogramm eines „leeren“ und eines IL-gefüllten Silicamaterials.

Abbildung 3.7 zeigt ein repräsentatives IR-Spektrum eines reinen Silicamaterials, der reinen IL [Emim][TfO], sowie einer mit [Emim][TfO] gefüllte Silicaprobe. Banden um  $3110$  und  $1572\text{ cm}^{-1}$  können C–H- und C=N-Valenzschwingungen des [Emim]-Kations zugeordnet werden. Peaks um  $1248$ ,  $1143$ , und  $1025\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus R–SO-Valenzschwingungen des Triflatanions. Absorptionen bei  $756$  und  $634\text{ cm}^{-1}$  sind in C–F- und C–H-Deformationsschwingungen begründet. Die IR-Spektren zeigen keinen eindeutigen Unterschied zwischen reiner und eingeschlossener IL und geben damit, zumindest bei Raumtemperatur, keine Hinweise auf eine Beeinflussung der IL in eingeschränkten Geometrien (Confinement). Die gleichen Beobachtungen konnten auch für alle anderen IL/Silicakombinationen gemacht werden.



**Abbildung 3.7** IR-Spektrum eines reinen Silicamaterials (unten), einer mit [Emim][TfO] gefüllten Silicaprobe (oben) sowie der reinen IL [Emim][TfO] (mitte). Messungen anderer IL/Silicakombinationen zeigen vergleichbare Resultate. Die Spektren wurden zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben.



Sowohl Röntgendiffraktion als auch IR-Spektroskopie geben keinen Hinweis auf eine Struktur- oder Eigenschaftsänderung der eingeschlossenen IL. Dieser Befund ist insofern überraschend, da andere Publikationen, sogar bei größeren Porenradien, über deutliche Änderungen der Eigenschaften der eingeschlossenen ILs berichten.<sup>[89]</sup> Ähnlich zu den Arbeiten von Le Bideau et al.<sup>[80]</sup> wurden in der vorliegenden Arbeit Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt, um ein quasi-flüssiges Verhalten der eingeschlossenen ILs zu bestätigen.

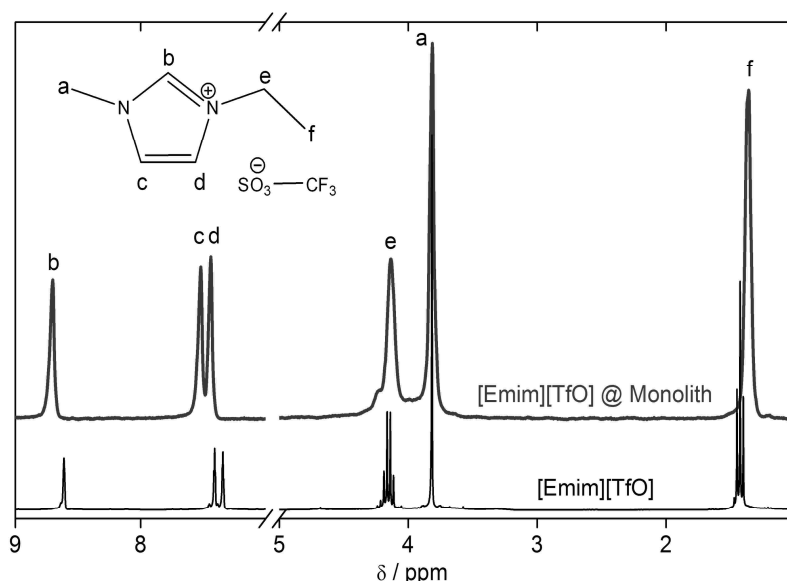
Abbildung 3.8 zeigt ein repräsentatives Flüssig- und Festkörper-NMR-Spektrum der reinen bzw. der in mesoporösem Silica eingeschlossenen IL [Emim][TfO]. Spektren ohne Rotation im magischen Winkel (magic angle spinning, MAS) zeigen verbreiterte Peaks. Bei Kreuzpolarisation (cross-polarization, CP) und MAS mit einer Frequenz von 5 kHz werden die Signale jedoch signifikant schärfer. Alle aufgenommenen Spektren sind denen der freien IL sehr ähnlich. Die NMR-Spektren zeigen die folgenden Unterschiede zwischen den reinen gegenüber eingeschlossenen ILs:

- (I) Die beobachtete Triplet- bzw. Quartettfeinstruktur in der reinen IL fällt im Hybridmaterial zu einem Singulett zusammen (dies ist jedoch der Auflösungsgrenze des Spektrometers geschuldet).
- (II) Zwischen den beiden beobachteten Spektren tritt eine geringe chemische Verschiebung der Peaks auf. Die aromatischen Protonen der eingeschlossenen IL werden um 0,1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Abgeschirmte Protonen bei 1,4 ppm werden um 0,1 ppm hochfeldverschoben. Protonen bei 3,8 und 4,1 ppm erfahren keine Verschiebung.

Ähnliche Ergebnisse werden mit den entsprechenden Pyridin- bzw. 2-Picolinproben erhalten. Da die Peaks auch die gleichen Flächenverhältnisse wie in den Flüssig-NMR-Spektren aufweisen, gibt die NMR-Spektroskopie ebenfalls keine Hinweise auf einen Einfluß des Confinements auf die Dynamik der in den Poren eingeschlossenen ILs.

Diese Ergebnisse sind besonders interessant, verglichen mit den Untersuchungen von Néouze et al.<sup>[89]</sup> Die Autoren berichten ebenfalls über quasi-flüssige Eigenschaften von ILs im Confinement. Die Porenradien der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien sind ca. 50 % kleiner als bei den von Néouze beschriebenen Proben. Jedoch zeigen die NMR-Spektren in den untersuchten Proben eine Mobilität der eingeschlossenen ILs, die mit der von freien ILs vergleichbar ist. Le Bideau et al. untersuchten Relaxationszeiten von 1-Butyl-3-methylimidazolium [Bmim]-basierten ILs in Silicaproben, um deren Dynamik im Confinement zu untersuchen. Da unterschiedliche Synthesewege gewählt wurden, welche

Änderungen in der Porenwandchemie zur Folge haben, ist ein direkter Vergleich mit diesen Arbeiten<sup>[80, 89]</sup> jedoch schwierig. Des Weiteren wurden andere ILs verwendet. Eine zusätzliche Variable stellt die Probenmorphologie dar, da neben kugelartigen Poren auch andere Porenformen, z.B. wurmartige Poren, vorliegen können. Dennoch zeigen beide Untersuchungen, daß auch kleine Poren ( $r < 5$  nm) ein quasi-flüssiges Verhalten der eingeschlossenen ILs ermöglichen. Dieser Befund ist für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen, beispielsweise für Brennstoffzellenmembranen, von großem Interesse, da die Materialeigenschaften durch die gezielte Synthese der mesoporösen Materialien bzw. der verwendeten IL, entsprechend der gewünschten Eigenschaften verändert werden kann.<sup>[90]</sup>



**Abbildung 3.8** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von freiem, bzw. in Silica eingeschlossenem [Emim][TfO]. Zur besseren Übersicht wurde das Wassersignal aus dem Spektrum entfernt.

IR-, XRD-, und NMR-Messungen zeigen, daß sich die IL bei Raumtemperatur sowohl im freien, als auch eingeschlossenen Zustand im Wesentlichen gleich verhalten. Um die Effekte eines IL-Confinements weiter zu untersuchen, wurden Messungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt.

Abbildung 3.9 zeigt DSC-Kurven von freiem und eingeschlossenem [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] bzw. [Emim][TfO]. Demgegenüber zeigen [Emim][EtSO<sub>4</sub>] (Ethylsulfat) und [Emim][SCN] (Thiocyanat) außer einem Glasübergang keine weiteren Phasenübergänge und werden daher im Folgenden nicht weiter diskutiert.

DSC-Kurven von freiem [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] zeigen einen Glasübergang bei  $T_g = -97$  °C, einen Kristallisationspeak bei  $T_{xt} = -66$  °C und einen Schmelzpeak bei  $T_m = -10$  °C. Beim Confinement wird keine Änderung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  beobachtet (-97 °C).  $T_{xt}$  liegt bei -62 °C und somit etwa 5 °C höher als in der freien IL. Der Onset-Punkt von  $T_m$  liegt

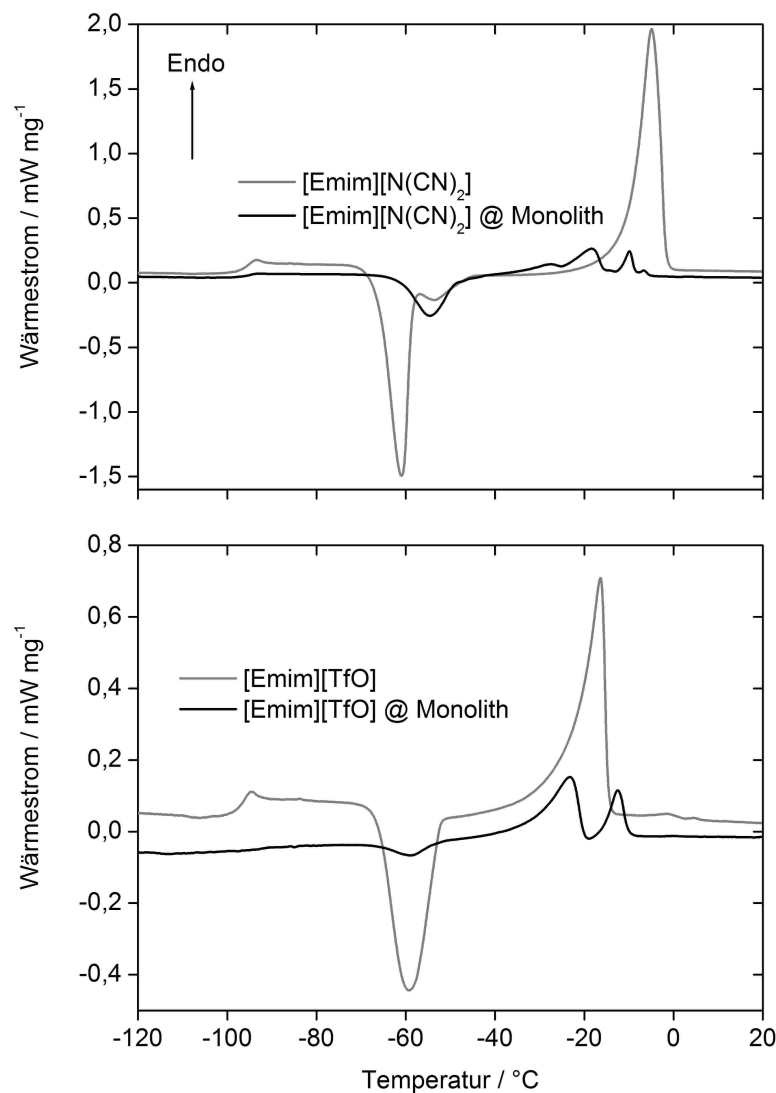
ca. 13 °C niedriger als in der freien IL. Des Weiteren besteht der Schmelzübergang nicht aus einem Peak, sondern weist eine Struktur von vier einzelnen, dicht nebeneinanderliegenden Peaks auf. Durch diese Überlappung der Signale können die Onset-Punkte der Übergänge nicht so einfach wie bei den freien ILs aus der Messung abgeleitet werden. Demzufolge ist anzunehmen, daß die Werte für  $T_g$ ,  $T_m$  und  $T_{xt}$  weniger genau sind, als die Phasenübergangstemperaturen der freien IL.

Eine Änderung von  $T_m$  infolge eines Einschlusses im Silicamaterial kann durch einen Anstieg der inneren Ordnung der IL, welche durch eine Organisation (z.B. Schichtbildung) an der Silicawand hervorgerufen wird, erklärt werden. Ähnlich der hier beobachteten Änderung von  $T_m$  wird in einer Publikation von Chen et al. über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des Kations der IL [Bmim][PF<sub>6</sub>] mit Kohlenstoff-Nanoröhren berichtet.<sup>[78]</sup> Möglicherweise sind die im vorliegenden Fall beobachteten Änderungen von  $T_m$  die Folge von IL/Silica-Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen. Breite Schmelzpeaks in den DSC-Kurven rühren von einer Reihe einzelner, überlappender Schmelzvorgänge her. Dies kann durch verschiedene Kristallitgrößen der ILs verursacht werden, welche durch eine gewisse Porengrößenverteilung in den untersuchten Proben hervorgerufen wird. Dieses thermische Verhalten wird ebenfalls in semikristallinen Polymeren beobachtet.<sup>[91]</sup> Da die Oberflächenenergie von der Kristallitgröße abhängig ist, kann eine Aufspaltung der Schmelzpeaks beobachtet werden. Weiterhin ist es möglich, daß verschiedene Fest-Festphasenübergänge auftreten, welche in der freien IL nicht auftreten.

Interessanterweise zeigt [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] zwei Kristallisationspeaks in der freien IL, aber nur einen scharfen Übergang in der eingeschlossenen IL. Die DSC-Kurve der freien IL ist ein Hinweis auf einen ersten Kristallisationsprozeß. Diesem kann eine Reifung der bereits entstandenen Kristalle folgen oder (bei einer unvollständigen Kristallisation) eine zweite Kristallisation von kleineren sekundären Kristalliten. Ebenso kann der zweite schwächere Peak bei -54 °C auch aus einer Umorganisation (Fest-Festphasenübergang) nach Einsetzen des Kristallisationsprozesses herrühren. Diese Hypothese ist jedoch nicht ohne Weiteres auf den Fall der eingeschlossenen ILs übertragbar, da das erste Signal beim Einschluß der IL „verschwindet“. Daher kann der zweite Peak bei -54 °C entweder vom Vorhandensein kleinerer Kristallite oder von einer bereits teilkristallinen Phase der freien IL herrühren.

Im Gegensatz zu [Emim][N(CN)<sub>2</sub>], zeigt  $T_{xt}$  in [Emim][TfO] keine Änderung in der Kristallisationstemperatur durch Einschluß in das Silicamaterial. Die  $T_g$  im Material konnte nur für Heizraten von  $\leq 6$  K/min bestimmt werden. Allerdings zeigt sich eine zu

[Emim][N(CN)<sub>2</sub>] ähnliche Änderung von  $T_m$  bei Einschluß der IL. Der Schmelzübergang der freien IL weist nur einen einzelnen  $T_m$  auf, während der Übergang im Silicamaterial zwei  $T_m$ -Peaks zeigt. Es ist zu beachten, daß die in der Literatur von MacFarlane et al.<sup>[92]</sup> angegebenen Werte für  $T_m$  um mehr als 10 °C von den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werten abweichen. Die gemessenen Daten stimmen jedoch mit den folgenden Literaturangaben auf ein Grad genau überein.<sup>[93, 94]</sup> Unterschiede in den Angaben der Phasenübergangstemperaturen können durch Verunreinigungen, insbesondere durch das Vorhandensein von Spuren von Wasser in der IL begründet sein. Tabelle 3.2 faßt die Ergebnisse der DSC-Experimente zusammen.



**Abbildung 3.9** DSC-Kurven von [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] (oben) und [Emim][TfO] (unten) als reine ILs bzw. ILs welche im Silicamaterial eingeschlossen sind. Es ist zu beachten, daß die y-Achsen der beiden Diagramme unterschiedliche Einteilungen aufweisen.

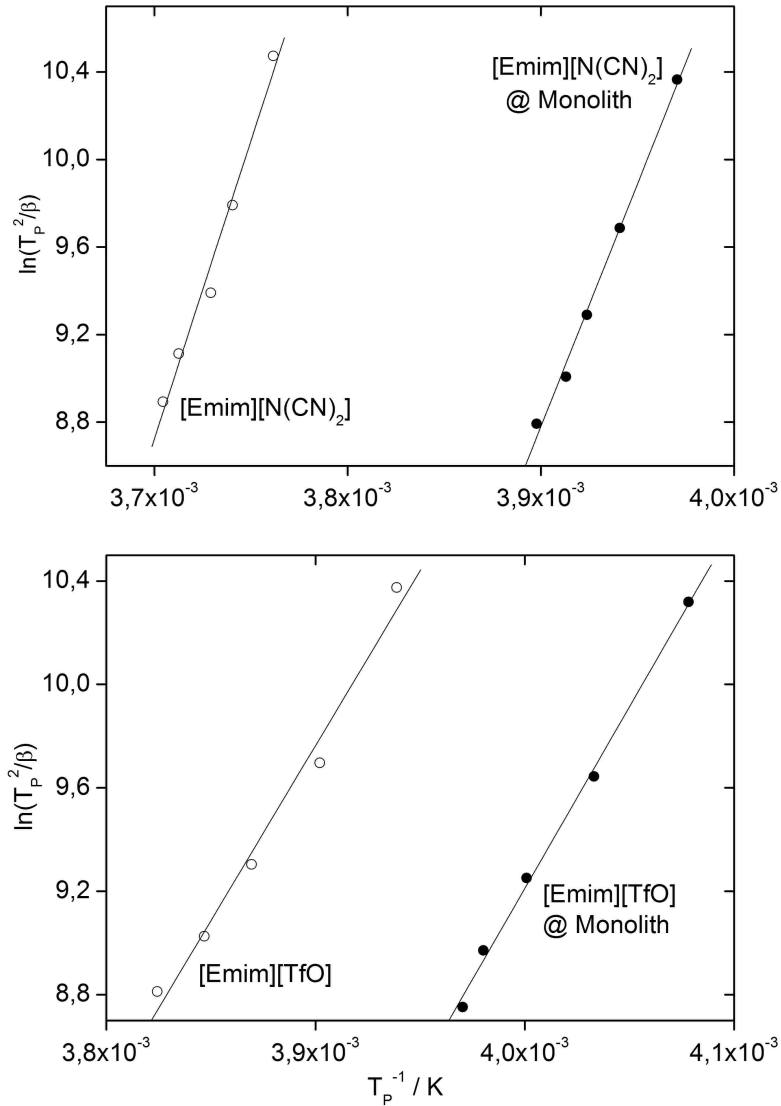
**Tabelle 3.2** DSC-Daten von mit [Emim]-ILs gefüllten Silicaproben. Die Onset-Punkte werden in °C angegeben. Sämtliche Daten beziehen sich auf den zweiten Heizzyklus. Daten in Klammern sind Literaturwerte.

IL	Glasübergang		Kristallisation		Schmelzen	
	frei	eingeschl.	frei	eingeschl.	frei	eingeschl.
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ]	-97 (-104) <sup>[92]</sup>	-97	-66 (-65) <sup>a</sup>	-62	-10 (-21) <sup>[92]</sup> (-12) <sup>[93, 94]</sup>	-24
[Emim][TfO]	-98	n.b.	-66	-66	-23 (-9) <sup>[95]</sup>	-31 <sup>b</sup> -17 <sup>b</sup>
[Emim][EtSO <sub>4</sub> ]	-80 (-78) <sup>[96]</sup>	-79	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
[Emim][SCN]	-98 (-94) <sup>[97]</sup>	-97	n.b. (-47) <sup>[97]</sup>	n.b.	n.b. (-6) <sup>[97]</sup>	n.b.

<sup>a</sup> Nicht explizit in der Literaturstelle angegeben. Zahlenwerte wurden aus den DSC-Kurven abgeschätzt.<sup>[92]</sup>

<sup>b</sup> Es werden mehrere Peaks beobachtet, von denen jeweils die beiden intensivsten Peaks angegeben werden.  
n.b. nicht beobachtet

Abbildung 3.10 zeigt Kissinger-Auftragungen,<sup>[59, 98]</sup> welche für die Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_a$  mittels DSC erstellt wurden. Diese ergeben für alle Übergänge der freien und der in Silicamaterialien eingeschlossenen ILs lineare Zusammenhänge. Dies ermöglicht eine Bestimmung von  $E_a$  für alle Proben im betrachteten Temperaturbereich. Die Aktivierungsenergien für die Kristallisation von freien und eingeschlossenen [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] sind vom Betrag her etwa gleich. Der einzelne Kristallisationsprozeß wird also nur schwach vom Confinement und der Porenoberfläche beeinflusst. Demgegenüber verändern sich die Aktivierungsenergien von [Emim][TfO] beim Einschluß in die Silicamatrix signifikant. Das Confinement und die Porenwände der Matrix weisen dementsprechend einen viel stärkeren Einfluß auf die Kristallisation von [Emim][TfO] auf. Eine Auswertung des Schmelzüberganges wird durch sich überlagernde Peaks erschwert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.



**Abbildung 3.10** Beispiele für Kissinger-Auftragungen der freien und der im Silicamaterial (3-Fluorpyridin) eingeschlossenen ILs. Die Heizraten betragen 2, 4, 6, 8 und 10 K/min. Es ist zu beachten, daß die Achsen unterschiedliche Einteilungen aufweisen.

**Tabelle 3.3** Aktivierungsenergien der freien und eingeschlossenen ILs, die aus der Kissinger-Analyse erhalten wurden (in kJ/mol). Für in Silica eingeschlossenes [Emim][TfO] konnte kein Glasübergang beobachtet werden.

Probe	Glas- übergang	Kristallisation	Schmelzen			
			1. Peak	2. Peak	3. Peak	4. Peak
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ]	64	51	226	---	---	---
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ SiO <sub>2</sub>	83	47	122	184	249	303
[Emim][TfO]	45	33	141	---	---	---
[Emim][TfO] @ SiO <sub>2</sub>	---	45	146	206	---	---

Tabelle 3.4 faßt die aus den DSC-Experimenten bestimmten  $\Delta H_{xt}$ - und  $\Delta H_m$ -Werte zusammen. Im freien Zustand liegen  $\Delta H_{xt}$  und  $\Delta H_m$  vom Betrag her in der gleichen Größenordnung. Gleiches gilt für in Silica eingeschlossenes [Emim][N(CN)<sub>2</sub>]. Allerdings sind bei [Emim][TfO] die Werte für  $\Delta H_{xt}$  und  $\Delta H_m$  deutlich verschieden. Dies kann wieder auf eine starke Wechselwirkung zwischen [Emim][TfO] und dem Silicamaterial hindeuten, welche zu einer schlechten, langsamen, oder zumindest verzögerten Kristallisation führt und zum Teil mit dem Schmelzprozeß überlagert.

**Tabelle 3.4**  $\Delta H_{xt}$  und  $\Delta H_m$  von freien und eingeschlossenen ILs (kJ/mol).

[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ]				[Emim][TfO]			
frei		eingeschlossen		frei		eingeschlossen	
$\Delta H_{xt}$	$\Delta H_m$	$\Delta H_{xt}$	$\Delta H_m$	$\Delta H_{xt}$	$\Delta H_m$	$\Delta H_{xt}$	$\Delta H_m$
-17,6	20,9	-4,2	3,9	-12,2	12,7	-0,8	3,8

### 3.5 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von Silicamonolithen mit unterschiedlichen Porengrößen und spezifischen Oberflächen synthetisiert (Schema 3.1). Die Struktur der Materialien ist stark von der in der Synthese verwendeten katalytischen Base abhängig. Eine steigende Basizität von 3-Fluorpyridin ( $pK_a = 3,0$ ) über Pyridin (5,3) zu 2-Picolin (6,0) führt zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche und einer Zunahme der durchschnittlichen Porenradien (Tabelle 3.1). Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein.<sup>[99]</sup> Allerdings konnten entgegen der Beschreibung von Khimich et al.<sup>[32]</sup> durch die einfache Anwendung eines Trocknungsprogramms keine rißfreien monolithischen Proben erhalten werden. Dies gelang nur durch eine der Synthese angeschlossene Extraktion mit überkritischen CO<sub>2</sub>. Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung einer Reihe von [Emim]-basierten ILs, welche in die Silicamaterialien eingeschlossen wurden. Die Monolithen wurden mittels einer Methanol/IL-Austauschtechnik mit den verschiedenen [Emim]-basierten ILs gefüllt und anschließend untersucht. IR-Spektren (Abbildung 3.7) zeigen keinen Einfluß des Confinements auf die Eigenschaften der IL. Dieses Ergebnis steht jedoch früheren Berichten entgegen,<sup>[100-102]</sup> in denen von spektralen Verschiebungen durch das Confinement berichtet wurde. Möglicherweise ist dieser Unterschied darin begründet, daß in der vorliegenden Arbeit nur quasi-flüssige ILs in Silica untersucht wurden (siehe Diskussion weiter unten). In den früher beschriebenen Fällen wird angenommen, daß die IL nahe der Porenwand eine höhere Ordnung aufweist oder in einer Art (teil-)kristallinen

Zustand vorliegt.<sup>[100]</sup> Néouze et al. begründen diese Annahme durch eine Intensitätszunahme der IR-Banden des Imidazoliumrings der untersuchten IL bei Einschluß in das mesoporöse Material.

Obwohl in den IR-Spektren keine Verschiebungen festgestellt werden können, zeigen sich in Festkörper-NMR-Messungen leichte Verschiebungen der [Emim]-Signale beim Confinement. Diese Verschiebungen sind möglicherweise in einer Wechselwirkung der IL mit der Porenwand begründet. Da die Verschiebungen jedoch für jedes Anion verschieden sind, kann im vorliegenden Fall auf eine kombinierte Anionen/Wand-, Kationen/Wand- bzw. eine Anionen/Kationen-Wechselwirkung geschlossen werden. Diese verschiedenen und vom Betrag her kleinen Wechselwirkungen können zu den beobachteten chemischen Verschiebungen führen. Um diese Annahmen zu beweisen werden noch mehr experimentelle Daten benötigt. Es ist anzumerken, daß Khimyak et al. den Einfluß von Anionen-Wand-Wechselwirkungen in Festkörper-NMR-Spektren bereits durch erste theoretische Berechnungen bestätigt hat.<sup>[103]</sup>

NMR-Experimente bestätigen weiterhin ein quasi-flüssiges Verhalten der in den Silicamaterialien eingeschlossenen ILs. Festkörper-NMR-Spektren (Abbildung 3.8 und Abbildung 3.8) der entsprechenden Materialien weisen ungewöhnlich scharfe Signale auf, welche sich mit Flüssig-NMR-Spektren der entsprechenden freien IL vergleichen lassen. Nach bestem Wissen besitzen die in dieser Arbeit beobachteten Festkörper-NMR-Signale die höchste bisher berichtete Auflösung für Hybridmaterialien dieser Art.

Néouze et al. berichteten über Festkörper-NMR-Experimente von in Silica eingeschlossenen ILs. Im Gegensatz zum aktuell untersuchten System wurden die ILs bereits während der Synthese des Silicamaterials dem System zugegeben.<sup>[79, 89]</sup> Die veröffentlichten NMR-Spektren zeigen jedoch Signale, die sehr viel breiter sind, als die im vorliegenden Fall gefundenen. Néouze et al. argumentieren, daß die von ihnen untersuchte IL eine zum Teil quasi-flüssige Mobilität aufweise. Die Autoren vermuten allerdings auch, daß verschiedene Zustände innerhalb der eingeschlossenen ILs vorliegen. Eine Fraktion der IL, welche sich nahe der Porenwand befindet, soll eine geringere Mobilität aufweisen, als Fraktionen welche sich in der Porenmitte befinden. Demzufolge sollte es auch eine Porengrößengrenze geben, ab der es keine freie IL in der Mitte einer Pore mehr gibt, sondern nur noch IL mit einer eingeschränkten Mobilität in der Nähe der Porenwand.

Diese Porengrößengrenze, die die quasi-flüssige IL-Fraktion aus der Probe praktisch eliminiert, wird von Chen et al.<sup>[78]</sup> vorgeschlagen. Diese Gruppe berichtet über [Bmim]-ILs, die eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 200 °C erfahren, wenn sie in Kohlenstoff-



Nanoröhren eingeschlossen werden. Die Autoren ordnen diesen drastischen Effekt einer starken Wechselwirkung des [Bmim]-Kations zu, welches mit dem  $\pi$ -System der inneren Schicht der Kohlenstoff-Nanoröhren wechselwirkt. Im Falle von Silica als Matrix ist es nicht offensichtlich, welche Wechselwirkung zu einer verbesserten Kristallisation und einem Zweiphasensystem wie von Néouze führt.<sup>[89]</sup> Möglicherweise kann diese durch eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden.

Die von Néouze et al.<sup>[89]</sup> untersuchte Porengröße ist etwa doppelt so groß, wie die in der vorliegenden Arbeit und damit eindeutig zu groß, um die quasi-flüssige Phase im inneren der Poren zu eliminieren. Die vorliegende Arbeit demonstriert, daß sogar Porenradien von ca. 3 nm noch zu groß sind, um nur IL an den Porenoberflächen beobachten zu können. Im Fall von Néouze<sup>[79]</sup> scheint es Wechselwirkungen zwischen den Porenwänden und der IL zu geben, welche zu der beschriebenen Zweiphasenstruktur führen. In den Proben der vorliegenden Arbeit gibt es allerdings keinen klaren Hinweis auf eine Zweiphasenstruktur der eingeschlossenen IL. Da zur Zeit keine weiteren Daten zur Verfügung stehen, ist eine genaue Abschätzung des Einflusses der Porengröße bzw. der Porenwandchemie auf die Eigenschaften der eingeschlossenen ILs schwierig. Derzeit gibt es nur den Beweis, daß Kohlenstoff-Nanoröhren mit Porenradien  $< 1$  nm zu drastischen Verschiebungen der Schmelztemperaturen führen. Im Gegensatz dazu zeigen die vorliegenden IL/Silicamaterialien mit Porenradien  $> 3$  nm ein quasi-flüssiges Verhalten mit zum Teil an der Silicawand kristallisierten IL.

Obwohl weder Röntgenstreuung noch NMR (Abbildung 3.4, Abbildung 3.6 und Abbildung 3.8) auf große strukturelle Änderungen der IL im Material hindeuten, zeigen die DSC-Experimente, daß die Porenwand des Silicamaterials einen klaren Einfluß auf das Verhalten der eingeschlossenen IL hat (Abbildung 3.9). Typischerweise wird in der freien IL nur ein einzelnes, relativ scharfes Signal für den Glas-, Kristallisations- und Schmelzübergang beobachtet. Im Gegensatz zur freien IL zeigt die eingeschlossene IL zusätzliche Signale, die kleineren Strukturen oder zusätzlich ablaufenden Prozessen wie Fest-Festphasenübergängen zugeordnet werden können. Dies steht in Übereinstimmung mit einem Bericht von Néouze et al., in dem gezeigt wird, daß der Einschluß von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonylimid) [Bmim][N(Tf)<sub>2</sub>] in Poren mit einem Radius von ca. 3 nm zu starken Änderungen im thermischen Verhalten führt.<sup>[79]</sup> Da sich die Darstellungsvorschriften jedoch stark von den im vorliegenden Fall untersuchten Systemen unterscheiden und auch eine andere IL untersucht wurde, ist der direkte Vergleich schwierig.

Die zusätzlich auftauchenden Schmelzpeaks in den DSC-Kurven können z.B. der Entstehung von verschiedenen ausgedehnten Kristalliten geschuldet sein, deren Größe durch die sie jeweils umgebende Pore limitiert wird. Ebenso kann das Verschwinden der Kristallisationspeaks bei  $-54\text{ °C}$  bei der eingeschlossenen [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] durch einen Kristallisationsprozeß erklärt werden, der durch die Porengröße begrenzt wird. Diese These wird von der Beobachtung gestützt, daß in diesem Fall  $T_m$  im Vergleich zur freien IL zu niedrigeren Werten verschoben wird. Andererseits sind die Werte für  $E_a$  bei der freien und der eingeschlossenen IL [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] nahezu identisch (Abbildung 3.10). Der Beitrag der Porenwand kann demnach als vernachlässigbar klein angesehen werden. Der in Hinblick auf  $T_m$  bedeutendere Parameter scheint die Größe der Kristallite innerhalb der Pore zu sein. Es wird eine signifikante Änderung der  $E_a$  während der Kristallisation zwischen freiem und eingeschlossenem [Emim][TfO] (Abbildung 3.10) beobachtet. Das hat zur Folge, daß es in diesem Bereich Wechselwirkungen mit der Porenwand gibt, die nicht vernachlässigt werden können.

- Die Experimente zeigen, daß (i) die Porengröße inklusive möglicher Mikroporen,  
(ii) die Porenwand/IL-Wechselwirkung und daher  
(iii) die Chemie der IL

wichtige Parameter bei der Untersuchung eingeschlossener ILs darstellen. Die Untersuchung zeigt im Besonderen, daß auch Porenradien von wenigen Nanometern (sowie einer dazu korrespondierenden hohen spezifischen Oberfläche und einer damit einhergehenden hohen Beladung an IL) eine quasi-flüssige Mobilität der darin eingeschlossenen ILs ermöglichen. Die Ergebnisse zeigen, daß Silica/IL-Hybridmaterialien von großem Interesse für eine Reihe von Anwendungen sind, bei denen Transparenz und eine hohe Leitfähigkeit vorausgesetzt werden, z.B. bei Solarzellen oder Anwendungen für elektrochrome Fenster. Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist ihr geringeres Gewicht, welches aus ihren hohen Anteilen an organischen Bestandteilen gegenüber reinen anorganischen Materialien resultiert.

### 3.6 Zusammenfassung

Wie auch in kohleartigen Materialien beobachtet,<sup>[78]</sup> stellen sowohl die Porengröße als auch die Porenwandchemie wichtige Parameter bei Silica/IL-Ionogelen dar. Während bei Kohlenstoffmaterialien vor allem  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen eigenschaftsbestimmend sind, haben bei den untersuchten Silicaproben vor allem Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen Einfluß auf die Materialeigenschaften. Die für die Synthese der Ionogele verwendete Vorschrift führte zu mesoporösen monolithischen Silicamaterialien, in

---

denen die eingeschlossenen ILs quasi-flüssige Eigenschaften aufweisen. Hybridmaterialien mit den in dieser Arbeit vorgestellten Eigenschaften sind für eine Reihe von Anwendungen, insbesondere wegen der einfachen Synthese, ihres geringen Gewichtes und der leichten Einstellbarkeit der Materialeigenschaften, von großem Interesse. Allein die Wahl verschiedener ILs für eines der hier vorgestellten monolithischen Systeme kann die Eigenschaften des resultierenden Ionogels in der gewünschten Weise beeinflussen.

## 4 Phasenverhalten von ILs in funktionalisierten Silica-Ionogelen

### 4.1 Funktionalisierte Silica-Ionogele

Ein wichtiger Aspekt bei ionischen Flüssigkeiten ist ihr Verhalten in eingeschränkten Geometrien (Confinement). Es gibt zunehmend Beweise dafür, daß ein Confinement zu drastischen Eigenschaftsänderungen von ILs führt. Dies ist verschiedenen Wechselwirkungen der ILs mit der umgebenden Matrix geschuldet, welche im Vergleich zur freien IL zu einem anderen Verhalten führen können. Zu diesen Wechselwirkungen gehören unter anderem: Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Kräfte und van-der-Waals-Wechselwirkungen.<sup>[104]</sup> Eine wachsende Anzahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet belegt, daß diese Eigenschaftsänderungen bei einer Vielzahl von Matrix/IL Kombinationen beobachtet werden.<sup>[78, 105, 106]</sup>

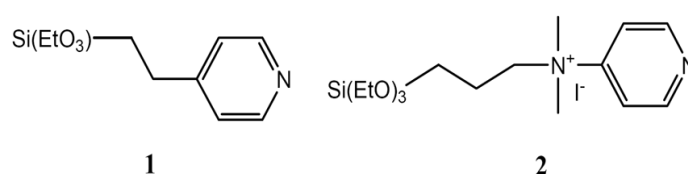
Ein wichtiges Beispiel ist das bereits erwähnte 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat [Bmim][PF<sub>6</sub>], welches eingeschlossen in Kohlenstoff-Nanoröhren einen, gegenüber der Reinsubstanz, um ca. 200 °C erhöhten Schmelzpunkt aufweist.<sup>[78]</sup> Auch Graphit wird in diesem Zusammenhang als ein Material beschrieben, welches das Phasenverhalten von ILs stark beeinflussen kann.<sup>[107]</sup> Ebenfalls wurde beobachtet, daß kristalliner Glimmer und amorphes Siliciumdioxid zusätzliche Phasenübergänge bei 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid [Bmim][NTf<sub>2</sub>] herbeiführen kann.<sup>[106]</sup> Diese Beobachtungen zeigen, daß die Art einer Wechselwirkung und deren Ausprägung stark von den verwendeten Materialien abhängig ist.

Neben Untersuchungen von ILs an Silicaoberflächen gibt es Studien von in mesoporösen Silicamaterialien eingeschlossen ILs. Diesen Ionogelen gilt vor allem wegen ihrer Transporteigenschaften<sup>[108]</sup> und ihrer möglichen lumineszenten Eigenschaften<sup>[76, 77]</sup> ein verstärktes Interesse. Zudem sind grundlegende physikalische Eigenschaften, wie das Verhalten der ILs in den Poren eines mesoporösen Materials bisher nicht vollständig verstanden.<sup>[79, 80, 89, 109]</sup> Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen IL und Silica beeinflussen die ionische Mobilität (Dynamik) des gesamten Systems. Ebenso kann auch durch die Art der Probenherstellung (in-situ-<sup>[76, 77, 79, 80, 89]</sup> bzw. Postfunktionalisierung), sowie der innere Aufbau und die chemische Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeit große Auswirkungen auf die Eigenschaften des Materialsystems haben. Zum Beispiel zeigten Néouze et al., daß in

Silica eingeschlossenes [Bmim][NTf<sub>2</sub>] ähnliche Eigenschaften wie die freie IL aufweist. Die gleiche Gruppe vermutet, daß eine in mesoporösen Silber eingeschlossene IL in einem Zweiphasengleichgewicht vorliegt. Der Teil der IL, der sich nahe der Porenwand befindet, verhält sich eher wie ein Feststoff, während sich der Teil der IL im Porenzentrum eher wie eine Flüssigkeit verhält.<sup>[100]</sup>

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit dem Einfluß der Porenwandchemie auf die in mesoporösem Silica eingeschlossenen ILs [Emim][TfO] und [Emim][N(CN)<sub>2</sub>]. Ziel dieser Arbeit ist die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß eine Porenwandfunktionalisierung auf das Phasenverhalten einer eingeschlossenen IL hat und wie damit die Eigenschaften des Materials gezielt verändert werden können.

Dementsprechend wurden Silicamonolithen synthetisiert, welche mit 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan **1** bzw. N,N-Dimethylpyridin-4-yl-(3-triethoxysilylpropyl) ammoniumiodid **2** (Schema 4.1) an der Porenoberfläche funktionalisiert sind. Es wurden verschiedene molare Konzentrationen der funktionellen Silane im Verhältnis zum Silicapräkursor TMOS verwendet, um Materialien mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden zu erhalten. Diese beiden Silane besitzen ähnliche Strukturmerkmale, und bieten durch die Ammoniumgruppe in Silan **2** die Möglichkeit den Einfluß einer ionischen Gruppe auf Eigenschaftsänderungen in den entsprechenden Hybridmaterialien zu untersuchen.



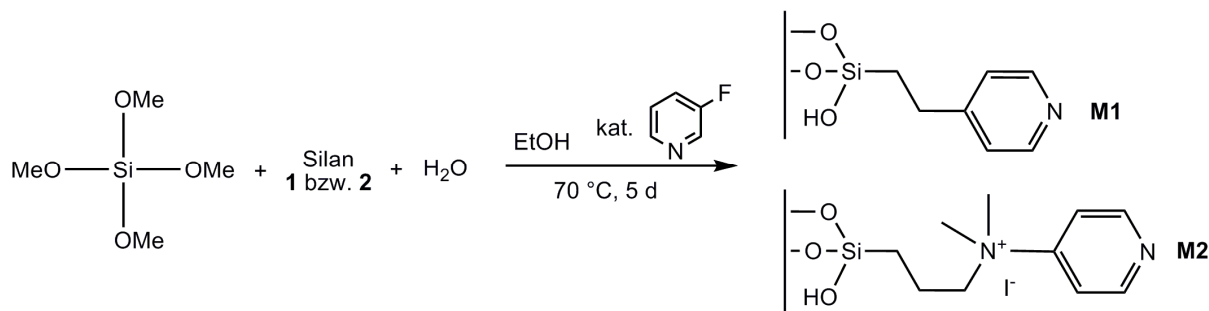
**Schema 4.1** 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan **1** und N,N-Dimethylpyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl) ammoniumiodid **2** als Silane zur in-situ Oberflächenfunktionalisierung von mesoporösem Silica.

Der Einfluß auf das Phasenverhalten der IL wurde mittels DSC untersucht. Die Messungen zeigen, daß eine Funktionalisierung der Porenwände mit organischen Gruppen starke Auswirkungen auf das Phasenverhalten der eingeschlossenen ILs hat. Eine Funktionalisierung mit Silan **1** unterdrückt den glasartigen Zustand von [Emim][TfO], welcher in unfunktionalisiertem Silica beobachtet wird.<sup>[109]</sup> Demgegenüber führt eine Oberflächenfunktionalisierung mit Silan **2** zum Auftauchen bzw. Verschwinden eines zusätzlichen Phasenüberganges in [Emim][TfO] bzw. [Emim][N(CN)<sub>2</sub>], abhängig vom Funktionalisierungsgrad der Silicaprobe. Die Daten zeigen, daß eine organische

Funktionalisierung der Silicamatrix eine gute Möglichkeit zur Einstellung der Eigenschaften von Silica-Ionogelen darstellt.

#### 4.2 Synthese von funktionalisierten Silicamaterialien

Die Synthese von N,N-Dimethylpyridin-4-yl-(3-triethoxysilylpropyl) ammoniumiodid **2** erfolgte wie in der Literatur beschrieben.<sup>[110]</sup> Die organisch funktionalisierten Silicamonolithen wurden wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben synthetisiert,<sup>[109]</sup> erweitert durch die Zugabe von Silan **1** bzw. Silan **2**. Das molare Verhältnis von Silan:TMOS betrug 1:6; 1:8; 1:10 usw. bis 1:20. Die für die Polykondensation benötigte Menge an Wasser wurde für jede Reaktion unter der Annahme berechnet, daß jede Alkoxygruppe des Silicapräkursors und des jeweils verwendeten Silans einer vollständigen Hydrolyse unterliegt. Als katalytisch aktive Base wurde für alle Proben 3-Fluorpyridin verwendet. Die Reaktion erfolgte für 5 Tage bei 70 °C. Eine Extraktion der Proben erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion über 5 Tage mit Methanol. Die Monolithen werden im Folgenden als **M1** und **M2** bezeichnet. **M1** bezieht sich auf die Monolithen welche mit dem Silan **1** synthetisiert wurden, **M2** auf die Proben unter Verwendung des Silans **2**.

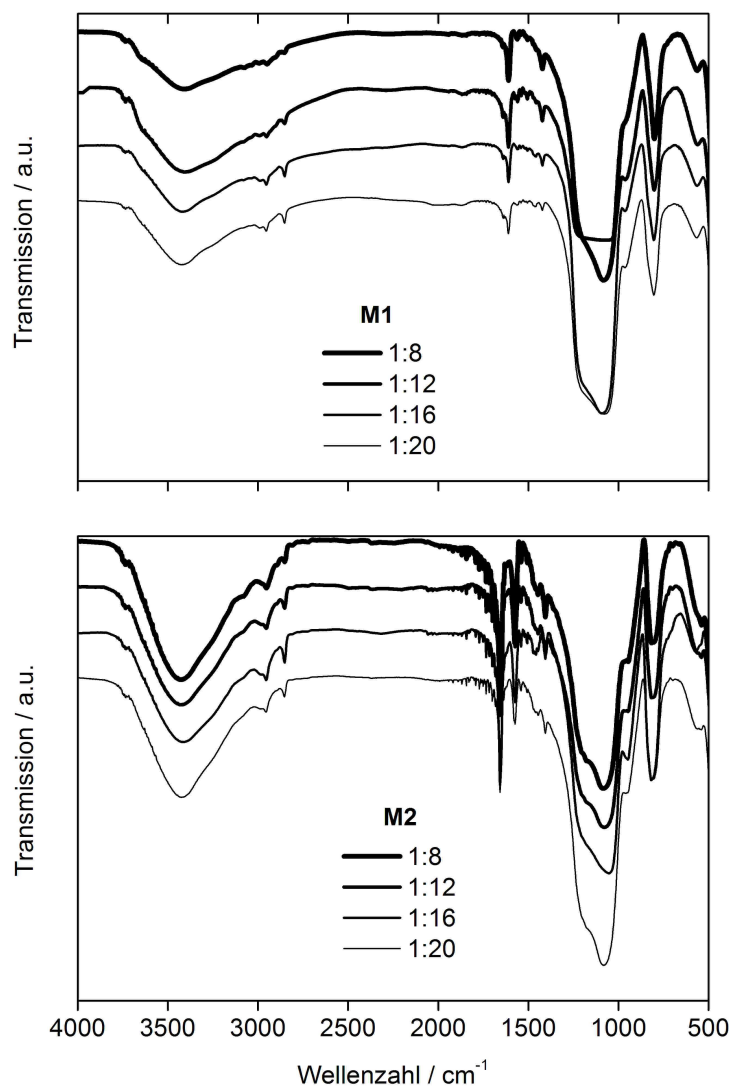


**Schema 4.2** Synthese der funktionalisierten Silicamonolithen **M1** und **M2**.

#### 4.3 Probencharakterisierung von funktionalisierten Silicamaterialien

Der Schwerpunkt der Versuche liegt in der Untersuchung des thermischen Verhaltens der ILs in Abhängigkeit von der Porenwandchemie. Um den Einfluß der Konzentration an funktionellen Gruppen im Material zu untersuchen, wurden Silicamonolithen mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden hergestellt. Die molaren Verhältnisse zwischen funktionellem Silan:TMOS betragen zwischen 1:6 bis 1:20. Höhere Konzentrationen als 1:6 (1:4 etc.) von Silan **1** bzw. **2** führten, in beiden Fällen unter Stabilitätsverlust, bei Verwendung von Silan **1** zu weißlich opaken bzw. bei Verwendung von Silan **2** zu gelblich opaken Proben.

Abbildung 4.1 zeigt repräsentative IR-Spektren der extrahierten, getrockneten und gemahlene Silicamaterialien. Alle Proben zeigen ähnliche Spektren mit nur wenigen, aber stark ausgeprägten Peaks. Da **M1** und **M2** qualitativ die gleichen Absorptionsbanden zeigen, können diese im direkten Vergleich miteinander diskutiert werden. In allen Spektren kann der Peak um  $3425\text{ cm}^{-1}$  einer O–H-Valenzschwingung zugerechnet werden. Peaks um  $2950$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus C–H-Valenzschwingungen des organischen Restes auf der Silicaoberfläche. Scharfe Peaks bei  $1610$  (**M1**) und  $1657\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1574\text{ cm}^{-1}$  (**M2**) resultieren aus C=N-Valenzschwingungen des aromatischen Substituenten. Die Banden um  $1082$  und  $818\text{ cm}^{-1}$  sind auf Si–O-Valenzschwingungen des Silicagerüsts zurückzuführen.

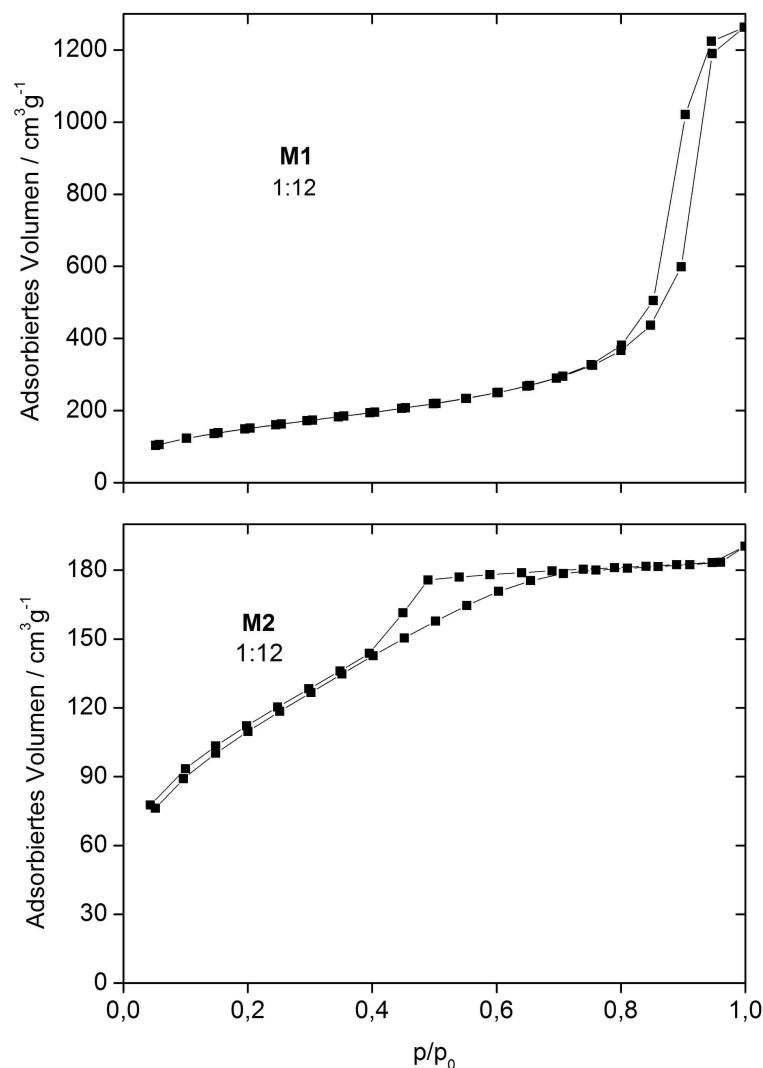


**Abbildung 4.1** IR-Spektren der Silicaproben mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Silan:TMOS: 1:8; 1:12; 1:16 und 1:20. Die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben. Oben: **M1**, unten: **M2**.

Abbildung 4.2 zeigt die Stickstoffsorptionsisothermen einiger Silicaproben. Die mit Silan **1** funktionalisierten Proben (**M1**) zeigen Isothermen, deren Form den

unfunktionalisierten Proben stark gleichen (siehe Kapitel 3, Abbildung 3.3, Seite 15).<sup>[109]</sup> Das adsorbierte Volumen steigt bei  $p/p_0 > 0,7$  und erreicht  $1200 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei  $p/p_0 = 1$ . Dieser Einfluß ist bei Proben mit hohem molarem Verhältnis von Silan **1** besonders stark ausgeprägt. Die nahezu parallelen Adsorptions- / Desorptionsäste belegen eine enge Porengrößenverteilung.

Im Gegensatz dazu weisen die **M2**-Proben ein geringeres adsorbiertes Volumen auf, welches bei  $p/p_0 = 1$  etwa  $180 \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt. Des Weiteren unterscheidet sich die Form der Isotherme deutlich von den **M1**-Isothermen. Der Anstieg verläuft flacher und die Hysterese weist auf verschiedene Adsorptions- und Desorptionskanäle im Material hin.<sup>[37]</sup> Diese lassen auf eine breitere Porengrößenverteilung schließen. Die nicht in sich geschlossene Isotherme deutet auf organische Reste hin, welche auf eine erfolgreich verlaufene Funktionalisierung hindeutet.<sup>[37, 43]</sup> Monolithe mit Silan **2**:TMOS-Molenbrüchen größer als 1:8 (1:6 etc.) konnten nicht zu Auswertung herangezogen werden, da das Material infolge eines zu hohen Funktionalisierungsgrades keine Porosität (mehr) aufweist.



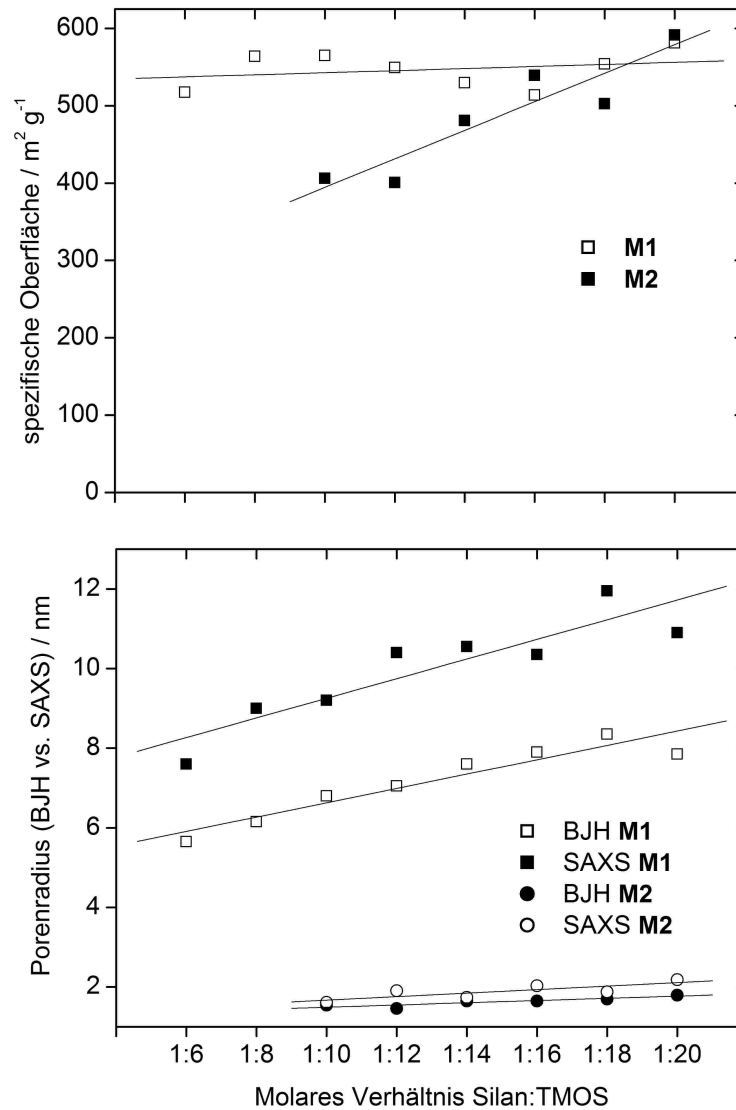
**Abbildung 4.2** Repräsentative Stickstoffsorptionsisothermen für **M1** und **M2**-Silica. Die Proben wurden mit einem molaren Verhältnis Silan:TMOS von 1:12 synthetisiert. Proben anderer Konzentrationen lieferten jeweils vergleichbare Ergebnisse. Es ist zu beachten, daß die y-Achsen unterschiedliche Einteilungen aufweisen.



Die aus der Stickstoffsorption erhaltenen Daten wurden mit Ergebnissen aus den SAXS-Streukurven unter Verwendung der Methode nach Porod<sup>[51-53, 109]</sup> abgesichert. Tabelle 4.1 faßt die durch Stickstoffsorption und SAXS-Messungen ermittelten Porositätsdaten zusammen. Es wird deutlich, daß die spezifischen Oberflächen in den Proben **M1** zwischen 517 und 581 m<sup>2</sup>/g variieren und damit deutlich geringer sind als ein unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestelltes unfunktionalisiertes Silicamaterial (~ 919 m<sup>2</sup>/g, Kapitel 3, Tabelle 3.1, Seite 17). Weiterhin gibt es eine lineare Zunahme der durchschnittlichen Porengröße mit abnehmender Konzentration des Silans **1**. Im Fall des Silans **2** kollabiert die Oberfläche bei Silan:TMOS Molenbrüchen größer als 1:8 (1:6 etc.). Bei niedrigeren Konzentrationen des Silans **2** erhöht sich die Oberfläche von 237 bis auf 591 m<sup>2</sup>/g. Ein ebensolcher Zusammenhang kann bei der Porengröße beobachtet werden. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, besteht eine Abweichung zwischen den Porengrößen und der spezifischen Oberfläche, welche mittels Stickstoffsorption bzw. SAXS bestimmt wurden. Die Gründe dafür wurden im vorhergehenden Kapitel 3 bereits diskutiert.<sup>[109]</sup> Abbildung 4.3 verdeutlicht die eben erläuterten Zusammenhänge.

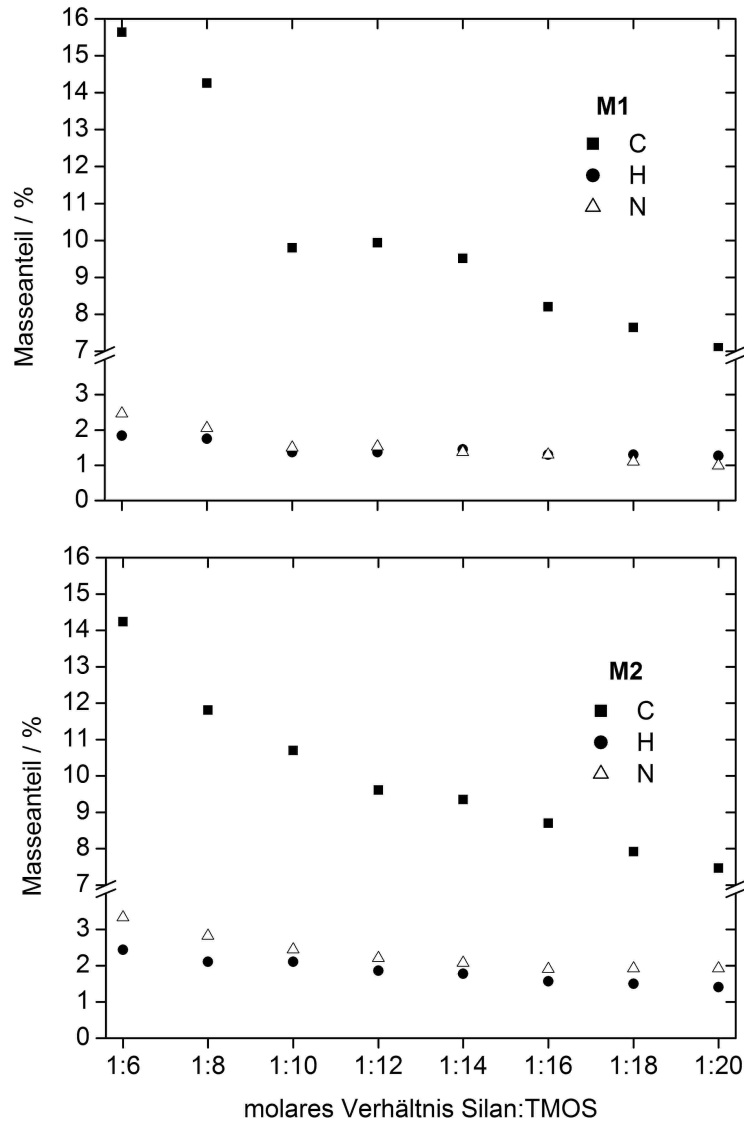
**Tabelle 4.1** Spezifische Oberflächen und Porenradien aus Stickstoffsorptionsmessungen und SAXS von **M1** und **M2**. Die spezifische Oberfläche einer unfunktionalisierten, Silicaprobe beträgt 919 m<sup>2</sup>/g, deren durchschnittliche Porenradien 3,1 nm (BJH) bzw. 3,6 nm (SAXS).<sup>[109]</sup>

Molenbruch TMOS:Silan	<b>M1</b>						<b>M2</b>					
	BET	BJH	SAXS	EA			BET	BJH	SAXS	EA		
	spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	r <sub>pore</sub> [nm]	r <sub>pore</sub> [nm]	C	H	N	spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	r <sub>pore</sub> [nm]	r <sub>pore</sub> [nm]	C	H	N
1:6	517,3	5,7	7,6	15,64	1,84	2,46	1,8	---	---	14,24	2,44	3,33
1:8	563,6	6,1	9,0	14,26	1,75	2,05	236,6	1,4	4,5	11,81	2,11	2,82
1:10	565,0	6,8	9,2	9,80	1,37	1,50	406,1	1,5	1,6	10,70	2,11	2,45
1:12	549,2	7,1	10,4	9,94	1,37	1,53	400,5	1,5	1,9	9,61	1,86	2,21
1:14	529,8	7,6	10,6	9,51	1,45	1,37	480,6	1,7	1,7	9,35	1,78	2,08
1:16	513,8	7,9	10,4	8,20	1,30	1,30	539,2	1,7	2,0	8,70	1,57	1,91
1:18	554,1	8,4	12,0	7,64	1,30	1,10	502,5	1,7	1,9	7,92	1,50	1,92
1:20	581,0	7,9	10,9	7,09	1,27	0,99	591,4	1,8	2,2	7,47	1,41	1,92



**Abbildung 4.3** Spezifische Oberflächen (BET) und Porenradien (BJH, SAXS) in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis des funktionellen Silans zu TMOS.

Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse (EA) von **M1** und **M2**. Mit sinkendem molarem Verhältnis an eingesetzten Silan **1** und **2** ist eine tendenzielle Abnahme an organischen Gruppen im erhaltenen Silicamaterial zu beobachten.

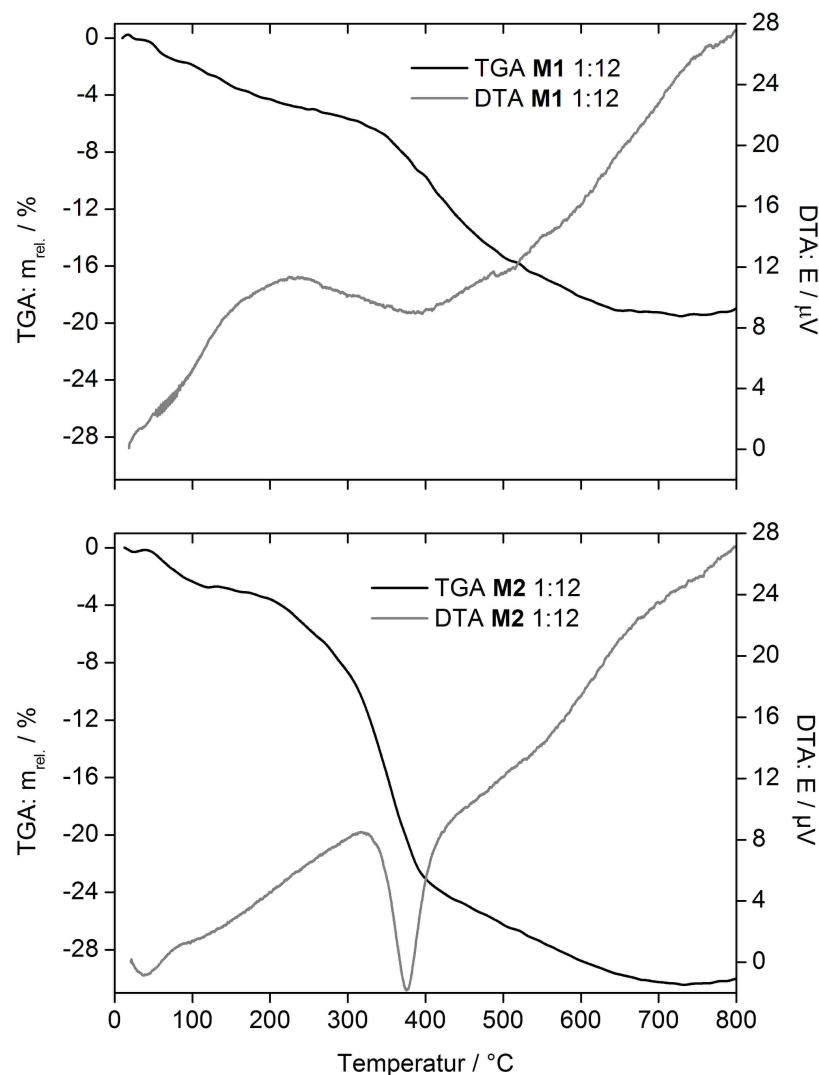


**Abbildung 4.4** Masseanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in **M1** und **M2**.

Abbildung 4.5 zeigt repräsentative TGA/DTA-Kurven der funktionalisierten Silicaproben. Die mit Silan **1** funktionalisierten Proben zeigen einen durchgehenden Masseverlust von 6 % zwischen 50 und 320 °C. Zwischen 320 und 650 °C findet ein zweiter, stärker ausgeprägter Masseverlust von 14 % statt. Die DTA-Signale sind sehr breit und erlauben keine Unterscheidung zwischen einzeln ablaufenden Prozessen.

Die TGA-Kurven der **M2**-Proben zeigen einen ersten Gewichtsverlust bis 130 °C, welcher einer Abgabe von Wasser zugeordnet werden kann. Über 150 °C beginnt ein zweiter Prozeß mit einem Wendepunkt bei ca. 360 °C im DTA-Signal. Dieser kann einem kombinierten Prozeß aus der Kondensation von Silanolgruppen sowie einem Abbau von organischen Gruppen zugeordnet werden. Dieser Prozeß endet bei ca. 700 °C. Der gesamte Gewichtsverlust der beiden kombinierten Prozesse beträgt mit etwa 30 % etwas mehr das

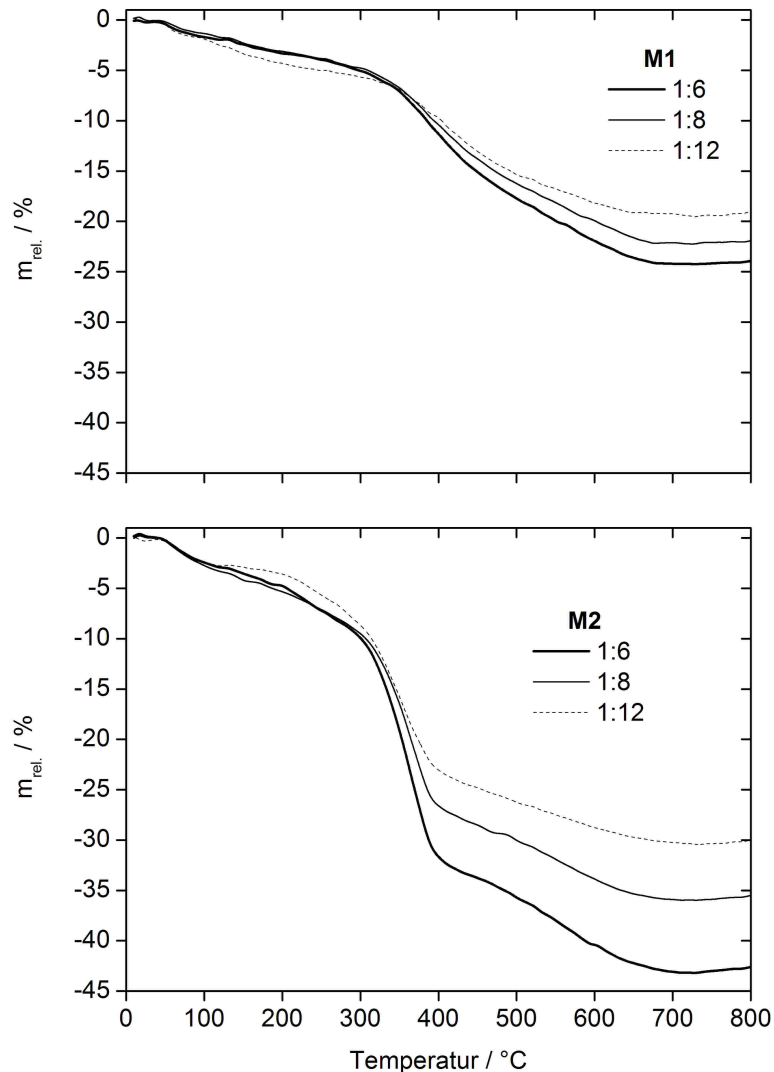
dreifache einer unfunktionalisierter Silicaprobe (dieser beträgt ca. 9 % und kann ausschließlich einer Adsorption von Wasser sowie einer Silanolkondensation zugeschrieben werden.<sup>[109]</sup> Es befindet sich also eine signifikante Menge an organischen Gruppen im Material. Insgesamt folgen die Proben in der TGA/DTA einem weniger definierten Zersetzungsmuster als die zuvor untersuchten unfunktionalisierten Materialien. Eine eindeutige Zuordnung der Signale ist nicht möglich, dennoch zeigen die Stickstoffsorptions- und TGA-Messungen, daß Proben von **M2** einen wesentlich höheren Funktionalisierungsgrad aufweisen, als das für die Proben von **M1** der Fall ist.



**Abbildung 4.5** Repräsentative TGA/DTA-Kurven der funktionalisierten Silicaproben welche mit einem molaren Verhältnis von Silan:TMOS wie 1:12 synthetisiert wurden.

TGA-Messungen erlauben eine Abschätzung der Konzentration der organischen Endgruppen **1** und **2** an den Silicawänden. Abbildung 4.6 zeigt TGA-Kurven von Proben mit verschiedenen molaren Konzentrationen von Silan **1** bzw. Silan **2**:TMOS. Bei diesen Proben kann bei größeren Konzentrationen des funktionellen Silans auch ein größerer

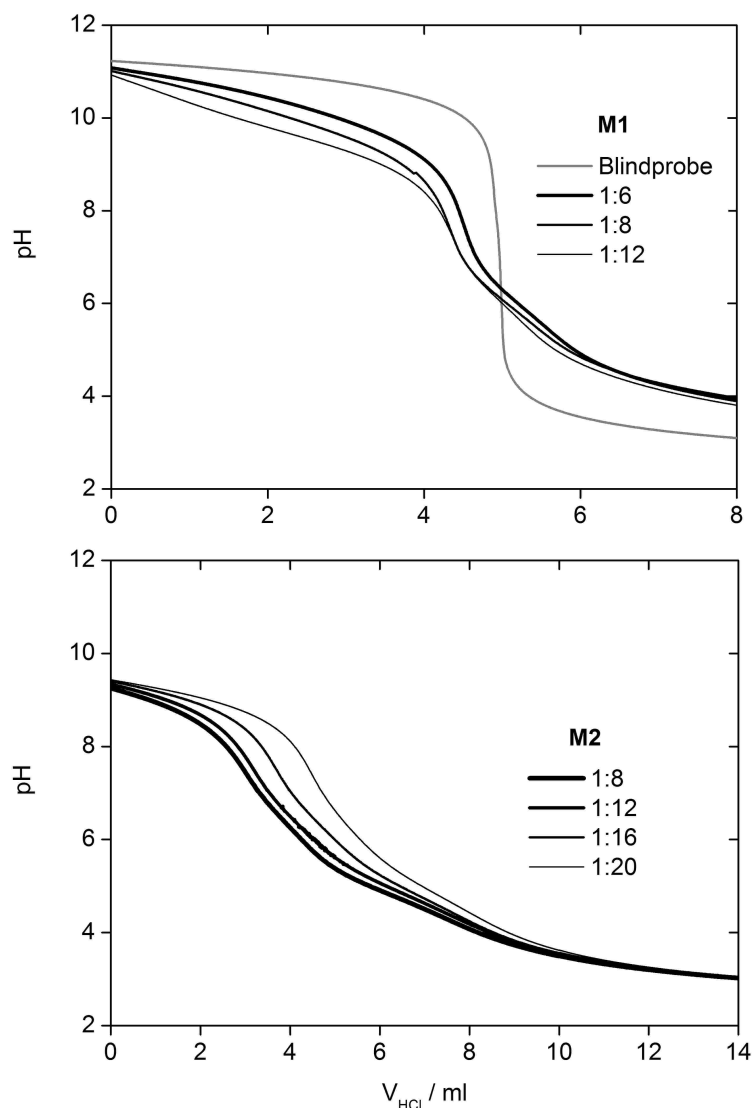
Gewichtsverlust beobachtet werden. Damit sind die TGA-Experimente ein Beleg dafür, daß höhere Silankonzentrationen zu einer stärker ausgeprägten Funktionalisierung der Poren führen. Da die Signale relativ breit sind und in Bereichen der Silanolkondensation bzw. der Zersetzung von organischen Gruppen teilweise überlagern, ist nur eine näherungsweise Angabe des Funktionalisierungsgrades möglich.



**Abbildung 4.6** Die TGA-Kurven der **M1**- bzw. **M2**-funktionalisierten Silicaproben aus der Synthese mit verschiedenen molaren Verhältnissen von Silan:TMOS belegen die Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades vom molaren Verhältnis der eingesetzten Silane **1** bzw. **2** zu TMOS.

In Abbildung 4.7 sind die Titrationskurven von verschiedenen **M1**- und **M2**-funktionalisierten Silicaproben dargestellt. Es sind jeweils zwei verschiedene Stufen in den Titrationskurven erkennbar. Der erste, stärkere Abfall des pH-Wertes folgt aus der Neutralisation der zur Einstellung des pH-Wertes (auf pH 11 bei **M1** bzw. auf pH 9,5 bei **M2**) zugefügten Natronlauge. Der zweite, schwächere Abfall des pH-Wertes ist der Protonierung des Aminstickstoffes der beiden verwendeten Silane zuzuordnen. Aus dem Volumen an

verbrauchter Säure am Wendepunkt erfolgt die Berechnung der an der Silicaoberfläche zugänglichen Stickstoffatome. Der Gehalt an protonierbaren Aminogruppen beträgt bei **M1** zwischen 15 und 17  $\mu\text{mol}$ , bezogen auf eine Masse von 100 mg Probenmaterial ( $\sim 0,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Dieser Wert wurde für alle drei untersuchten Proben berechnet. Für **M2** wurden zwischen 37 und 50  $\mu\text{mol}$  Stickstoff pro 100 mg Silicaprobe ermittelt ( $2,1 - 0,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Die Konzentration an zugänglichen Aminogruppen bei den **M2**-Materialien zeigt eine exponentielle Abstufung in Abhängigkeit vom eingesetzten Silan **2**. Die Ergebnisse stützen die Aussagen aus den Stickstoffsorptions- und TGA-Messungen. Die Ammoniumgruppe in **M2** führt offenbar zu einem erleichterten Einbau oder einer besseren Zugänglichkeit der Aminogruppe im Silicamaterial im Vergleich zu **M1**.



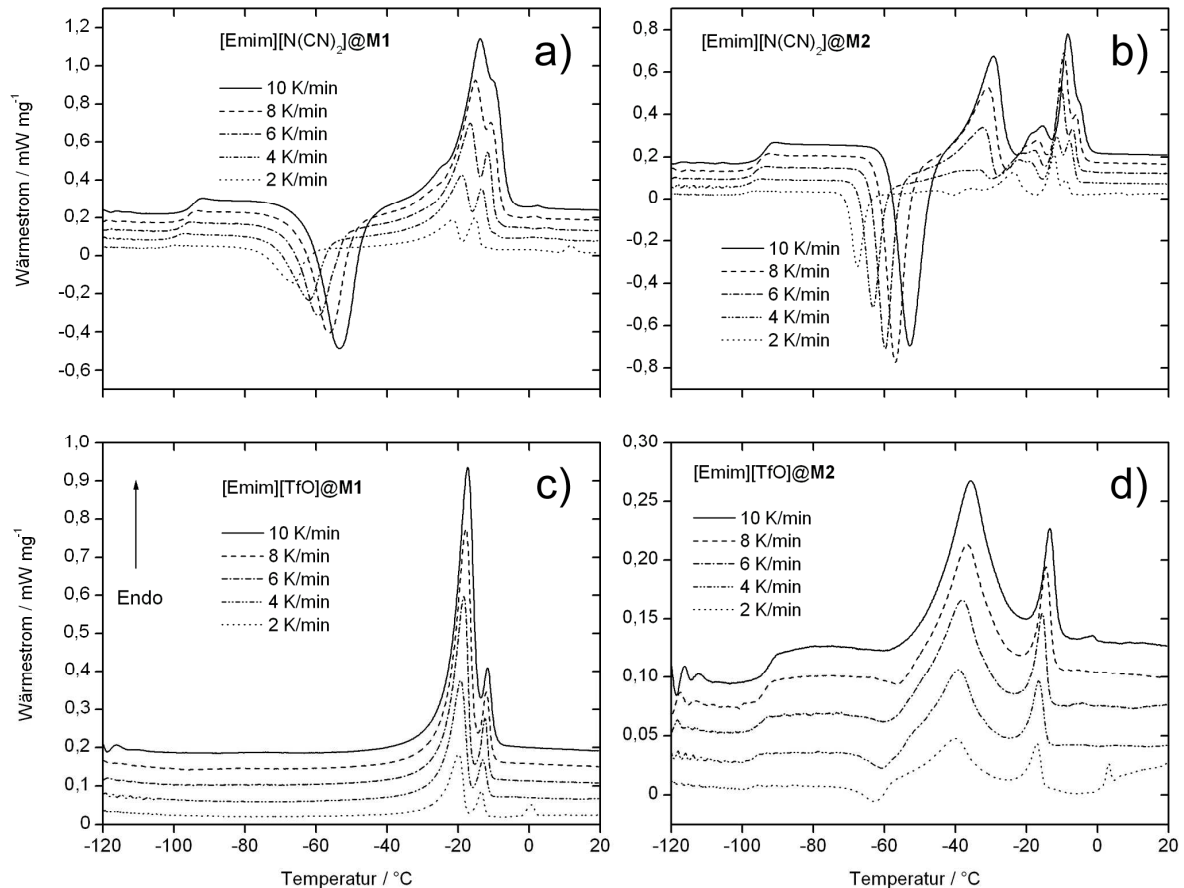
**Abbildung 4.7** Säure-Base-Titrations der Proben **M1** und **M2**. Der pH-Wert der Proben wurde vor der Titration mit jeweils 5 mL einer 0,01 M Natronlauge eingestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß die x-Achsen unterschiedliche Einteilungen aufweisen.

#### 4.4 Verhalten von ILs in eingeschränkten Geometrien (Confinement)

Im vorangegangenen Kapitel 3 wurde die DSC als eine nützliche Methode zur Untersuchung von ILs in Ionogelen vorgestellt.<sup>[109]</sup> Abbildung 4.8 zeigt DSC-Kurven für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>], welches in Silica eingeschlossen wurde. Gegenüber den in unfunktionalisiertem Silica beobachteten Phasenübergängen tauchen für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] zusätzliche endotherme Phasenübergänge in **M1** und **M2** auf. Die deutlichsten Änderungen im thermischen Verhalten zeigen sich in den Schmelzübergängen von **M2**. Hier taucht ein zusätzlicher endothermer Peak um -15 °C auf. Der Temperaturbereich der einzelnen endothermen Übergänge für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] @ **M2** befindet sich zwischen -40 und 0 °C.

Die DSC-Kurven von [Emim][TfO] zeigen in den funktionalisierten Silicaproben deutliche Unterschiede zwischen der freien IL und der in unfunktionalisierten Materialien eingeschlossen IL. Während in unfunktionalisiertem Silica und **M1** kein Glas- und Kristallisationsübergang beobachtet werden kann, ist dieser in **M2** deutlich ausgeprägt. Die einzigen beobachteten Signale in **M1** sind zwei endotherme Peaks. Diese können entweder aus einem Fest-Festphasenübergang resultieren oder einer Verteilung von unterschiedlich großen Kristalliten geschuldet sein, welche voneinander verschiedene Schmelztemperaturen aufweisen. Das Verschwinden der T<sub>g</sub> und T<sub>xt</sub> Übergänge weist auf eine sehr starke Wechselwirkung mit der Silicawand hin. Diese Wechselwirkung unterdrückt den glasartigen Zustand und führt demzufolge zum Verschwinden des Glasüberganges und der darauffolgenden Kristallisation.

Der Temperaturbereich der endothermen Peaks von [Emim][TfO] in **M2** sind zu dem in der freien IL zwar deutlich verbreitert, jedoch ähnlich in deren Ausprägung (Abbildung 3.9 und Abbildung 4.8). Diese sind entweder einem Fest-Festphasenübergang oder verschiedenen Kristallitgrößen geschuldet.<sup>[109]</sup> Die Kristallisationspeaks sind in Fällen der unfunktionalisiertem Silica (Abbildung 3.9) und **M2** sehr schwach ausgeprägt. In **M1** sind keine T<sub>g</sub> und T<sub>xt</sub> mehr beobachtbar. Die DSC zeigt daher deutlich, daß Porenwandeffekte einen weiteren Parameter zur Eigenschaftseinstellung darstellen.



**Abbildung 4.8** DSC-Heizkurven bei verschiedenen Heizraten von [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] und [Emim][TfO], welche im oberflächenfunktionalisierten Silicamaterial **M1** und **M2** eingeschlossen sind. Kurven in (a) mit einem molaren Verhältnis Silan **1**:TMOS wie 1:8, (b) Silan **2**:TMOS wie 1:12, (c) Silan **1**:TMOS wie 1:8 und (d) Silan **2**:TMOS wie 1:20. Es wird darauf hingewiesen, daß die y-Achsen eine unterschiedliche Einteilung aufweisen.

Aus den DSC-Daten bei verschiedenen Heizraten können Phasenübergangstemperaturen ( $T_{pt}$ ), Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) und Phasenübergangsenthalpien ( $\Delta H$ ) durch Extrapolation der Heizrate auf 0 K/min ermittelt werden. Tabelle 4.2 zeigt, daß [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] in **M1**  $T_g$ - und  $T_{xt}$ -Werte nahe den Werten für die reine IL aufweist. Das gilt auch in unfunktionalisiertem Silica. Die  $T_m$  der IL ist im unfunktionalisierten Silicamaterial etwa 15 °C niedriger als in der freien IL. Der zweite endotherme Übergang tritt bei einer ähnlichen Temperatur auf, wie bei der IL im unfunktionalisierten Silicamaterial. Gleichmaßen zeigt [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] in **M2**  $T_g$ - und  $T_{xt}$ -Werte, welche relativ dicht bei jenen für die freie bzw. die in unfunktionalisiertem Silica eingeschlossene IL liegen. Im Gegensatz dazu liegt  $T_m$  ca. 10 °C höher als bei den **M1**-Proben.  $T_m$  für **M2** liegt demzufolge näher beim Wert des freien [Emim][N(CN)<sub>2</sub>].

Wenn [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] durch [Emim][TfO] ersetzt wird, ist in den Proben der **M1**-Materialien kein Glasübergang mehr beobachtbar. Die  $T_g$ -Werte für die **M2**-Gruppe gleichen



denen der freien IL bzw. der IL im unfunktionalisierten Material. In der **M1**-Gruppe wird bei [Emim][TfO] keine Kristallisation beobachtet.  $T_{xt}$ -Signale in der **M2**-Gruppe können aufgrund der geringen Signalintensität nicht analysiert werden. Die endothermen Signale von [Emim][TfO] in der **M1**-Gruppe sind näher am Wert für  $T_m$  der freien IL und etwas höher als  $T_m$  im unfunktionalisierten Silicamaterial ( $T_m = -29\text{ °C}$ ). Des Weiteren zeigen die DSC-Experimente in der **M2**-Gruppe eine Tendenz, in der mit steigender Porenwandfunktionalisierung nur ein scharfer endothermer Peak beobachtet wird (DSC-Kurve nicht gezeigt). Mit niedrigeren Funktionalisierungsgraden tritt ein zweiter Peak bei ca.  $-45\text{ °C}$  auf. Eine umgekehrte Beobachtung kann für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] in **M2** gemacht werden. Ein breiter (Doppel-)peak verschwindet mit steigendem Funktionalisierungsgrad.

Die Werte für  $E_a$  für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] im funktionalisierten Probenmaterial zeigen ein Maximum um  $104\text{ kJ/mol}$  für **M1**-Silica, mit einem molaren Verhältnis von Silan 1:TMOs von 1:16. Im Gegensatz dazu scheint [Emim][TfO] in der **M2**-Gruppe eine gleichbleibende Aktivierungsenergie von etwa  $65\text{ kJ/mol}$  aufzuweisen. Die Aktivierungsenergie für  $T_{xt}$  kann nur für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] bestimmt werden und liegt zwischen  $37$  und  $50\text{ kJ/mol}$ . Damit ist sie nur leicht niedriger als die der freien IL und ähnlich der Aktivierungsenergie, welche für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] im unfunktionalisierten Silicamaterial beobachtet wird.

Anschließend wurden die  $E_a$ -Werte der endothermen Übergänge bestimmt. Bei [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] steigen die Werte für  $E_a$  mit abnehmender Porenfunktionalisierung. Sie sind jedoch niedriger als die Werte, welche für die freie IL und die IL in unfunktionalisiertem Silica erhalten wurden. Eine ähnliche Beobachtung kann für die **M2**-Proben gemacht werden, jedoch sind die Werte signifikant höher und übersteigen sogar die Werte der unfunktionalisierten Materialien. Da große Veränderungen auftreten, sind die  $E_a$  Werte des zweiten endothermen Peaks für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] schwierig zu diskutieren. Die entsprechenden Aktivierungsenergien für [Emim][TfO] bei **M1** und **M2** betragen ca.  $370$  bzw.  $170\text{ kJ/mol}$ .

Schließlich wurden die  $\Delta H$ -Werte für die Phasenübergänge bestimmt.  $\Delta H$  vom Glasübergang konnte wegen der kleinen Signalintensität und des daraus resultierenden großen Fehlers nicht zuverlässig berechnet werden. Die Kristallisationsenthalpien  $\Delta H_{xt}$  sind stark von der IL und dem verwendeten Silan abhängig. Im Fall von [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] beträgt  $\Delta H_{xt}$  etwa  $-11$  bzw.  $-8\text{ kJ/mol}$  für **M1**- bzw. **M2**. Das sind etwas größere Werte als die der unfunktionalisierten Proben, jedoch kleiner als die der freien IL ( $-18\text{ kJ/mol}$ ). Im Fall von [Emim][TfO] können keine Werte für die Kristallisation berechnet werden, da diese in der

**M1**-Gruppe unterdrückt wird und die Signale in der **M2**-Gruppe für eine Analyse zu schwach ausgeprägt sind.

Schließlich wurden die  $\Delta H_m$  Werte bestimmt ( $\Delta H$  der endothermen Signale). Die Werte für  $\Delta H_m$  sind für [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] in **M1** im Wesentlichen zu den entsprechenden  $\Delta H_{xt}$ -Werten identisch. In der **M2**-Gruppe ist  $\Delta H_m$  etwas kleiner als  $\Delta H_{xt}$ . Dies kann auf einen unvollständigen Schmelzprozeß hindeuten. Um die Hypothese eines unvollständigen Schmelzprozesses zu überprüfen, wäre ein zusätzlicher Heizlauf nötig. In diesem Fall müßte  $\Delta_{xt1} > \Delta_{xt2}$ , da die Probe nicht vollständig geschmolzen ist. Außerdem müßten  $\Delta_{m1}$  und  $\Delta_{m2}$  gleich groß sein.

Im Fall von [Emim][TfO] liegen die Werte für  $\Delta H_m$  mit ca. 8 kJ/mol zwischen denen der freien (13 kJ/mol) und der im unfunktionalisierten Material eingeschlossenen IL (4 kJ/mol). Für **M2** liegt  $\Delta H_m$  näher an den Werten der unfunktionalisierten Probenmaterialien bei ca. 4 kJ/mol.

**Tabelle 4.2**  $T_g$ ,  $E_a$  und  $\Delta H$  Werte aus DSC-Experimenten. Die Werte sind nicht massenkoriert (die Probe besteht zu 85 % aus IL und 15 % aus Silica). Demzufolge sind die absoluten Werte um ca. 15 % erhöht.

Probe	$T_g$		Kristallisation			Schmelzübergang			
						1.	2.		
	$T_g$ [°C]	$E_a$ [kJ/mol]	$T_{xt}$ [°C]	$E_a$ [kJ/mol]	$\Delta H$ [kJ/mol]	Peak	Peak		
						$T_m$ [°C]	$E_a$ [kJ/mol]	$\Delta H$ [kJ/mol]	$E_a$ [kJ/mol]
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ]	-95	64	-63	51	-18	-9	226	21	---
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ unfkt. Silica	-95	83	-58	47	-4	-24	184	4 <sup>e</sup>	249
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M1</b> 1:8	-97	49 <sup>a</sup>	-62	37 <sup>a</sup>	-12 <sup>b</sup>	-21	93 <sup>a</sup>	8 <sup>e</sup>	169
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M1</b> 1:12	-98	55	-67	50	-11	-23	118	11 <sup>e</sup>	433 <sup>d</sup>
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M1</b> 1:16	-98	104	-65	49	-11 <sup>d</sup>	-23	136 <sup>a</sup>	12 <sup>e</sup>	354
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M1</b> 1:20	-100	90 <sup>a</sup>	-68	46 <sup>a</sup>	-12	-25	124 <sup>a</sup>	11 <sup>e</sup>	294 <sup>a</sup>
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M2</b> 1:8	-96	28	-60	40	-3	-10	249 <sup>a</sup>	2 <sup>e</sup>	486
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M2</b> 1:12	-96	71 <sup>a</sup>	-60	37 <sup>a</sup>	-8 <sup>d</sup>	-12	167 <sup>d</sup>	3 <sup>e</sup>	313
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M2</b> 1:16	-98	78	-62	41	-7 <sup>d</sup>	-14	206	4	---
[Emim][N(CN) <sub>2</sub> ] @ <b>M2</b> 1:20	-97	119	-63	42	-7 <sup>d</sup>	-14	216 <sup>a</sup>	4	---
[Emim][TfO]	-95	45	-62	33	-12	-20	141	13	---
[Emim][TfO] @ unfkt. Silica	-93	---	-62	45	-1	-29	146	4 <sup>e</sup>	206
[Emim][TfO] @ <b>M1</b> 1:8	---	---	---	---	---	-23	235 <sup>a</sup>	8 <sup>e</sup>	393 <sup>a</sup>
[Emim][TfO] @ <b>M1</b> 1:12	---	---	---	---	---	-23	130 <sup>a</sup>	8 <sup>e</sup>	362 <sup>d</sup>
[Emim][TfO] @ <b>M1</b> 1:16	---	---	---	---	---	-21	169 <sup>a</sup>	8 <sup>e</sup>	381 <sup>a</sup>
[Emim][TfO] @ <b>M1</b> 1:20	---	---	---	---	---	-20	188 <sup>a</sup>	9 <sup>e</sup>	547 <sup>a</sup>
[Emim][TfO] @ <b>M2</b> 1:8	-94	95	-65	63	---	-38	521 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	299 <sup>b</sup>
[Emim][TfO] @ <b>M2</b> 1:12	-94	61 <sup>a</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	-16	168 <sup>a</sup>	1	---
[Emim][TfO] @ <b>M2</b> 1:16	-93	40	-66	54	-2	-36	195	5	257
[Emim][TfO] @ <b>M2</b> 1:20	-95	66 <sup>a</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	-47	109 <sup>a</sup>	3 <sup>d</sup>	157 <sup>a</sup>

a wegen Signalüberlagerungen erfolgte die Berechnung ohne Einbeziehung der Heizrate von 2 K/min

b die Heizrate 10 K/min wurde wegen Linearitätsabweichungen nicht zur Berechnung herangezogen

c Wert wurde aus den Onsetpunkten der anderen Heizraten extrapoliert

d Signalüberlagerungen bzw. breite Phasenübergänge erlauben nur drei Heizraten zur Berechnung

e durch Überlappen der Schmelzpeaks kann  $\Delta H$  nur für beide Peaks zusammen angegeben werden

n.b. wegen eines zu schwachen Signals nicht bestimmt

## 4.5 Diskussion

Das Verhalten von ILs in mesoporösen Silica-Ionogelen ist stark von der IL und der Porengröße abhängig.<sup>[109]</sup> Dieser Befund steht in Einklang mit anderen Publikationen über eingeschlossene ILs und legt nahe, daß es eine Vielzahl von verschiedenen Phasen bei eingeschlossenen ILs gibt.<sup>[76-79, 89]</sup> Néouze et al. schlagen für ILs in mesoporösem Silber zwei verschiedene „Phasen“ vor: Eine Phase, näher an der Porenwand, mit einer höheren inneren Ordnung; und eine zweite Phase im Inneren der Poren, welche sich eher wie eine Flüssigkeit verhält.<sup>[100]</sup> Chen et al. konnten durch den Einschluß einer IL in Kohlenstoff-Nanoröhren einen dramatischen Anstieg des Schmelzpunktes von ca. 200 °C beobachten.<sup>[78]</sup> Die Autoren sahen den Grund ihrer Beobachtung im kleinen Innenradius der Kohlenstoff-Nanoröhren (ca. 0,5 nm) wodurch starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Nanoröhren und den Kationen der IL ermöglicht werden. Sha und Bovio et al. berichteten kürzlich über oberflächen- und einschlußinduzierte Phasenübergänge, sowie Phasenänderungen in einer Vielzahl von ILs.<sup>[106, 107]</sup> Es gibt daher eine steigende Anzahl an Hinweisen für einen starken Einfluß der lokalen Umgebung der IL auf deren physikalische Eigenschaften. In diesem Abschnitt der Arbeit wird dieser Einfluß erstmals anhand des Phasenverhaltens von ILs an organisch funktionalisierten Silicaproben abgeschätzt.

In der vorliegenden Arbeit wurden mesoporöse Silicamonolithen mit zwei verschiedenen, organisch funktionalisierten Endgruppen und unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden synthetisiert. IR-spektroskopische Messungen (Abbildung 4.1), Stickstoffsorption (Abbildung 4.3 sowie Tabelle 4.1), SAXS (Tabelle 4.1 und Abbildung 4.3), TGA/DTA-Messungen (Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6), sowie die Säure-Base-Titrationen (Abbildung 4.7) zeigen, daß mit ansteigendem molaren Verhältnis von Silan:TMOS ein steigender Funktionalisierungsgrad erreicht wird. Bei sehr hohen molaren Konzentrationen des funktionellen Silans **1** und **2** kollabieren die Poren (Tabelle 4.1) und das Material verliert seine Porosität.

Es muß erwähnt werden, daß ein Teil der funktionellen Gruppen vermutlich nicht an der Porenwand, sondern, unzugänglich, in der Silicamatrix eingeschlossen ist. Demzufolge können nicht alle organischen Gruppen mit der IL wechselwirken, sondern sind in der Silicamatrix „eingebaut“. Stickstoffsorptionsmessungen zeigen (Abbildung 4.2, Abbildung 4.3 sowie Tabelle 4.1), daß die Gruppe **M1** einen schwächeren Funktionalisierungsgrad aufweist. Als nötige Vereinfachung wird daher im Moment angenommen, daß sich der Gesamtgehalt der eingesetzten Silane an der Porenwand befindet und damit der IL für Wechselwirkungen zur Verfügung steht.

DSC-Experimente tragen dazu bei, Einflüsse der Porenwandfunktionalisierung auf das Phasenverhalten abzuschätzen. Es sind drei hauptsächliche Parameter zu unterscheiden:

- (i) die Zusammensetzung der IL,
- (ii) die Chemie der funktionellen Silane und
- (iii) der Funktionalisierungsgrad der Silicaproben.

Der Einfluß der Porengröße kann auch diskutiert werden, scheint jedoch in dem untersuchten Größenbereich nur einen marginalen Einfluß zu haben (Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2). Im Folgenden wird auf die Punkte (i) – (iii) im Einzelnen eingegangen:

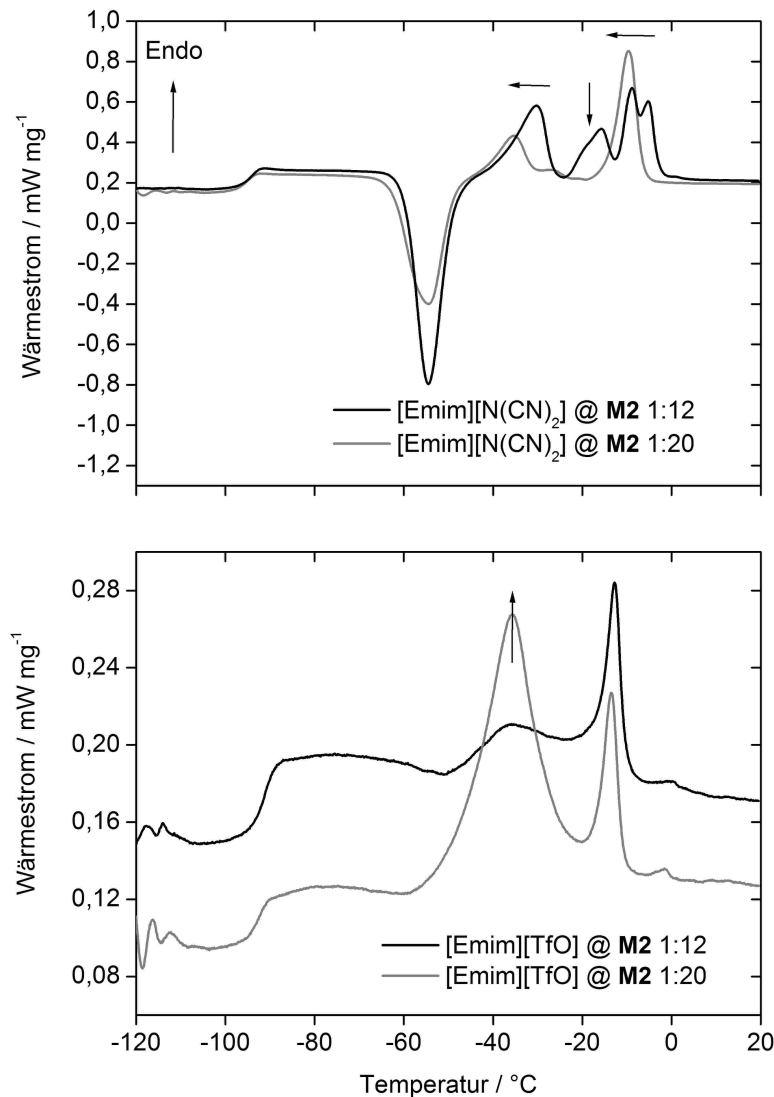
(i) Zusammensetzung der IL: Werden die ILs [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] und [Emim][TfO] als Referenzpunkte genommen, treten eine Reihe von Unterschieden zwischen der freien und der in den unfunktionalisierten (Kapitel 3)<sup>[109]</sup> bzw. den funktionalisierten Poren eingeschlossenen IL auf. In der freien IL wird typischerweise ein Glasübergang bei ca. -100 °C beobachtet, ein Kristallisationspeak zwischen -60 und -50 °C, sowie ein Schmelzpunkt um ca. -10 °C. In unfunktionalisiertem Silica werden Glasübergang und Kristallisationsprozeß nicht vom Confinement beeinflusst, während der Schmelzübergang in mehrere einzelne endotherme Signale aufgespalten wird. Eine detaillierte Analyse der Aktivierungsenergien dieser drei Übergänge legt nahe, daß [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] und [Emim][TfO] unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Silicamatrix hervorrufen.<sup>[109]</sup> Dieser Befund stützt kürzlich veröffentlichte Ergebnisse, welche die Bildung von fixierten (quasi-festen) IL-Schichten auf einer Vielzahl unterschiedlicher Matrices wie Silicium, Glimmer und Graphit propagieren.<sup>[106]</sup> Bei den vorliegenden Proben treten in den DSC-Kurven sehr viel stärkere Änderungen zu Tage, als bisher in der Literatur berichtet.<sup>[76, 77, 79, 89, 109]</sup>

(ii) Chemie der funktionellen Silane: Es sind zwei hauptsächliche Einflüsse bei der Funktionalisierung zu beobachten. In Silica, welche mit Silan **1** funktionalisiert sind, verschwindet der Glas- und der Kristallisationsübergang in [Emim][TfO]. Dieses Ergebnis legt einen starken Einfluß des Pyridinrestes auf die Kristallisation der IL nahe. [Emim][TfO] ist beim Befüllen des Silicamaterials (Raumtemperatur) eine Flüssigkeit. Beim Kühlen wird ein Kristallisationspeak bei ca. -46 °C beobachtet. Dies weist darauf hin, daß der Pyridinrest eine Kristallisation induziert. Nach bestem Wissen wird in dieser Arbeit erstmals die Unterdrückung eines glasartigen Zustandes einer IL in Verbindung mit einer anorganischen, porösen Oberfläche beobachtet. Diese kann in einer Wechselwirkung zwischen der Silicaoberfläche und den organischen Gruppen der IL begründet sein.

(iii) Funktionalisierungsgrad der Silicaproben: Bei den DSC-Kurven von **M2** treten deutliche Änderungen zwischen den beiden untersuchten ILs auf. Bei [Emim][TfO] @ **M2**,

verstärkt sich der bei  $-45\text{ °C}$  auftretende endotherme Peak bei *abnehmendem* Funktionalisierungsgrad. Bei [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] @ **M2** tritt mit *zunehmendem* Funktionalisierungsgrad ein neuer breiter Peak auf. Abbildung 4.9 veranschaulicht diese Beobachtungen. Im vorangegangenen Kapitel wurde vorgeschlagen, daß der zusätzliche endotherme Peak (im Vergleich zur freien IL) entweder von kleineren Kristalliten herrührt, welche später schmelzen, oder aus einem Fest-Festphasenübergang resultiert, welcher durch die IL/Wand-Wechselwirkungen hervorgerufen wird.<sup>[109]</sup> Diese Aussage wird qualitativ von Publikationen unterstützt, welche eine Verfestigung von ILs an einer Vielzahl von anorganischen Oberflächen beschreiben.<sup>[78, 106, 107]</sup>

Ein weiterer Aspekt ist eine hochkristalline Ordnung von ILs im Inneren von Kohlenstoff-Nanoröhren, wie sie von Chen et al. vorgeschlagen wird.<sup>[78]</sup> Dieses Konzept ist ebenfalls auf die in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtungen anwendbar. Die Autoren schlagen eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem konjugierten  $\pi$ -System der Kohlenstoff-Nanoröhren vor, bei dem das Kation der IL für einen effizienten Kristallisationsprozeß verantwortlich ist. Prinzipiell ist der Einfluß der Pyridingruppen in den vorliegenden Silicaproben ähnlich. Weitere Arbeiten zur Unterstützung dieser Hypothese werden angestrebt. Ein indirekter Hinweis auf diese Annahme liefern die  $E_a$ -Werte. Diese liegen signifikant höher (im Durchschnitt  $180\text{ kJ/mol}$  gegenüber ca.  $141$  bzw.  $146\text{ kJ/mol}$ ) als jene für die freie IL bzw. die in unfunktionalisiertem Silica eingeschlossene IL. Dies weist darauf hin, daß in der Materialgruppe **M1** eingeschlossenes [Emim][TfO] eine höhere Energiebarriere für den Schmelzprozeß besteht, als in der freien IL. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß eine entsprechende Porenwandfunktionalisierung einen dramatischen Einfluß auf das Phasenverhalten der eingeschlossenen ILs und damit auf die Materialeigenschaften hat.



**Abbildung 4.9** DSC-Kurven von [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] @ M2 (oben) und [Emim][TfO] @ M2 (unten). Beide Proben wurden bei einem molaren Verhältnis von Silan:TMOS von 1:12 bzw. 1:20 synthetisiert. Die Pfeile zeigen Veränderungen des Signals bei Erniedrigung des Anteils von Silan 1 bzw. 2. Es wird darauf hingewiesen, daß die y-Achsen unterschiedliche Einteilungen aufweisen.

Der Grund für das gegenläufige Verhalten neu auftretender endothermer Peaks mit steigendem bzw. sinkendem Funktionalisierungsgrad ist zur Zeit noch nicht vollständig verstanden. Die Daten legen jedoch nahe, daß unterschiedlich bevorzugte Wechselwirkungen der beiden ILs mit der Porenwand auftreten, welche z.B. durch die Anionen hervorgerufen werden. Im Fall von [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] scheint die Wechselwirkung zwischen der IL und der Porenwand von den organischen Gruppen dominiert zu sein. Das würde bedeuten, daß Silan 2 eine zusätzliche Struktur in der IL induziert und infolgedessen den Phasenübergang beeinflusst. Silan 2 würde in diesem Fall einen “positiv ordnenden Einfluß” auf [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] ausüben. Im Gegensatz dazu scheint [Emim][TfO] stärker mit der Silicawand zu wechselwirken, da hier ein zusätzliches Signal bei niedrigen

Funktionalisierungsgraden auftritt. Dies legt nahe, daß Silan **2** einen “negativ ordnenden Einfluß” auf [Emim][TfO] ausübt (je mehr Silan, desto geringer wird die „Struktur“ in der IL ausgeprägt). Dies stimmt mit den Daten aus dem vorhergehenden Kapitel 3 überein,<sup>[109]</sup> aus denen hervorgeht, daß [Emim][TfO] in unfunktionalisiertem Silica einen starken Einfluß auf die Porenwand ausübt.

Zusammengefaßt zeigen diese Ergebnisse, daß nicht nur die Porengröße der Proben,<sup>[106]</sup> sondern auch eine Porenfunktionalisierung zu interessanten Eigenschaftsänderungen der eingeschlossenen IL führt. Dieser Ansatz zeigt eine einfache und flexible Methode, die physikalischen Eigenschaften eines Ionogels zu verändern. Zum Beispiel können Phasenübergänge und somit Transporteigenschaften anhand der Porengröße, der Porenwandfunktionalisierung und der Zusammensetzung der IL beeinflußt werden.

#### **4.6 Zusammenfassung**

Dieses Kapitel ist eine ausführliche Modellstudie des Verhaltens von ILs in mesoporösen, organisch funktionalisierten Silicaproben. Obwohl die Daten aufgrund der vielen untersuchten Parameter etwas unübersichtlich sind, zeigen die Resultate klare Möglichkeiten auf, die Eigenschaften des Materials durch Einflußnahme auf die Porenwandchemie oder die Verwendung einer geeigneten IL zu verändern. Diese Arbeit soll eine Grundlage für die Synthese und für die Entwicklung einer multifunktionellen Silica/IL-Plattform sein und die vielfältigen Einflußmöglichkeiten auf die Eigenschaften dieser neuen Funktionsmaterialien aufzeigen. Es sind weitere Arbeiten zur Untersuchung weiterer IL-Festkörper-Systeme notwendig, um ein vollständigeres Bild über die Wechselwirkungen zwischen IL und der festen Phase zu erhalten.

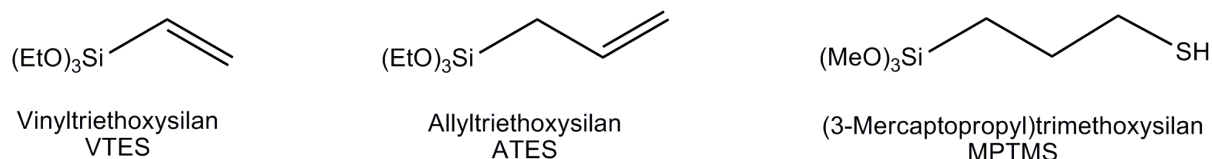


## 5 Postsynthetische Funktionalisierung von Silica mittels Photoadditionsreaktionen

### 5.1 Postsynthetische Funktionalisierung mittels Photoadditionen

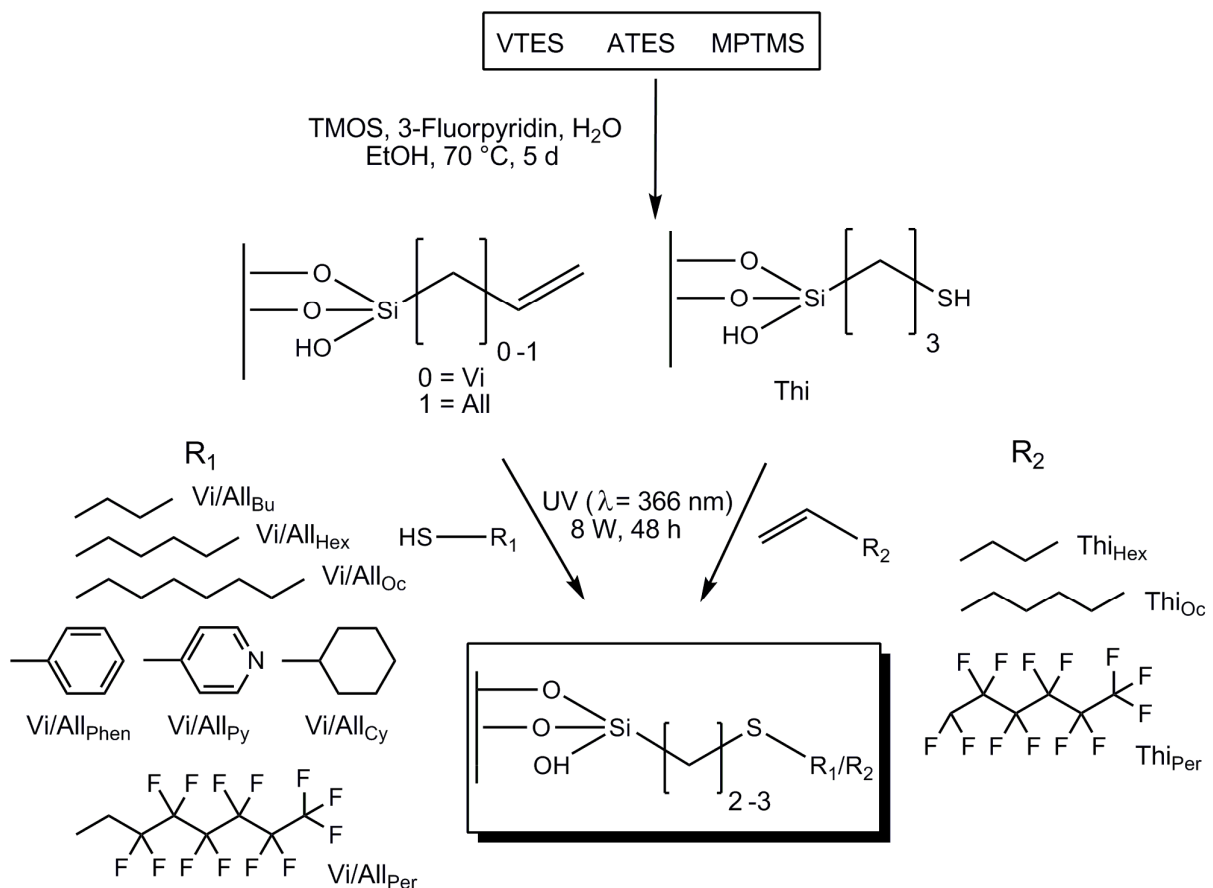
Da die Oberflächenfunktionalität von mesoporösen Silicamaterialien, wie in Kapitel 4 gezeigt, einen großen Einfluß auf die Eigenschaften eines Silica-Hybridmaterials hat, ist eine variable Oberflächenfunktionalisierung dieser Materialien von großem Interesse.<sup>[111]</sup> Das aktuelle Kapitel beschäftigt sich mit verschiedenen postsynthetischen Funktionalisierungsmöglichkeiten,<sup>[112, 113]</sup> ausgehend von Silicamaterialien welche bereits während der Synthese (in-situ) mit synthetisch einfach zugänglichen funktionellen Gruppen wie Mehrfachbindungen, Thiolgruppen oder Aminofunktionen ausgestattet wurden (Vorläufer-Monolithen). Die Folgereaktionen, die eine weitere Funktionalisierung der Oberflächen ermöglichen, sollen einfach durchzuführen sein und zu einem Material führen, daß die für die gewünschten Eigenschaften entsprechenden funktionellen Gruppen enthält. Die Stoffumsätze bei den Reaktionen sollen möglichst quantitativ sein. Wenn möglich sollen Reaktionen zur Anwendung kommen, die die Kriterien der Click-Chemie<sup>[114]</sup> (breite Anwendungsmöglichkeiten, einfache Reaktionsbedingungen, Atomeffizienz etc.) erfüllen. Ungesättigte Verbindungen reagieren mit Thiolen bei Gegenwart von UV-Licht entsprechend einer Photoadditionsreaktion. Diese Reaktion ist in der Literatur als Thiol-En-Reaktion bekannt und führt zu Verbindungen, welche über eine Thioetherfunktion verbrückt sind.<sup>[115, 116]</sup> Durch Variation der Substituenten konnten über diese Photoaddition eine Vielzahl unterschiedlich funktionalisierter Silicamaterialien erhalten werden.

Als Ausgangsmaterialien wurden mesoporöse Vorläufer-Monolithen mit terminalen Vinyl-, Allyl- und Thiolgruppen hergestellt. Diese wurden entsprechend der in den vorangegangenen Kapiteln 3 und 4) beschriebenen Sol-Gel-Reaktion unter Zusatz der funktionellen Silane Vinyltriethoxysilan (VTES), Allyltriethoxysilan (ATES) und (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS, Schema 5.1) hergestellt.



**Schema 5.1** Die funktionellen Silane VTES, ATES und MPTMS für die Einführung von Doppelbindungen, bzw. Thiolgruppen auf der Porenoberfläche der Silicamonolithen (Vi-, All bzw. Thi-Materialien).

Variable Verhältnisse von Silan:TMOS führten zu einer Abstufung des Funktionalisierungsgrades mit ungesättigten bzw. thiofunktionalisierten Gruppen. Diese funktionalisierten Silicamaterialien konnten durch verschiedene Folgereaktionen weitergehend chemisch modifiziert werden. Um den Einfluß der Reaktionsreihenfolge auf die Eigenschaften des Materials zu analysieren, wurden zwei verschiedene Reaktionswege untersucht: Dazu erfolgte zunächst eine Umsetzung der vinyl- und allylfunktionalisierten Materialien (Vi- und All-Proben) mit verschiedenen Thiolen entsprechend einer Photoadditionsreaktion. Parallel dazu wurde der umgekehrte Reaktionsweg, die Photoaddition eines Olefins an ein thiofunktionalisiertes Silicamaterial, untersucht. Es wurde folgende Nomenklatur verwendet: Das „Vorläufermaterial“ (vinyl-, allyl bzw. thiofunktionalisiertes Silica) wird durch Vi, All bzw. Thi abgekürzt. Es folgt tiefgestellt die Abkürzung des eingesetzten Reaktanden. Die Strukturformeln aller verwendeten Materialien sind im am Ende der Arbeit zusammengefaßt.



**Schema 5.2** Zwei verschiedene Synthesewege zur Funktionalisierung von monolithischen Silicamaterialien mittels einer Thiol-En-Reaktion.

Anschließend wurden die Eigenschaften der über beide Reaktionswege erhaltenen Materialien verglichen. Die Probencharakterisierung (BET, BJH bzw. NLDFT, SAXS, EA, TGA/DTA, DSC und Redox Titration) der erhaltenen Materialien zeigt, daß die

Reaktionsreihenfolge einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der finalen Materialien hat. Die unterschiedliche Reaktivität der Vinyl-, Allyl-, und Thiolgruppen sowie die Konzentration an oberflächenverfügbaren Doppelbindungs- bzw. Thioleinheiten haben einen Einfluß auf die Effizienz der folgenden Photoadditionsreaktion. Die Versuche des folgenden Kapitels demonstrieren die hohe Flexibilität, mit der einfach funktionalisierte Silicamonolithen durch Folgereaktionen in neue Materialien mit vollkommen anderen Eigenschaften überführt werden können.

## 5.2 Probenpräparation / Reaktionsbedingungen

Die Synthese der ungesättigten bzw. thioolfunktionalisierten Silicamonolithen (Vi, All bzw. Thi) erfolgte wie in Kapitel 3 und 4 beschrieben. Das molare Verhältnis der funktionellen Silane (VTES, ATES und MPTMS) betrug 1:4, 1:6, 1:8, 1:10 und 1:12. Als katalytische Base wurde 3-Fluoropyridin verwendet. Die Proben konnten nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen bei 70 °C und Soxhlet-Extraktion aus Methanol erhalten werden. Eine genaue Beschreibung der Materialsynthese befindet sich im Anhang.

## 5.3 Porenfunktionalisierung von Silicamaterialien mittels Photoaddition

Die mit Methanol gefüllten monolithischen Vi-, All- und Thi-Materialien wurden mit dem jeweiligen (flüssigen) Thiol versetzt und unter Lichtausschluß für 72 h geschüttelt. Anschließend wurden die Proben für 48 h mit einer UV-Lampe (366 nm, 8 W) belichtet. Die Extraktion der Proben erfolgte im Soxhlet-Extraktor mit Aceton und Methanol.

## 5.4 Probencharakterisierung

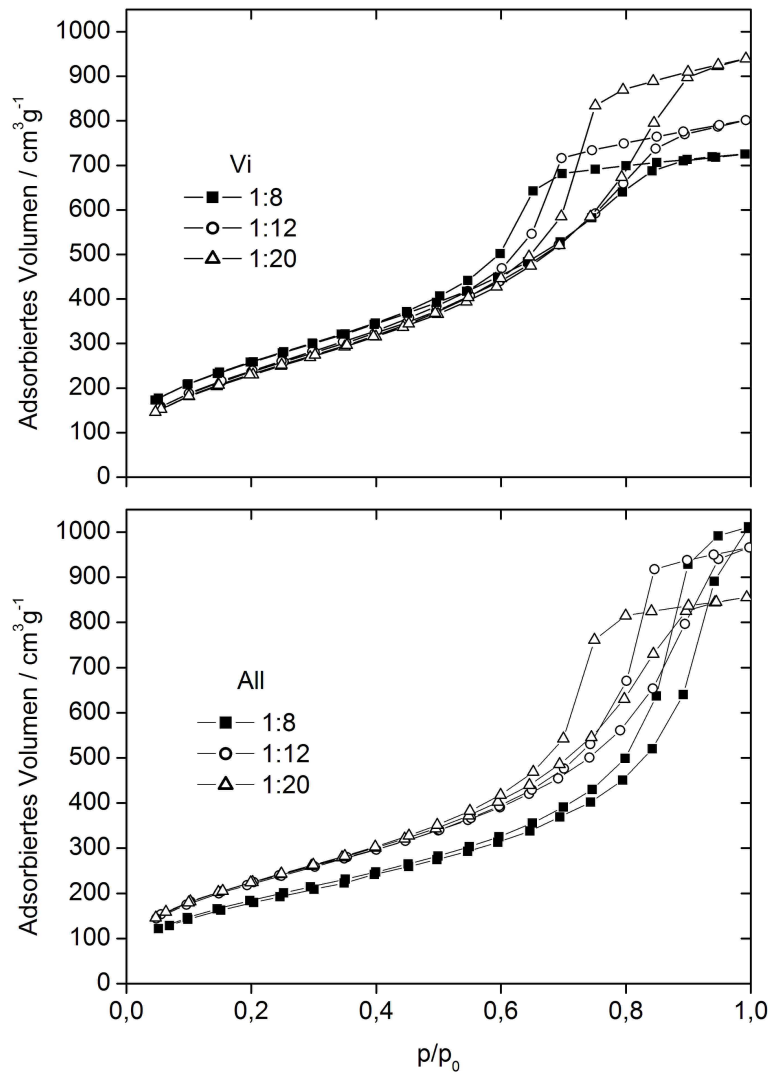
### 5.4.1 Thiol-En-Reaktionen an ungesättigten Silicamonolithen

#### 5.4.1.1 Synthesen von vinyl- und allylfunktionalisierten Silicamonolithen

Die Vi- und All-Materialien zeigen in den IR-Spektren Absorptionsbanden im Bereich von 3085, 1637 und 933  $\text{cm}^{-1}$ , welche das Vorhandensein von Doppelbindungen beweisen. Breite Banden um 3433  $\text{cm}^{-1}$  sind auf Silanol O–H-Valenzschwingungen zurückzuführen. Peaks um 2980 und 2854  $\text{cm}^{-1}$  können C–H-Valenzschwingungen des organischen Restes an der Silicaoberfläche zugeordnet werden. Breite Banden um 1082 und 810  $\text{cm}^{-1}$  sind in Si–O-Valenzschwingungen begründet.<sup>[109, 117]</sup>

Abbildung 5.1 zeigt die Stickstoffsorptionsisothermen der Vi- bzw. All-Materialien. Sämtliche Isothermen weisen die für organisch funktionalisierte, mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV-Form auf (Kapitel 2, Abbildung 2.1, Seite 5).<sup>[11]</sup> Die Menge an

adsorbiertem Stickstoff nimmt mit steigendem Funktionalisierungsgrad stetig ab. Ebenso nimmt die Parallelität der Adsorptions- und Desorptionsäste mit zunehmender Konzentration an funktionellen Gruppen ab, was auf eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung hindeutet. Beide Sorptionsäste treffen sich im kleinsten  $p/p_0$ -Bereich. Eine nennenswerte Stickstoffaufnahme beginnt für die Vi- und All-Proben zwischen einem Partialdruck von  $p/p_0 = 0,5 - 0,6$ . Dies zeigt sich an der mit steigendem Funktionalisierungsgrad abnehmenden Parallelität zwischen den Adsorptions- und Desorptionsästen, welche für Proben mit geringerer Funktionalisierung beobachtet werden kann.

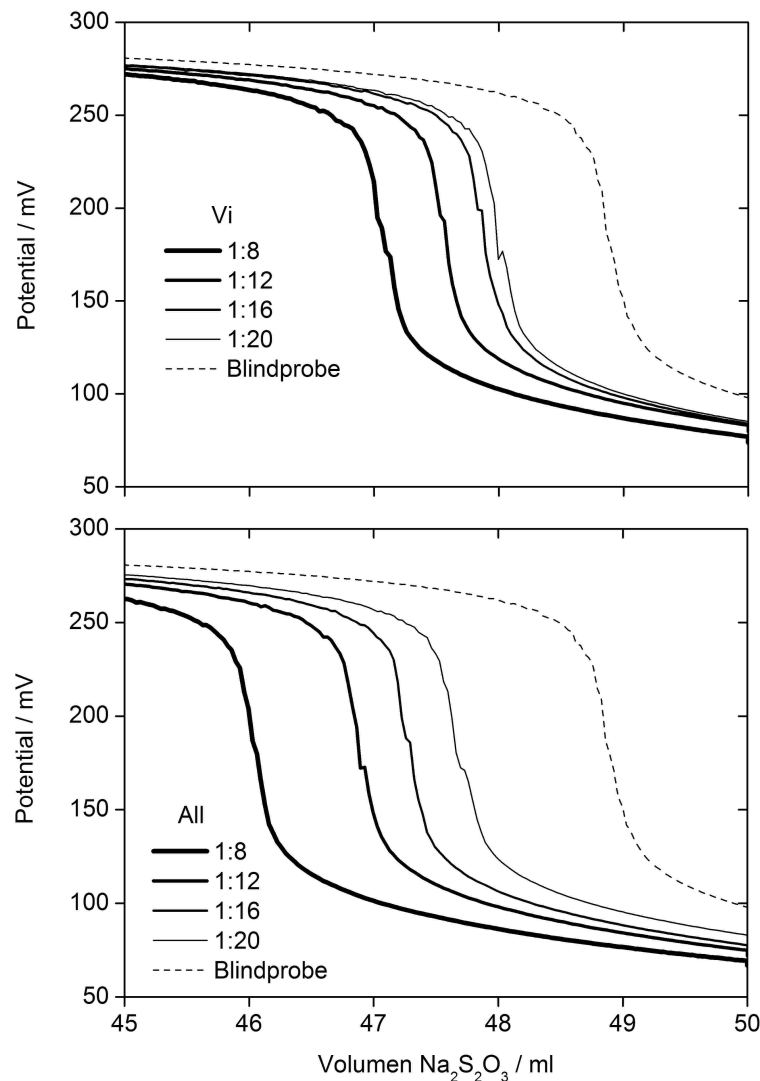


**Abbildung 5.1** Adsorptionsisothermen der Vi- bzw. All-Silicamaterialien. Das molare Verhältnis zwischen VTES bzw. ATEs:TMOS betrug 1:8; 1:12 und 1:20.

Die EA der Vi- und All-Silicaproben zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Kohlen- bzw. Wasserstoff und den eingesetzten molaren Konzentrationen an VTES bzw. ATEs:TMOS. Der Gehalt an organischen Bestandteilen steigt mit zunehmender Konzentration an VTES bzw. ATEs. Dieses Ergebnis wird durch die TA der Proben bestätigt.

Massekonstanz der Proben ist bei  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht. Der Funktionalisierungsgrad ist mit dem Gesamtmasseverlust direkt proportional. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Abbildung 5.2 zeigt Titrationskurven zur Bestimmung der oberflächenverfügbaren Vinyl- bzw. Allylgruppen der Silicamaterialien. Die Bestimmung erfolgte wie in Kapitel 2 beschrieben über die Methode der titrimetrischen Bestimmung der Iodzahl nach Wijs.<sup>[60-62]</sup> Die Titrationskurven zeigen für Proben ansteigender Konzentration von VTES bzw. ATES einen sinkenden Verbrauch an Natriumthiosulfat. Dies belegt eine steigende Konzentration an oberflächenverfügbaren Doppelbindungen mit steigendem Verhältnis von VTES/ATES:TMOS. Die aus den Wendepunkten erhaltenen Stoffmengen an verbrauchtem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sind direkt proportional zur Anzahl der im Material frei zugänglichen Vinyl- bzw. Allylgruppen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Titrationsexperimente an Zweiphasensystemen einen größeren Fehler aufweisen als an homogenen Stoffgemischen, da die Meßgenauigkeit im erstgenannten Fall zusätzlich von Diffusionsprozessen abhängig ist.



**Abbildung 5.2** Titrationskurven der Vi- und All-Proben im Vergleich mit unfunktionalisiertem Silica als Blindprobe. Die angegebenen molaren Verhältnisse beziehen sich auf VTES bzw. ATES:TMOS.

Tabelle 5.1 faßt die Analyseergebnisse der Vi- und All-Proben zusammen.

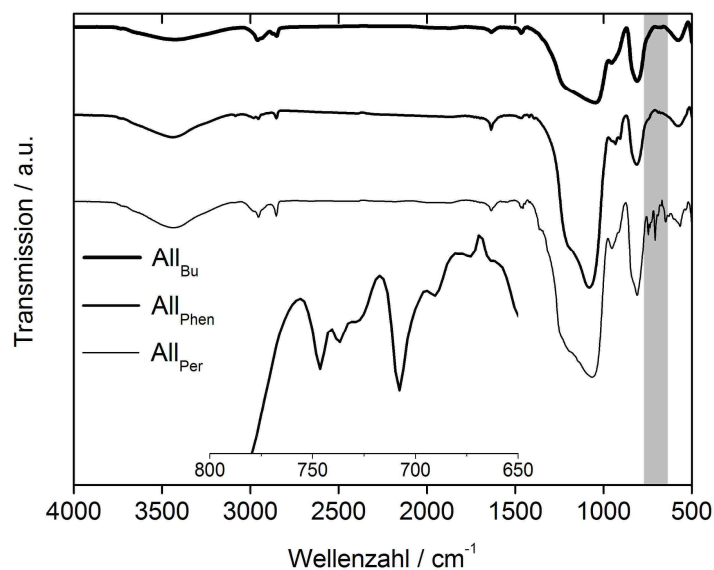
**Tabelle 5.1** Eigenschaften der vinyl- und allylfunktionalisierten Silicaproben.

Probe	BET	BJH	SAXS	EA		Iodzahl [g/100 g]
	spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	r <sub>Pore</sub> [nm]	r <sub>Pore</sub> [nm]	C [%]	H	
Vinyl						
1:8	899	2,76	4,45	8,04	1,62	27,7
1:12	873	3,23	4,13	7,90	1,71	22,9
1:16	874	3,21	3,13	7,17	1,48	18,0
1:20	910	3,14	5,43	6,62	1,48	16,5
Allyl						
1:8	675	2,76	5,06	8,05	1,86	41,6
1:12	832	3,59	7,49	7,96	1,71	30,1
1:16	816	4,02	4,20	7,29	1,58	25,6
1:20	839	3,16	5,75	7,33	1,59	19,2

#### 5.4.1.2 Photoaddition an ungesättigt funktionalisierten Monolithen (Vi / All)

Nach der Thiol-En-Reaktion der monolithischen Vi- bzw. All-Materialien mit den entsprechenden Thiolen (Vi<sub>X</sub>, All<sub>X</sub>, Schema 5.2), wurden die Proben wie oben beschrieben mit Methanol extrahiert und anschließend infrarotspektroskopisch untersucht.

Abbildung 5.3 zeigt repräsentative IR-Spektren der erhaltenen Vi<sub>X</sub>- bzw. All<sub>X</sub>-Materialien. Alle Spektren zeigen breite Banden um 3438 cm<sup>-1</sup>, was auf Silanol O–H-Valenzschwingungen zurückzuführen ist. Banden um 2954 und 2852 cm<sup>-1</sup> sind in C–H-Valenzschwingungen der organischen Reste auf der Silicaoberfläche begründet. Breite Peaks um 1080 und 825 cm<sup>-1</sup> resultieren aus Si–O-Deformationsschwingungen. Signale von Thiolen oder Thioethergruppen können nicht beobachtet werden, jedoch zeigen die perfluorocetyl-funktionalisierten Materialien eine deutliche Absorption um 725 cm<sup>-1</sup>, welche C–F-Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann.<sup>[118]</sup> Die dazugehörige Valenzschwingung im Bereich 1000 – 350 cm<sup>-1</sup> wird vom breiten Si–O-Signal überlagert. Spektren der entsprechenden Vi<sub>X</sub>-Proben sind von den in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren nicht zu unterscheiden.



**Abbildung 5.3** IR-Spektren von  $All_X$ -Silicamaterialien nach erfolgter Thiol-En-Reaktion mit verschiedenen Thiolen. Die perfluorierte Probe  $All_{Per}$  weist eine Absorption im Fingerprintbereich um  $725\text{ cm}^{-1}$  auf, welche einer C-F-Deformationsschwingung zugeordnet werden kann. Zur Nomenklatur der Proben siehe Textabschnitt über Schema 5.2.

Die Proben wurden weiterhin mittels Stickstoffsorption, SAXS, EA und Redox Titration untersucht. Stickstoffsorptionsisothermen der  $Vi_X$ -Materialien zeigen bereits bei einem Partialdruck  $p/p_0 > 0,5$  eine nennenswerte Stickstoffadsorption, während die  $All_X$ -Proben Stickstoff erst ab  $p/p_0 > 0,7$  aufnehmen. Die Isothermen verlaufen bei diesen Proben, im Gegensatz zu den  $Vi_X$ -Materialien nahezu parallel. Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei den  $All_X$ -Proben eine engere Porengrößenverteilung vorliegt, als dies bei den  $Vi_X$ -Proben der Fall ist. Die Porenradien (BJH, SAXS) der  $All_X$ -Proben sind in nahezu allen Fällen größer als bei den  $Vi_X$ -Proben. Des Weiteren weisen die  $All_X$ -Proben eine etwas geringere spezifische Oberfläche auf. Da der Anteil an organischen Gruppen laut TGA- und EA-Messungen in den jeweiligen Materialien nahezu gleich ist, wurden die Iodzahlen, welche den Gehalt an verbliebenen Doppelbindungen abbilden, titrimetrisch bestimmt. Diese sind bei den  $All_X$ -Materialien (Ausnahme: perfluorierte Proben) höher als in den  $Vi_X$ -funktionalisierten Proben (d.h.  $All_X$ -Materialien weisen mehr Doppelbindungen auf als die entsprechenden  $Vi_X$ -Proben). Demzufolge ist die Gesamtzahl an organischen Gruppen, welche durch die Thiol-En-Reaktion eingeführt werden, bei den  $Vi_X$ - höher als bei den  $All_X$ -Proben. Da die Iodzahl der untersuchten Materialien nach erfolgter photochemischer Funktionalisierung deutlich abnimmt, ist die Anzahl an Doppelbindungen, welche eine Additionsreaktion in den jeweiligen Materialien eingehen, nahezu gleich groß.

$All_X$ -Proben zeigen im Vergleich zu den  $Vi_X$ -Proben einen leicht erhöhten Kohlenstoffgehalt. Dieses Ergebnis korrespondiert mit den ermittelten Iodzahlen, welche eine größere Konzentration an Doppelbindungen im Vergleich zu den  $Vi_X$ -Materialien belegen.

Zudem ist der höhere Kohlenstoffgehalt im zusätzlichen C-Atom der Allyl- gegenüber der Vinylgruppe begründet. Die Menge an umgesetzten Doppelbindungen liegt bei den  $V_{iX}$ -Materialien zwischen  $\sim 20 - 55 \%$ , bei den  $All_X$ -Materialien zwischen  $\sim 15 - 30 \%$ . Dies kann in einer, durch die Probenmorphologie bedingten, unterschiedlich guten Zugänglichkeit der Doppelbindungen in den beiden Materialtypen  $V_{iX}$  und  $All_X$  begründet sein.

Die Anzahl an organischen Gruppen ist bei den  $V_{iX}$ - bzw.  $All_X$ -Materialien in der gleichen Größenordnung. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist innerhalb der aliphatisch funktionalisierten Materialien (Butyl, Hexyl, Octyl) bei beiden Materialtypen nahezu gleich groß. Materialien, die mit der Pyridyleinheit funktionalisiert wurden, weisen einen geringen Gehalt an Schwefel im Vergleich zu Kohlenstoff und Wasserstoff auf. Die Proben, die mit dem Perfluorocetylrest funktionalisiert wurden, weisen einen erstaunlich hohen Funktionalisierungsgrad im Vergleich zu den anderen Materialien auf, was auf eine hohe Affinität dieses Substituenten zum Silicamaterial hinweist.

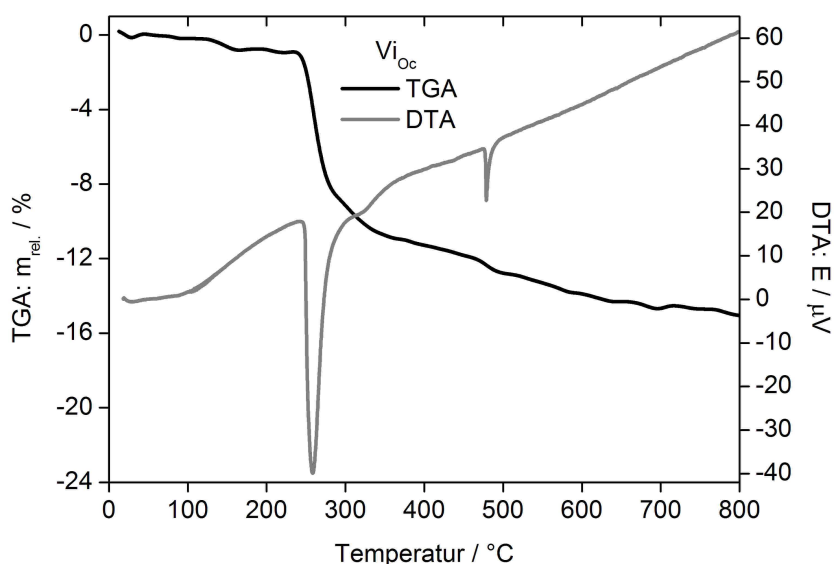
**Tabelle 5.2** Spezifische Oberflächen und Porenradien der funktionalisierten Silicamaterialien. Die  $V_{iX}$ - und  $All_X$ -Materialien wurden mit einer VTES- bzw. ATES- Konzentration von 1:8:TMOS hergestellt. Die verwendete Nomenklatur der Proben ist im Abschnitt über Schema 5.2 erläutert. Bei der EA wichen die perfluorierten Materialien bei Wiederholungsmessungen stärker von den allgemein tolerierten Grenzen ab und sind daher evtl. mit einem größeren Fehler behaftet. Die theoretische Beschreibung der Porenanalyse nach Porod<sup>[51-53]</sup> findet sich im Kapitel 2.

Silicamonolith + Reaktand	Proben- kürzel	BET	BJH	SAXS	EA			Iodzahl [g/100 g]
		spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	r <sub>Pore</sub> [nm]	r <sub>Pore</sub> [nm]	C	H	S	
Vinyltriethoxysilan (VTES)	Vi	899	2,8	2,9	8,13	1,73	---	27,7
1-Butanthiol	Vi <sub>Bu</sub>	717	2,8	2,2	11,09	2,14	1,77	24,5
1-Hexanthiol	Vi <sub>Hex</sub>	908	5,5	3,2	8,41	1,70	0,33	21,1
1-Octanthiol	Vi <sub>Oc</sub>	870	3,2	2,6	9,40	1,74	0,39	19,4
Phenylthiol	Vi <sub>Phen</sub>	872	3,1	2,8	9,89	1,76	0,73	22,1
4-Pyridinthiol	Vi <sub>Py</sub>	835	3,9	3,6	9,46	1,69	0,26	20,3
Cyclohexanthiol	Vi <sub>Cy</sub>	851	3,1	2,4	8,76	1,69	0,31	22,7
1H,1H,2H,2H-Perfluorocetylthiol	Vi <sub>Per</sub>	417	4,0	3,3	11,05	1,89	0,99	20,0
Allyltriethoxysilan (ATES)	All	677	4,6	5,1	8,40	1,61	---	41,6
1-Butanthiol	All <sub>Bu</sub>	487	4,1	3,0	12,32	2,54	3,40	27,1
1-Hexanthiol	All <sub>Hex</sub>	572	4,0	3,3	10,62	1,94	1,17	30,5
1-Octanthiol	All <sub>Oc</sub>	579	4,1	3,7	12,42	2,37	1,86	21,1
Phenylthiol	All <sub>Phen</sub>	691	4,1	3,7	8,94	1,72	0,68	34,2
4-Pyridinthiol	All <sub>Py</sub>	666	4,8	5,1	9,36	1,67	0,25	34,7
Cyclohexanthiol	All <sub>Cy</sub>	739	4,2	4,5	8,26	1,76	0,39	34,3
1H,1H,2H,2H-Perfluorocetylthiol	All <sub>Per</sub>	433	4,4	5,7	11,86	1,91	1,57	18,1



Abbildung 5.4 zeigt repräsentative TGA/DTA-Messungen der  $V_{iX}$ - und  $All_X$ -Materialien nach erfolgter Thiol-En-Reaktion. Die maximalen Gewichtsverluste betragen zwischen 12 und 22 % ( $V_{iX}$ ), bzw. zwischen 15 und 23 % ( $All_X$ ). Der Gehalt an organischen Gruppen im Material steigt durch Verlängerung der addierten Alkylkette von Butyl über Hexyl zu Octyl nicht an. Dieser Befund deutet auf eine mit steigender Alkylkettenlänge abnehmende Effektivität der Additionsreaktion hin.

Die DTA-Kurven zeigen für die  $V_{iX}$ -Materialien einen einzelnen ausgeprägten exothermen Peak zwischen 250 – 290 °C. Die beiden butylfunktionalisierten Materialientypen ( $V_{iBu}/All_{Bu}$ ) weisen bei den untersuchten Materialien die höchsten Zersetzungstemperaturen auf. Bemerkenswerterweise zeigen die DTA-Kurven aller  $V_{iX}$ -Materialien einen zweiten scharfen, exothermen Peak zwischen 460 – 480 °C, wofür bisher keine geeignete Erklärung gefunden werden konnte. Die Temperatur am Wendepunkt der TGA-Kurven liegt bei den  $V_{iX}$ -Proben in einem engeren Temperaturbereich um ca. 250 °C (Ausnahme: Butyl ca. 290 °C). Für die  $All_X$ -Proben liegt dieser zwischen 250 – 320 °C. Im Allgemeinen lassen sich Gewichtsverluste bei Temperaturen bis ca. 100 °C durch das Verdampfen von adsorbiertem Wasser erklären. Ein Abbau von organischen Gruppen findet in einem Temperaturbereich von 150 – 350 °C statt. Über die gesamte Temperatur ist mit einer Silanolkondensation zu rechnen. Durch die Überlagerung der einzelnen Prozesse lassen sich einzelne Zersetzungsstufen aus den TGA/DTA-Kurven nicht eindeutig ableiten.



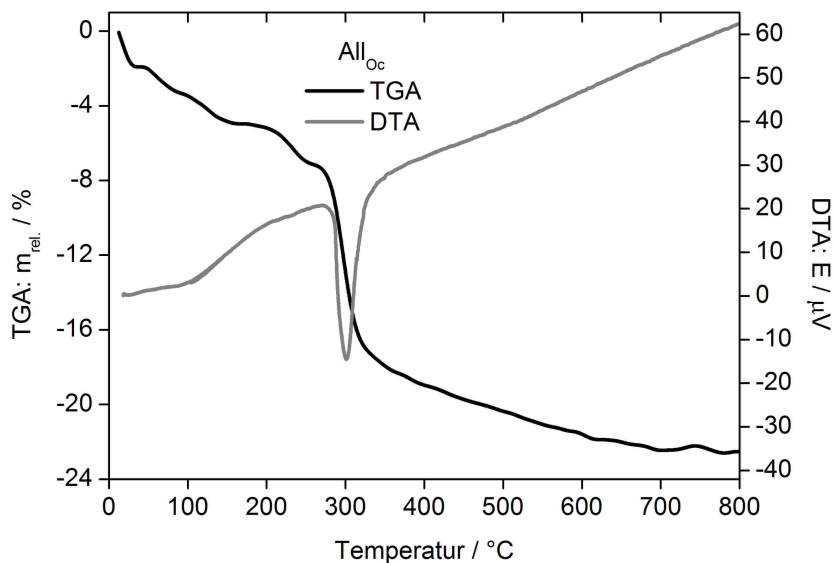


Abbildung 5.4 TGA/DTA-Kurven der funktionalisierten Silicaproben  $Vi_{Oc}$  und  $All_{Oc}$ .

Tabelle 5.3 Ergebnisse der TGA/DTA-Messungen.  $T_1$  = Wendepunkt im TGA-Signal,  $T_2$  = zweiter exothermer Peak (ausschließlich bei Vi-Proben beobachtet),  $\Delta m_{max}$  = Gewichtsverlust bei 800 °C.

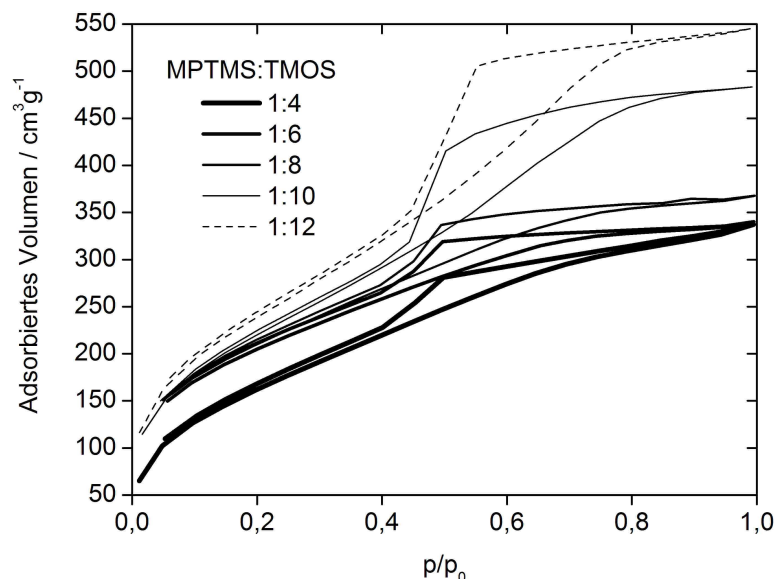
Probe	$T_1$ [°C]	$\Delta m_{max}$ [%]	Probe	$T_1$ [°C]	$T_2$ [°C]	$\Delta m_{max}$ [%]
$All_{Bu}$	321	-22,8	$Vi_{Bu}$	293	---	-21,4
$All_{Hex}$	292	-19,3	$Vi_{Hex}$	253	481	-16,1
$All_{Oc}$	301	-22,5	$Vi_{Oc}$	258	479	-15,1
$All_{Phen}$	268	-15,7	$Vi_{Phen}$	263	472	-15,8
$All_{Py}$	255	-7,4	$Vi_{Py}$	255	461	-14,5
$All_{Cy}$	249	-16,4	$Vi_{Cy}$	252	460	-12,3

## 5.4.2 Thiol-En-Reaktion an thiofunktionalisierten Silicamonolithen

### 5.4.2.1 Synthese von thiofunktionalisierten Silicamonolithen (Thi)

Um die Richtungsabhängigkeit der Photoadditionsreaktion zu überprüfen, wurden die Thiol-En-funktionalisierten Materialien ebenfalls ausgehend von thiofunktionalisiertem Silica (Thi) hergestellt, welches anschließend mit einem entsprechenden Olefin umgesetzt wurde ( $Thi_X$ ), Schema 5.2.

Abbildung 5.5 zeigt die Stickstoffsorptionsisothermen der thiofunktionalisierten Silicaproben (Thi). Die Stickstoffadsorption findet unabhängig von der Oberflächenbeladung (Konzentration von Thiolgruppen) im gleichen Partialdruckbereich von  $0,4 < p/p_0 < 0,9$  statt. Eine steigende Funktionalisierung mit Thiolgruppen geht mit einer abnehmenden Porosität einher.



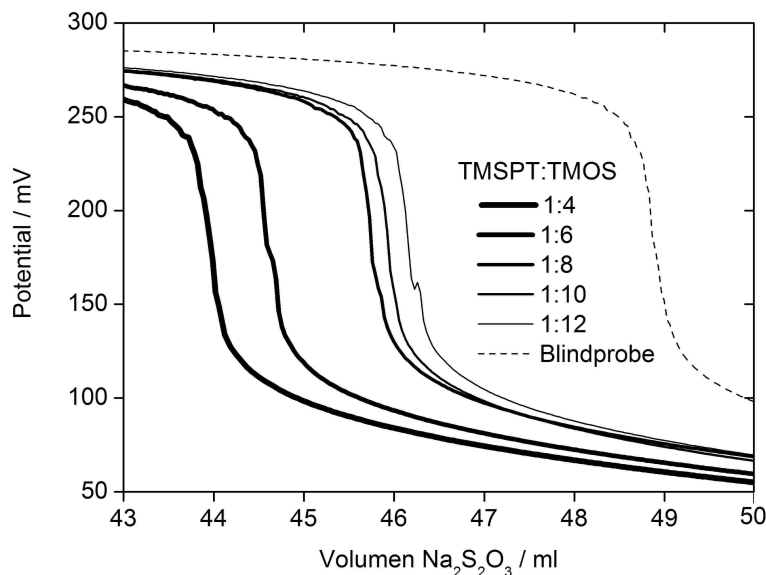
**Abbildung 5.5** Stickstoffsorptionsisothermen der thiofunktionalisierten Silicamaterialien (Thi), welche mit verschiedenen Molenbrüchen von (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS:TMOS) synthetisiert wurden.

Die EA der Thi-Silicaproben belegt, daß mit abnehmendem Verhältnis von MPTMS:TMOS eine Abnahme von Alkyl- und Schwefelgruppen zu beobachten ist. Dies beweist einen sinkenden Funktionalisierungsgrad bei sinkender Zugabe von MPTMS und damit eine geringere Anzahl an oberflächenverfügbaren Thiolgruppen auf der Silicaoberfläche. Das bedeutet, daß die Konzentration an Thiolgruppen auf der Oberfläche der Silicamaterialien durch Variation der eingesetzten Menge an MPTMS eingestellt werden kann. Die aus TGA- bzw. EA-Messungen erhaltenen Daten, sowie die Redox titrationen sind zu diesen Ergebnissen komplementär.

Die TGA/DTA-Messungen ergeben für sämtliche Thi-Silicaproben ein ähnliches Bild, welches im folgenden für die Probe 1:6 (MPTMS:TMOS) beschrieben wird. Von 20 – 170 °C ist das Verdampfen von Wasser als endothermer Vorgang zu beobachten. Die Zersetzung der organischen Gruppen beginnt ab ca. 170 °C, der Wendepunkt des TGA-Signals liegt bei 363 °C. Die DTA-Kurve zeigt in diesem Temperaturbereich einen scharfen exothermen Peak. Massenkonzanz ist ab ca. 700 °C bei einem Gesamtmasseverlust von 24 wt% erreicht.

Abbildung 5.6 zeigt die Titrationskurven der Thi-Silicaproben mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Obwohl diese Materialien keine Doppelbindungen besitzen, liefert diese Methode, aufgrund des Reduktionsvermögens der Thiolgruppen, Hinweise zum Funktionalisierungsgrad. Thiole werden unter Dimerisierung zu Disulfidbrücken oxidiert. Da die Dimerisierung im Silicamaterial jedoch nicht nur von der Konzentration der Thiolgruppen, sondern auch von deren Zugänglichkeit abhängt, kann die Titration keine quantitativen Werte zum Funktionalisierungsgrad liefern. Aufgrund der mangelnden Aussagekraft wurde bei diesen

Messungen auf die Berechnung der Iodzahl verzichtet. Die während der Titration verbrauchte Menge an Natriumthiosulfat ist jedoch indirekt proportional zum molaren Verhältnis von eingesetzten MPTMS:TMOS. Dieses Ergebnis bestätigt die aus der TGA erhaltenen Daten.



**Abbildung 5.6** Die Redox-titrations der Thi-Materialien zeigen eine vom Funktionalisierungsgrad abhängigen Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Als Blindprobe wurde eine unfunktionalisierte Silicaprobe verwendet.

**Tabelle 5.4** Eigenschaften der Thi-Silicamaterialien. Da in den vorliegenden Materialien Adsorptions- und Desorptionsäste nicht vollkommen parallel zueinander sind, wurde zur Berechnung der Porenradien, statt des bisher verwendeten BJH-Modells der Desorptionsisothermen, das NLDFT-Modell für die Adsorption verwendet.

MPTMS:TMOS	BET	NLDFT	SAXS	EA		
	spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$r_{\text{Pore}}$ [nm]	$r_{\text{Pore}}$ [nm]	C	H	S
1:4	608	1,8	1,4	12,36	2,22	7,86
1:6	674	1,3	1,6	10,70	2,00	5,70
1:8	757	1,3	1,7	9,94	1,65	4,18
1:10	804	2,8	1,7	9,38	1,45	3,93
1:12	875	2,9	2,4	9,06	1,70	3,84

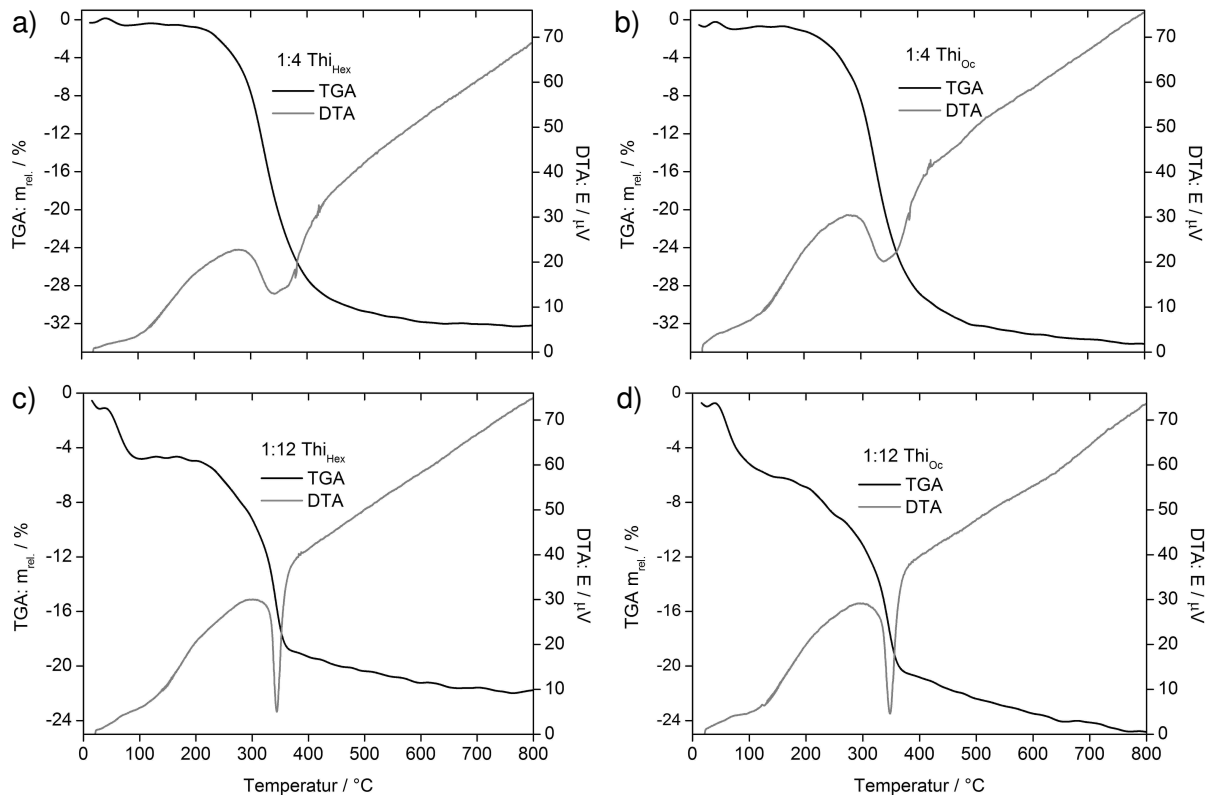
#### 5.4.2.2 Photoaddition an thiofunktionalisiertem Silica mit Olefinen ( $\text{Thi}_X$ )

Die Ergebnisse der Porositätsanalyse der  $\text{Thi}_X$ -Proben sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Während in allen Proben die Porengröße durch die Umsetzung mit den Olefinen kaum beeinflusst wird, ändert sich die spezifische Oberfläche nach erfolgter Photoadditionsreaktion merklich. Sie verringert sich für die 1:4 Proben von 1-Hexen und 1-Octen um mehr als die Hälfte, während für Probe von 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen nur eine Erniedrigung um ca. 15 % zu beobachten ist. Demgegenüber wird für alle drei 1:12

konzentrierten Proben eine der Verringerung der Oberflächen um ca. 15 % beobachtet. Die Funktionalisierung mit 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen wird also mit sinkendem Funktionalisierungsgrad des Ausgangsmaterials sehr viel effektiver, als das für die Materialien mit 1-Hexen und 1-Octen der Fall ist. Weiterhin ist auffällig, daß die Berechnung der Porengröße nach der Porod-Methode im Fall der 1:12 (verglichen zu den 1:4) konzentrierten Proben eine wesentlich kleinere Abweichung zu den mittels NLDFT bestimmten Ergebnissen aufweist.

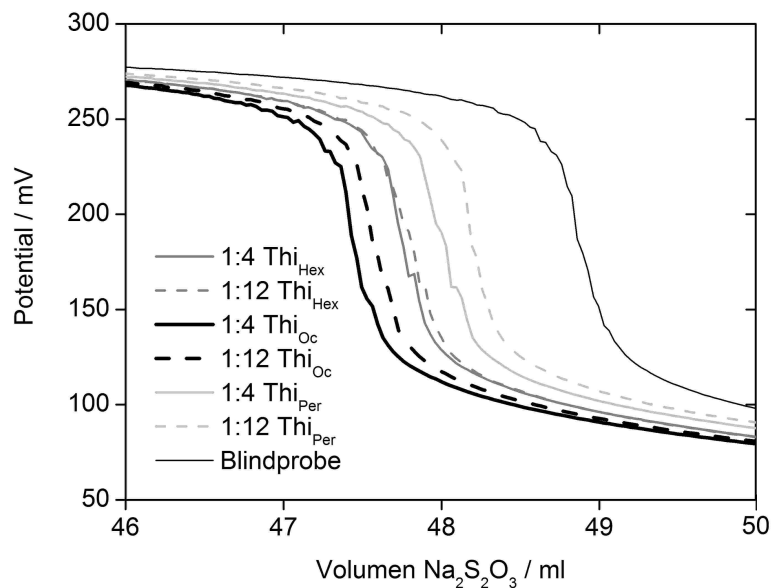
Die EA der 1:4 und 1:12 Thi-Proben zeigen nach erfolgter Photoaddition mit Olefinen ( $\text{Thi}_X$ ) eine Abnahme der Werte für Kohlen-, Wasserstoff und Schwefel um ungefähr die Hälfte, bezogen auf die Massenanteile der jeweiligen Ausgangsmaterialien. Die Thiol-En-Reaktion einer Thi-Silicaprobe mit einem Olefin führt zu einem Material mit einer drastisch reduzierten spezifischen Oberfläche, verglichen zum Material aus dem ersten Reaktionsweg ( $\text{Vi}$ - bzw.  $\text{All}$ -Silicaproben nach der Reaktion mit den entsprechenden Thiolen, Schema 5.2,  $\text{Vi}_X/\text{All}_X$ ). Dieser Effekt gewinnt für Proben mit hohen Konzentrationen an Thiolgruppen auf der Silicaoberfläche an Bedeutung.

Abbildung 5.7 zeigt die TGA/DTA-Kurven der  $\text{Thi}_X$ -Silicamaterialien nach der Umsetzung mit 1-Hexen bzw. 1-Octen. Die Kurven zeigen einen Verlauf, der von der Konzentration des Silans MPTMS abhängig ist. Während die beiden 1:4 Proben (d.h. Proben mit hohen Funktionalisierungsgraden) zwischen 20 – 200 °C eine konstante Masse aufweisen, ist bei den 1:12-konzentrierten Proben bis 100 °C eine endotherme Wasserabgabe um 5 wt% beobachtbar. Dieses Ergebnis belegt eine ausgeprägte Hydrophobie der Materialien mit hohen Funktionalisierungsgraden, welche mit sinkender Funktionalisierung abnimmt. Die Zersetzung der organischen Einheiten beginnt in allen beobachteten Proben bei ca. 200 °C. Der Wendepunkt verläuft bei allen untersuchten Proben um 345 °C (343 °C bei  $\text{Thi}_{\text{Hex}}$  und 347 °C bei  $\text{Thi}_{\text{Oc}}$ ). Der exotherme Prozeß ist bei den Proben mit geringeren Funktionalisierungsgrad mit einem schärferen DTA-Signal gekennzeichnet. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen. Bei geringeren Funktionalisierungsgraden findet die Zersetzung aufgrund deren freien Zugänglichkeit in einem engeren Temperaturbereich statt. Im Gegensatz dazu findet die Zersetzung bei höheren Funktionalisierungsgraden zunächst an den frei zugänglichen Gruppen statt. Bei 750 °C ist bei allen Proben Massekonstanz erreicht.



**Abbildung 5.7** TGA/DTA-Kurven der  $\text{Thi}_X$ -Materialien nach der Umsetzung mit 1-Hexen und 1-Octen.

Abbildung 5.8 zeigt die Titrationskurven der  $\text{Thi}_X$ -Proben nach der Photoaddition mit den entsprechenden Olefinen. Die Funktionalisierung mit Hexyl, Octyl und Perfluoroctyl scheint nahezu unabhängig von der anfänglichen Konzentration an Thiolgruppen auf der Silicaoberfläche zu sein. Nach der Photoaddition wurde an den Materialien der Gehalt an nicht reagierten Doppelbindungen bestimmt. Dieser nimmt mit abnehmender Konzentration an Thiolgruppen ab. Tabelle 5.5 faßt die Ergebnisse der  $\text{Thi}_X$ -Silicaproben zusammen.



**Abbildung 5.8** Titrationskurven der  $\text{Thi}_X$ -Materialien nach der Umsetzung mit den entsprechenden Olefinen. Als Blindprobe wurde eine unfunktionalisierte Silicaprobe verwendet.

**Tabelle 5.5** Eigenschaften der Thi<sub>x</sub>-Silicaproben nach der Thiol-En-Reaktion. Zur Probennomenklatur siehe Schema 5.2, bzw. auf der letzten Seite dieser Arbeit

Probe	BET	NLDFT	SAXS	EA			Iodzahl [g/100 g]
	spez. Oberfl.	r <sub>Pore</sub>	r <sub>Pore</sub>	C	H	S	
	[m <sup>2</sup> /g]	[nm]	[nm]	[%]			
1:4 Thi <sub>Hex</sub>	297	1,5	1,1	20,24	4,04	6,72	29,6
1:12 Thi <sub>Hex</sub>	749	1,5	1,8	10,29	2,40	3,23	26,3
1:4 Thi <sub>Oc</sub>	256	1,8	1,1	21,50	4,35	6,89	46,5
1:12 Thi <sub>Oc</sub>	707	2,5	1,8	10,05	2,09	3,31	42,2
1:4 Thi <sub>Per</sub>	518	1,5	1,5	14,43	3,41	6,41	21,2
1:12 Thi <sub>Per</sub>	749	2,5	1,9	7,13	3,03	2,06	17,9

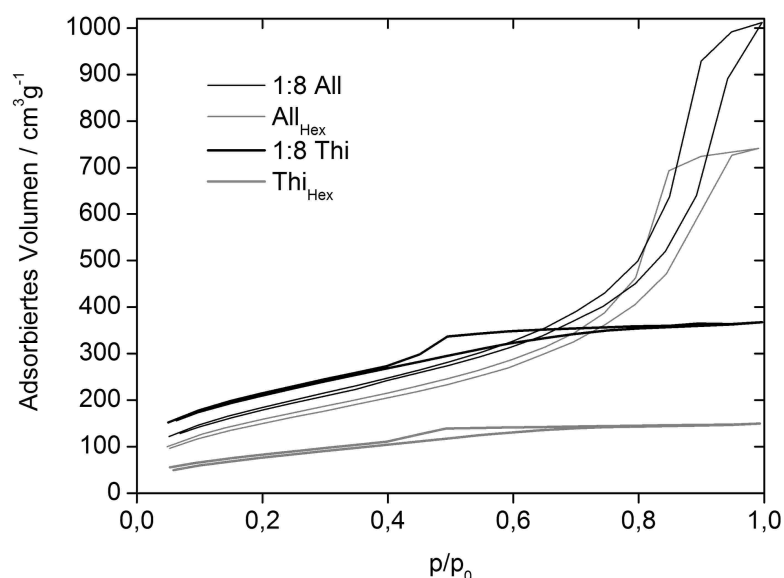
## 5.5 Diskussion

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für die untersuchten Vi-, All- und Thi-Materialien ein direkter Zusammenhang zwischen dem Funktionalisierungsgrad und der Porosität besteht. Eine hohe Konzentration des verwendeten funktionellen Silans (VTES, ATES oder MPTMS) führt zu einer breiteren Porengrößenverteilung. Dies zeigt sich durch die abnehmende Parallelität von Adsorptions- und Desorptionsästen in den Stickstoffsorptionsisothermen (Abbildung 5.1 und Abbildung 5.5). Des Weiteren führen alle Oberflächenmodifikationen zu einer Abnahme der Porengröße und der spezifischen Oberfläche. Die Ergebnisse aus der Stickstoffsorption konnten mit den SAXS-Daten unter Verwendung der Porod-Methode<sup>[51-53]</sup> bestätigt werden. Diese Methode liefert insbesondere für geringe Funktionalisierungsgrade Werte, die in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Stickstoffsorption (BJH) stehen. Obwohl die Werte für höhere Funktionalisierungsgrade eine Abweichung von bis zu 30 % zu den Daten aus der Stickstoffsorption aufweisen, bestätigen beide Methoden den gleichen Trend in der Porosität der Materialien. Der Gehalt an organischen Gruppen wurde durch TGA, EA und redoxitrimetrischen Messungen bestimmt.

Abbildung 5.9 zeigt die Adsorptionsisothermen der postfunktionalisierten Silicamaterialien All<sub>Hex</sub> / Thi<sub>Hex</sub>, welche über die beiden verschiedenen Reaktionswege aus den All-, bzw. Thi- Ausgangs-(Silica)materialien hergestellt wurden. Außerdem sind die Sorptionsisothermen der Ausgangsmaterialien All bzw. Thi dargestellt. Beide Reaktionswege führen über eine Photoaddition zu thioetherfunktionalisierten Materialien identischer chemischer Konstitution [Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>]. Auf diese Weise kann die Abhängigkeit der Reaktionsreihenfolge auf die Eigenschaften der Materialien untersucht werden. Ein anderer Vorteil dieser zwei voneinander unabhängigen Reaktionswege stellt die Möglichkeit der Verwendung alternativer Reagenzien dar. So lassen sich z.B. toxische, teure oder

chemisch schwer zugängliche Reagenzien durch die Wahl des anderen Reaktionsweges möglicherweise umgehen.

Der erste Reaktionsweg geht von vinyl- / allylfunktionalisierten Silicamaterialien (Vi / All-Materialien) aus, welche mit verschiedenen Thiolen umgesetzt werden. In einem zweiten Reaktionsweg erfolgt die Synthese der analogen Materialien aus den thioolfunktionalisierten Silicamaterialien (Thi), welche anschließend mit den entsprechenden Olefinen umgesetzt werden. Bei der Materialanalyse fällt sofort auf, daß die Oberflächencharakteristik der beiden Proben typen sehr unterschiedlich ist. Die Vi-, bzw. All-Materialien (Vorläufer), welche mit den Thiolen umgesetzt wurden (erster Reaktionsweg, Vi<sub>x</sub> / All<sub>x</sub>, Schema 5.2, links), weisen eine dem Ausgangsmaterial ähnliche Porosität auf. Demgegenüber weichen die Eigenschaften der Materialien, aus dem zweiten Reaktionsweg (Umsetzung von thioolfunktionalisiertem Silica mit den entsprechenden Olefinen, Thi<sub>x</sub>, Schema 5.2, rechts), stark von denen des Ausgangsmaterials ab. Die Adsorptionsisothermen zeigen einen verbreiterten Bereich des Partialdruckes, in dem es zur Adsorption, bzw. Desorption von Stickstoff kommt, was auf eine breitere Porengrößenverteilung hindeutet. Die Formen der Adsorptionsisothermen in Abbildung 5.9 verdeutlichen, daß der erste (in-situ)-Funktionalisierungsschritt die Struktur des Materials maßgeblich beeinflusst.



**Abbildung 5.9** Vergleich der Stickstoffsorptionsisothermen aus beiden beschriebenen Reaktionswegen der Thiol-En-Reaktion. All<sub>Hex</sub> und Thi<sub>Hex</sub> haben die gleiche chemische Konstitution. Die Ausgangsmaterialien wurden mit gleichen molaren Verhältnissen von 1:8 (ATES bzw. MPTMS:TMOS) hergestellt.

Obwohl die Konstitution der funktionellen Gruppen bei den miteinander verglichenen Materialien All<sub>Hex</sub> / Thi<sub>Hex</sub>, All<sub>Oc</sub> / Thi<sub>Oc</sub> und All<sub>Per</sub> / Thi<sub>Per</sub> gleich ist, sind deren Eigenschaften sehr unterschiedlich. Diese Beobachtung kann in einem unterschiedlichen Reaktionsverhalten



der Reaktanden VTES/ATES bzw. MPTMS mit dem Silicapräkursor TMOS erklärt werden. Bereits in der ersten Reaktionsstufe, der Reaktion zum Vi- / All- bzw. Thi-Material, zeigen die Materialien deutliche Unterschiede in den Stickstoffsorptionsisothermen. Die Eigenschaften der finalen Materialien nach der Thiol-En-Reaktion ( $Vi_X$  /  $All_X$  bzw.  $Thi_X$ ) sind also stark abhängig von der Art des Silanes, welches für die Oberflächenfunktionalisierung in der ersten Reaktionsstufe verantwortlich ist. Diese Annahme wird unterstützt durch Versuche mit unterschiedlichen molaren Konzentrationen der funktionellen Silane, welche zu Proben mit abgestufter Konzentration an funktionellen Gruppen auf der Silicaoberfläche führen. Im Falle von Gemischen aus VTES bzw. ATES:TMOS ergeben sich bis zu Molenbrüchen von 1:8 klare, monolithische Silicaproben. Höhere Konzentrationen führen zu opaken und weichen, nicht mehr monolithischen Probenkörpern. Im Falle von MPTMS konnten bis zu einem molaren Verhältnis von 1:4 klare und monolithische Silicaproben erhalten werden. Die Form der Sorptionsisothermen nähert sich mit sinkender molarer Konzentration MPTMS:TMOS der von unfunktionalisiertem Silica.

Höhere Funktionalisierungsgrade führen in allen untersuchten Fällen zu einer Abnahme der spezifischen Oberflächen. Demgegenüber scheint die Porengröße von der Konzentration des jeweils eingesetzten funktionellen Silans nicht stark abhängig zu sein. Redoxtitrimetrische Messungen und Festkörper-UV/VIS-Spektren geben jedoch direkte Hinweise auf die erfolgreich verlaufenen Funktionalisierungsreaktionen. Alle monolithischen Systeme, welche in der Photoadditionsreaktion mit aromatischen Substituenten umgesetzt wurden, zeigen im Festkörper-UV/VIS-Spektrum eine scharfe Bande um 250 nm, welche für isolierte aromatische Systeme charakteristisch ist (Spektren sind nicht abgebildet). Titrimetrische Untersuchungen zeigen nach erfolgter Photoaddition für beide Reaktionswege eine Verringerung der Iodzahl. Die EA der Silicamaterialien mit einem molaren Verhältnis von 1:4 und 1:12 (MPTMS:TMOS) zeigen nach der Umsetzung mit den jeweiligen Olefinen eine Abnahme der Kohlen-, Wasserstoff- und Schwefelgehalte um ca. die Hälfte. Dies zeigt, daß zwar höhere Konzentrationen an eingesetztem funktionellen Silan zu einer höher funktionalisierten Oberfläche führen, die anschließende Photoaddition jedoch mit höheren Konzentrationen uneffektiver wird. DTA-Kurven der allyl- und vinylfunktionalisierten Materialien zeigen einen ähnlichen Verlauf, jedoch wird bei sämtlichen  $Vi_X$ -Proben eine weitere exotherme Stoffumwandlung zwischen 450 und 500 °C beobachtet, die bei den  $All_X$ -Proben nicht auftritt.

## 5.6 Zusammenfassung

Die durchgeführten Reaktionen demonstrieren die Einfachheit, mit der Silicamaterialien mit geeigneten funktionellen Endgruppen auf postsynthetischem Wege weiter funktionalisiert werden können. In diesem Kapitel wurden weitergehende Funktionalisierungen über eine Thiol-En-Reaktion durchgeführt, welche zu vielseitig funktionalisierten Silicamaterialien führten. Ebenfalls konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsreihenfolge einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des finalen Materials hat. Die gewählten Reaktionsbeispiele demonstrieren die Vielseitigkeit, mit der entsprechend funktionalisierte, monolithische Silicamaterialien mit wenig apparativen Aufwand weiter chemisch modifiziert werden können.

## 6 Postsynthetische Funktionalisierung unter Verwendung weiterer Reaktionstypen

### 6.1 Einleitung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der postsynthetischen Funktionalisierung von Silica, ausgehend von monolithischen Silicamaterialien, welche bereits mit einfachen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche ausgestattet sind (Vorläufer-Monolithen). Es kamen Silicaproben mit folgenden funktionellen Gruppen zur Verwendung: Silanolgruppen- (Materialeigenschaften siehe Kapitel 3), vinyl-, allyl-, und thiofunktonalisierte Materialien (Kapitel 5) sowie alkinfunktionalisierte Materialien. Diese Probenoberflächen bieten vielfältige Möglichkeiten zur weiteren chemischen Funktionalisierung, welche mittels folgender Reaktionen in verschiedene funktionalisierte Materialien überführt wurden:

- (i) Isocyanat-Kupplung
- (ii) Nucleophile Ringöffnung eines Epoxids
- (iii) Olefinmetathese
- (iv) Huisgen [2+3] Cycloaddition

Zudem wurde bei der Reaktionsfolge (iv) die Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der physikalischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials (monolithisch oder pulverisiert) untersucht. Eine postsynthetische Funktionalisierung zeigt eine mehr als doppelt so hohe Dichte an funktionellen Gruppen, wenn das Material bei der Synthese pulverförmig (nicht monolithisch) vorliegt. Eine Charakterisierung des Materials erfolgte mittels IR-Spektroskopie, Stickstoffsorption, SAXS, TGA/DTA, EA, Festkörper-UV/VIS-Spektroskopie und mittels Redox Titration. Der Funktionalisierungsgrad der Materialien läßt sich durch Veränderung der Konzentration der verwendeten funktionellen Silane leicht einstellen. Dieses Kapitel demonstriert die Vielseitigkeit, mit der Silicamaterialien postsynthetisch weitergehend funktionalisiert werden können.

### 6.2 Synthesewege

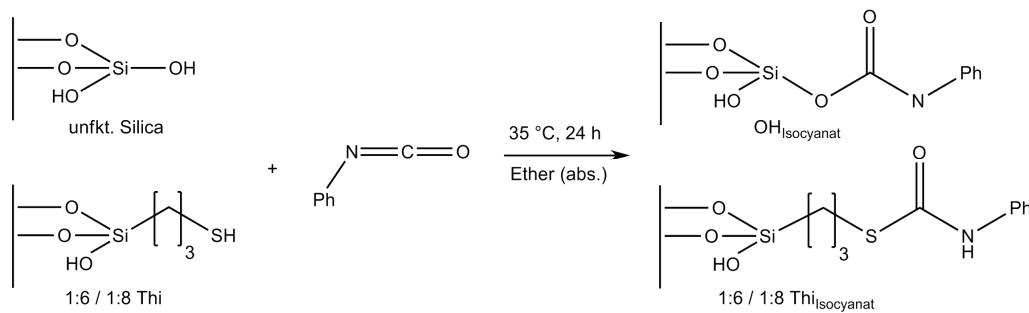
#### 6.2.1 Diffusion von Edukten in monolithischen Silicamaterialien

Folgende Verbindungen wurden für die Oberflächenfunktionalisierung verwendet: (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTES), Benzylazid, 1-Octen, 4-Pentinsäure, Phenylisocyanat, Styroloxid, und 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen. Die bereits funktionalisierten Silicaproben (Vorläufer-Silicamonolithen) wurden mit der entsprechenden Verbindung,

zunächst für 72 h unter Kühlung, anschließend für 24 h bei der für die Reaktion benötigten Temperatur geschüttelt. Die Extraktion erfolgte über 5 Tage mittels Soxhlet-Extraktion.

### 6.2.1.1 Thiol-Isocyanat-Kupplung ( $\text{OH}_{\text{Isocyanat}}$ , $\text{Thi}_{\text{Isocyanat}}$ )

Die Synthese der Vorläufer-Monolithen ist im Kapitel 5 beschrieben.<sup>[117]</sup> Eine Funktionalisierung der Silanol- bzw. Thiolgruppen erfolgte mittels Phenylisocyanat in trockenem Diethylether gemäß der im Schema 6.1 illustrierten  $\text{S}_{\text{N}}$ -Reaktion. Die Diffusion der Edukte erfolgte durch Schütteln der Reaktionsgemische für 72 h bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Für die Reaktion wurde 24 h auf  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Proben konnten nach der oben beschriebenen Extraktion aus Methanol erhalten werden.

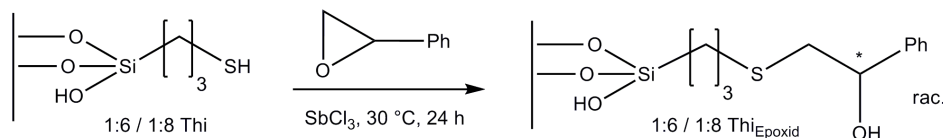


**Schema 6.1**  $\text{S}_{\text{N}}$ -Reaktionen an unfunctionalisiertem bzw. Thi-Silica durch Umsetzung mit Phenylisocyanat.

### 6.2.1.2 Nucleophile Ringöffnung eines Epoxids ( $\text{Thi}_{\text{Epoxid}}$ )

Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung besteht in der Umsetzung eines Silicamaterials mit endständigen Thiolgruppen, welches mit einem Epoxid entsprechend einer nucleophilen Ringöffnung umgesetzt wird. Dieser Reaktionstyp ist in einer früheren Publikation von Buchmann et al.<sup>[119]</sup> beschrieben. Die Reaktion an den Silicamaterialien wurde ähnlich wie von Ghazanfari et al.<sup>[120]</sup> beschrieben durchgeführt, siehe Schema 6.2.

Die Reaktion erfolgte direkt in flüssigem Styroloxid mit 0,1 mol% wasserfreiem Antimon(III)-chlorid. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  geschüttelt und anschließend für 24 h auf  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Extraktion erfolgte aus Methanol wie oben beschrieben.

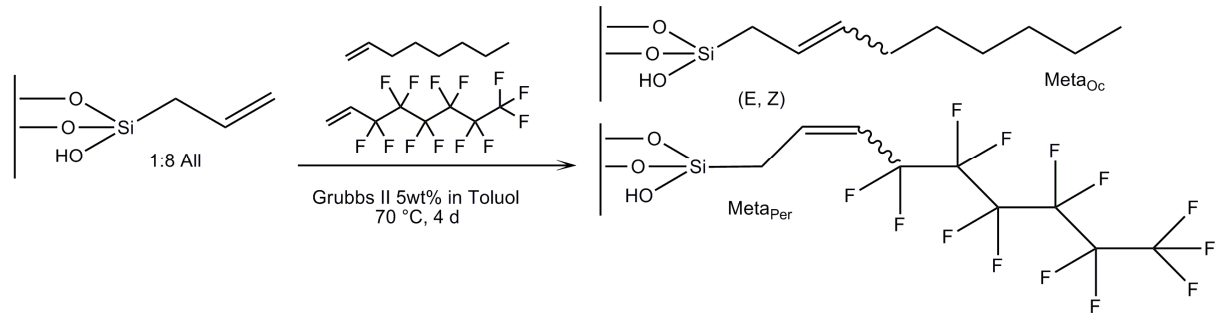


**Schema 6.2** Funktionalisierung von Thi-Silica durch nucleophile Ringöffnung am Styroloxid.

### 6.2.1.3 Olefinmetathese ( $\text{Meta}_{\text{Oc}}$ , $\text{Meta}_{\text{Per}}$ )<sup>[121]</sup>

Eine andere Art der Silicafunktionalisierung ist die Olefinmetathese. Die Reaktion erfolgte in Toluol mit einem monolithischen All-Silicamaterial in Gegenwart des Grubbs-

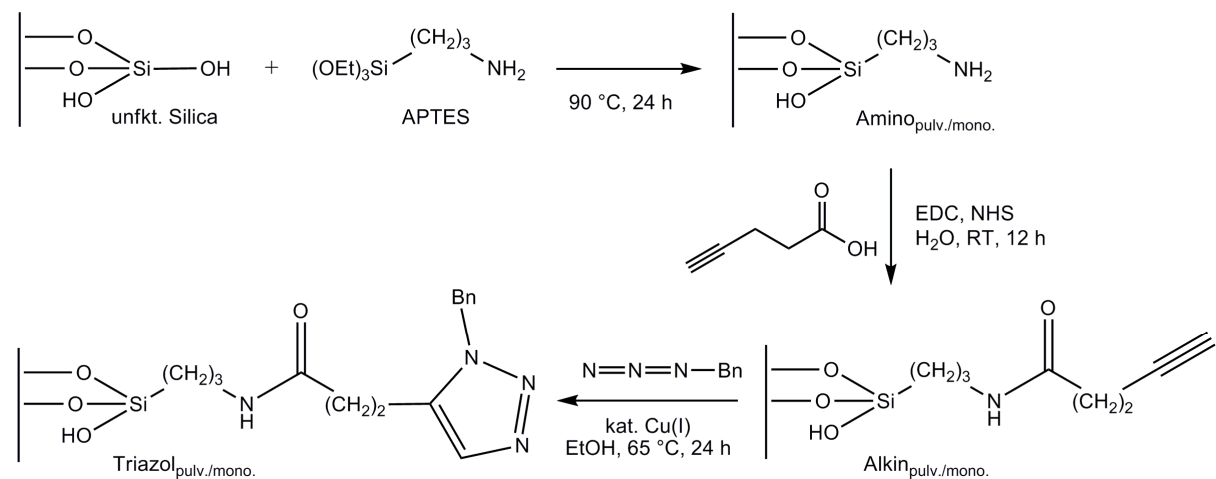
Katalysators der 2. Generation. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 72 h bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , anschließend für 72 h bei  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  geschüttelt. Die Extraktion erfolgte wie oben beschrieben.



**Schema 6.3** Oberflächenfunktionalisierung mittels Olefinmetathese unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der zweiten Generation.

#### 6.2.1.4 Huisgen [2+3] Cycloaddition (Amino, Alkin, Triazol)<sup>[122]</sup>

Eine weitere Art der Funktionalisierung der Silicamaterialien bietet die Huisgen [2+3] Cycloaddition.<sup>[123, 124]</sup> Für die Reaktion wurde ein unfunktionalisiertes monolithisches Silicamaterial postsynthetisch mittels 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) mit Aminogruppen funktionalisiert.<sup>[125]</sup> Da Wasser die Homogenität der Oberflächenfunktionalisierung beeinflusst, muß unter striktem Wasserausschluß gearbeitet werden.<sup>[126]</sup> Ein weiterer Funktionalisierungsschritt führt unter Verwendung von N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid (EDC) und N-Hydroxysuccinimid (NHS) zu einem alkinfunktionalisierten Material. In einer letzten Reaktionsstufe, einer Huisgen [2+3] Cycloaddition, wird Benzylazid mit Hilfe eines Kupferkatalysators in ein triazolfunktionalisiertes Material überführt.



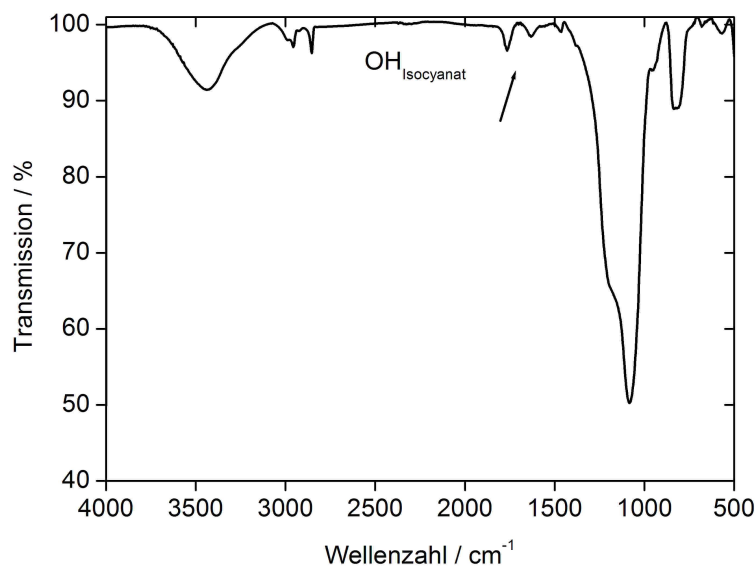
**Schema 6.4** Postsynthetische Funktionalisierung mittels APTES und anschließende Umsetzung zum alkinfunktionalisierten Silicamaterial. Eine Huisgen [2+3] Cycloaddition führt zur Bildung eines triazolfunktionalisierten Materials. Um den Einfluß der Reaktionen auf die physikalische Beschaffenheit der Probe zu untersuchen, wurden die Reaktionen sowohl an monolithischen (mono.) als auch an pulverisierten (pulv.) Probenmaterialien durchgeführt. Bn =  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

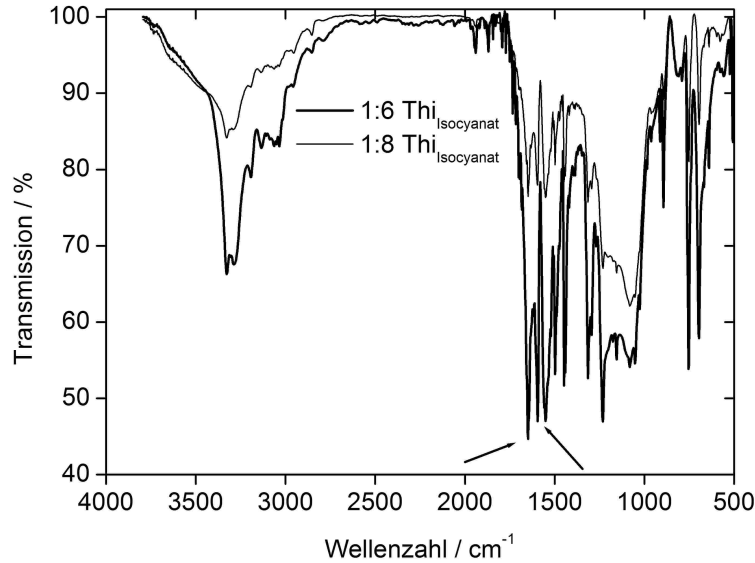
### 6.3 Probencharakterisierung

#### 6.3.1 Thiol-Isocyanat-Kupplung ( $S_N$ -Reaktion)

Die Charakterisierung der thiofunktionalisierten Silicamaterialien (Thi) wurde im vorangegangenen Kapitel 5 bereits ausführlich beschrieben.

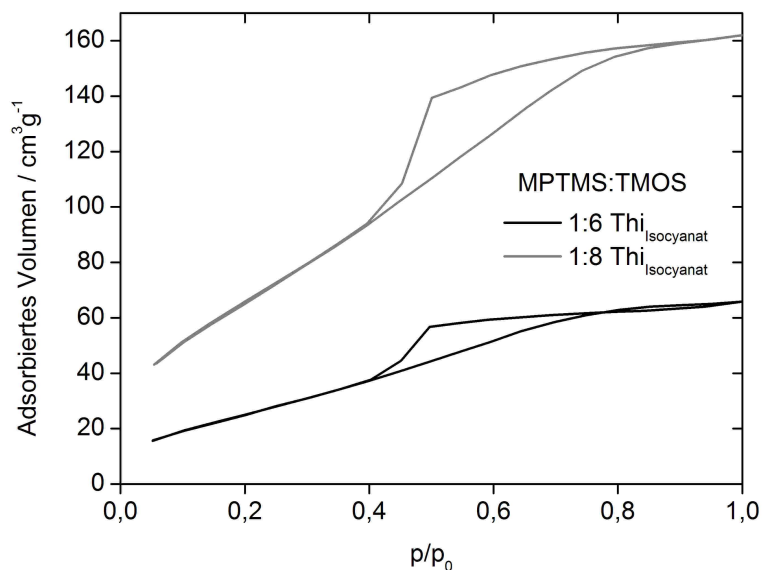
Abbildung 6.1 (oben) zeigt das IR-Spektrum von unfunktionalisiertem Silica nach der Umsetzung mit Phenylisocyanat ( $OH_{\text{Isocyanat}}$ ). Die Absorption um  $3436\text{ cm}^{-1}$  ist in der Silanol O–H-Valenzschwingung begründet. Banden um  $2956$  und  $2854\text{ cm}^{-1}$  können C–H-Valenzschwingungen der organischen Gruppen auf der Silicaoberfläche zugeordnet werden. Peaks bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  sind auf die N–H-Valenzschwingung zurückzuführen. Breite Banden um  $1083$  und  $836\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus Si–O-Valenzschwingungen. Das untere Spektrum in Abbildung 6.1 zeigt das Thi-Silicamaterial nach der erfolgten Umsetzung mit Phenylisocyanat ( $Thi_{\text{Isocyanat}}$ ). Neben den bereits eben erwähnten Banden finden sich Absorptionen in den folgenden spektralen Bereichen: Peaks um  $1601$ ,  $1546$  und  $1499\text{ cm}^{-1}$  beweisen das Vorliegen einer O=C–N-Bindung. Aromatentypische C–H-Schwingungen, welche ebenfalls den erfolgreichen Verlauf der Reaktion bestätigen, finden sich bei  $810$ ,  $753$  und  $691\text{ cm}^{-1}$ . Da in allen Fällen gleiche Probenmassen verwendet wurden, kann eine Abschätzung des Funktionalisierungsgrades vorgenommen werden. Die Proben mit einer molaren Konzentration von 1:6 (MPTMS:TMOS) weisen intensivere Peaks als die 1:8-konzentrierten Proben auf. Daher kann bei den vorliegenden Materialien davon ausgegangen werden, daß die Ausgangskonzentration von MPTMS den Funktionalisierungsgrad in nachfolgenden Reaktionen beeinflusst.





**Abbildung 6.1** IR-Spektren der mit Phenylisocyanat funktionalisierten Silicamaterialien. Oben: Reaktion von Phenylisocyanat mit unfunktionalisierter Silica,  $\text{OH}_{\text{Isocyanat}}$  ( $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1631\text{ cm}^{-1}$ , siehe Pfeil); unten: Reaktion von Phenylisocyanat mit thiofunktionalisierter Silica,  $\text{Thi}_{\text{Isocyanat}}$  ( $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1601$ ,  $1546$  und  $1499\text{ cm}^{-1}$ , siehe Pfeile).

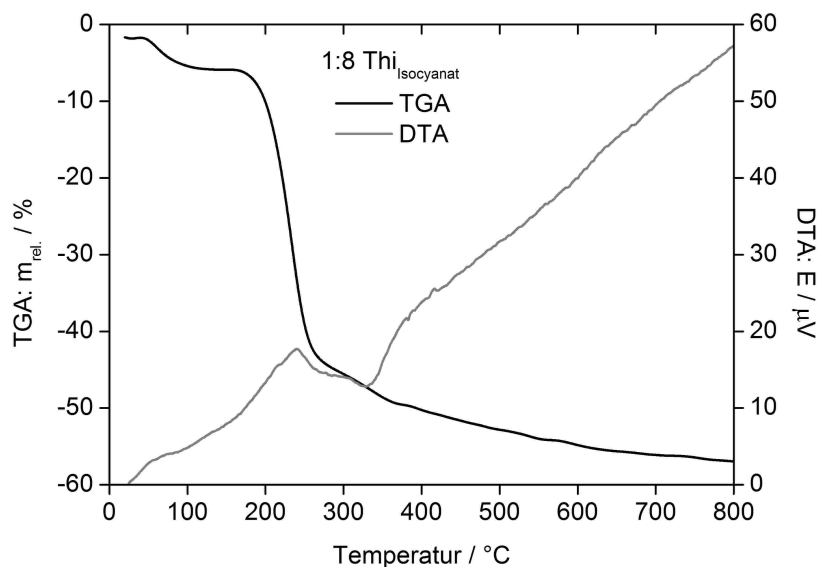
Abbildung 6.2 zeigt die Stickstoffadsorptionsisothermen der thiofunktionalisierten Materialien 1:6 Thi und 1:8 Thi (MPTMS:TMOS = 1:6 und 1:8) nach der erfolgten  $\text{S}_{\text{N}}$ -Reaktion mit Phenylisocyanat ( $\text{Thi}_{\text{Isocyanat}}$ ). Analog zum Ausgangsmaterial nimmt die Menge an adsorbiertem Stickstoff mit höherem Funktionalisierungsgrad ab. Demzufolge nehmen auch die spezifischen Oberflächen und die Porenradien mit zunehmender Konzentration an MPTMS ab. Die Form der Stickstoffadsorptionsisothermen wird im Rahmen der betrachteten Proben nicht vom Funktionalisierungsgrad beeinflusst. Eine Stickstoffadsorption, bzw. -desorption findet zwischen einem Partialdruck von  $0,4 < p/p_0 < 0,8$  statt. Die Daten aus der Porositätsanalyse der einzelnen Materialien sind in Tabelle 6.1, Seite 84, zusammengefasst.



**Abbildung 6.2** Stickstoffadsorptionsisothermen von 1:6 und 1:8 Thi nach der Umsetzung mit Phenylisocyanat.

Daten aus der EA bestätigen ebenfalls eine Abstufung der Funktionalisierung ausgehend vom molaren Verhältnis MPTMS:TMOS im ersten Reaktionsschritt. Mit zunehmender Konzentration an MPTMS steigt nach der  $S_N$ -Reaktion der Gehalt an organischen Gruppen in den Materialien. Die Porositätsanalyse mittels SAXS belegt eine mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad abnehmende Porengröße und bestätigt damit ebenfalls die Daten aus der Stickstoffsorption. Die Daten aus SAXS und der EA sind in Tabelle 6.1, Seite 84 zusammengefaßt.

Abbildung 6.3 zeigt repräsentative TGA/DTA-Kurven des 1:6 Thi-Materials (MPTMS:TMOS = 1:6) nach der Umsetzung mit Phenylisocyanat ( $\text{Thi}_{\text{Isocyanat}}$ ). Der Masseverlust bis 100 °C von 6 % ist auf die Desorption von Wasser zurückzuführen. Nach einem Plateau kann ab ca. 170 °C nur eine einzelne Massenabnahme beobachtet werden. Das TGA-Signal besitzt einen Wendepunkt bei ca. 220 °C. Der Massenverlust der Probe beträgt bei 800 °C ca. 57 %. Dieses Ergebnis bestätigt die zuvor diskutierten Resultate aus der EA.



**Abbildung 6.3** TGA/DTA-Kurven des 1:8 Thi-Materials nach der Umsetzung mit Phenylisocyanat (1:8  $\text{Thi}_{\text{Isocyanat}}$ ). Zur besseren Übersicht wurden alle Meßdaten in Tabelle 6.1, Seite 84 zusammengefaßt.

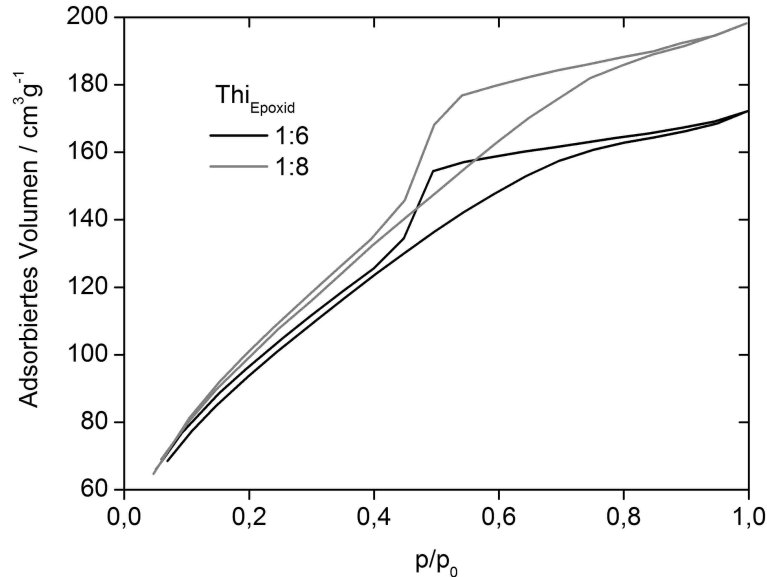
### 6.3.2 Nucleophile Ringöffnung am Epoxid

IR-Spektren der Thi-Silicaproben zeigen nach der Umsetzung mit Styroloxid ( $\text{Thi}_{\text{Epoxid}}$ ) keine vom Ausgangsmaterial unterscheidbaren Absorptionsbanden.

Abbildung 6.4 zeigt die Stickstoffsorptionsisothermen der Silicamaterialien 1:6 und 1:8  $\text{Thi}_{\text{Epoxid}}$ . Eine nennenswerte Stickstoffadsorption findet in beiden Fällen erst bei einem Partialdruck von  $p/p_0 > 0,4$  statt. Die Isothermenform ist ähnlich der Thi-Silicaproben. Demgegenüber verringert sich die spezifische Oberfläche des Materials nach der Reaktion um nahezu die Hälfte (bei 1:6 von 674 auf  $353 \text{ m}^2/\text{g} = 52,4 \%$  und bei 1:8 von 757 auf

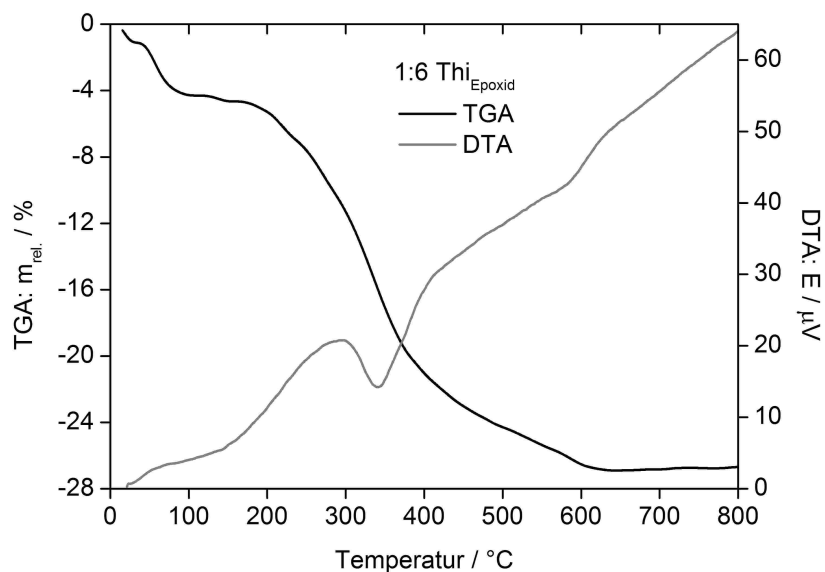


$373 \text{ m}^2/\text{g} = 49,2 \%$ ). Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Änderung der Silicaoberfläche. Die Porenradien zwischen den beiden betrachteten Proben ändern sich nach der  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktion kaum (bei 1:6: von 1,4 auf 1,5 nm und bei 1:8: von 1,5 auf 1,6 nm).



**Abbildung 6.4** Stickstoffsorptionsisothermen der thioetherverbrückten Materialien 1:6 und 1:8  $\text{Thi}_{\text{Epoxid}}$ .

Abbildung 6.5 zeigt TGA/DTA-Kurven der Thi-Silicamaterialien nach der Umsetzung mit Styroloxid ( $\text{Thi}_{\text{Epoxid}}$ ). Der erste Masseverlust beträgt ca. 5 % und erreicht bei Temperaturen  $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Plateau. Die Zersetzung der organischen Einheiten des Materials beginnt ab ca.  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Wendepunkt des TGA-Signals liegt bei  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ein Masseverlust bei Temperaturen  $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$  kann in allen untersuchten Silicaproben beobachtet werden und ist in einer Silanolkondensation begründet. Massenkonstanz ist bei einer Temperatur über  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht.



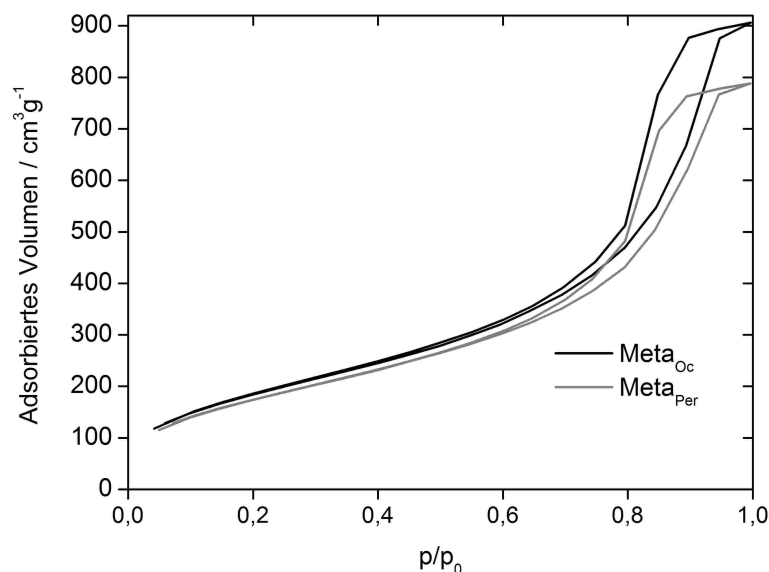
**Abbildung 6.5** TGA/DTA-Kurven des Thi-Materials nach der Umsetzung mit Styroloxid ( $\text{Thi}_{\text{Epoxid}}$ ).

Zur besseren Übersicht sind sämtliche Meßdaten ( $N_2$ -Sorptionsdaten (BET, NLDFT), SAXS, EA, Redoxtitration und TGA) in Tabelle 6.1, Seite 84 zusammengefaßt.

### 6.3.3 Olefinmetathese

Die IR-Spektren der beiden durch Olefinmetathese erhaltenen Silicamaterialien zeigen keine bezüglich zum unfunktionalisierten Ausgangsmaterial zusätzlichen Absorptionsbanden.

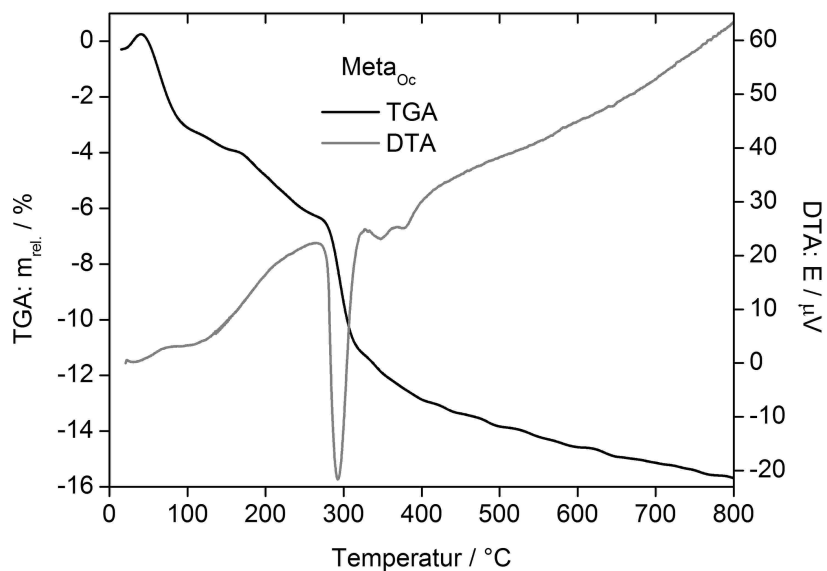
Abbildung 6.6 zeigt die Stickstoffsorptionsisotherme der 1:8 All-Silicaproben nach der Umsetzung mit 1-Octen bzw. 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen entsprechend einer Olefinmetathese. Sowohl die Isothermenform als auch die spezifischen Oberflächen (BET) beider Materialien sind einander ähnlich ( $Meta_{Oc}$ :  $692 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $Meta_{Per}$ :  $648 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Porenradien liegen für beide Proben um ca. 4 nm ( $Meta_{Oc}$ : 4,1 nm,  $Meta_{Per}$ : 3,8 nm). Da die Anteile an organischen Gruppen laut der EA in beiden Materialien nahezu identisch sind, sollte der Einfluß der organischen Einheiten auf die Funktionalisierung der beiden untersuchten Materialien vernachlässigbar sein. Die Iodzahl zeigt mit 26,7 für  $Meta_{Oc}$  bzw. 28,4 g/100 g für  $Meta_{Per}$  eine deutliche Verringerung, verglichen zum allylfunktionalisierten Ausgangsmaterial (41,6 g/100 g). Das Material weist zu Beginn der Reaktion terminale Doppelbindungen auf. Da sich diese nach der Reaktion in der Mitte des organischen Gerüsts befinden (Schema 6.3) wird darauf hingewiesen, daß die Meßergebnisse durch eine unterschiedliche Zugänglichkeit der Doppelbindungen (mittig oder terminal) beeinflusst werden können. Die Lage der Doppelbindung kann durch die Titration nicht voneinander unterschieden werden.



**Abbildung 6.6** Stickstoffsorptionsisothermen der 1:8 All-Materialien nach der Umsetzung mit 1-Octen bzw. 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen.

Beide Proben zeigen in der EA einen Kohlenstoffgehalt um 7 – 8 % und unterscheiden sich damit nur unwesentlich vom Ausgangsmaterial 1:8 All (C = 8,05 %). Diese Methode gibt somit keinen Hinweis auf eine Zunahme an organischen Einheiten in den beiden Materialien. Verglichen mit den anderen postsynthetischen Funktionalisierungsverfahren der Thi<sub>X</sub>-Materialien (Thi<sub>Isocyanat</sub>, C = 44,1 %, Thi<sub>Epoxid</sub>, C = 14,1 %) ist der Anteil an organischen Gruppen relativ gering. Bei Meta<sub>Per</sub> sei darauf hingewiesen, daß die Meßergebnisse, bedingt durch den Fluorgehalt der Probe, mit Fehlern behaftet sein können.

Abbildung 6.7 zeigt die TGA/DTA-Kurven des All-Materials nach der Olefinmetathese. Die TGA-Kurve kann in drei Hauptabschnitte eingeteilt werden. Zwischen 20 – 100 °C ist ein Massenverlust um 3 % zu beobachten, welcher der Desorption von Wasser zugeordnet werden kann. Zwischen 100 – 220 °C folgt ein weiterer Gewichtsverlust (3 %). Ein starker Masseverlust, welcher auf die Zersetzung der organischen Gruppen zurückzuführen ist, beginnt bei ca. 220 °C. Der Wendepunkt des TGA-Signals liegt bei 293 °C. Bei höheren Temperaturen nähert sich die TGA-Kurve asymptotisch einem maximalen Gewichtsverlust von 16 %. Massenkonstanz ist ab ca. 800 °C erreicht. Zur besseren Übersicht sind alle Meßdaten (N<sub>2</sub>-Sorptionsdaten (BET, NLDFT), SAXS, EA, Titration und TGA) in Tabelle 6.1, Seite 84 zusammengefaßt.



**Abbildung 6.7** TGA/DTA-Kurven des Materials Meta<sub>Oc</sub>, welches aus der Umsetzung einer 1:8 All-Probe mit 1-Octen erhalten wurde.

### 6.3.4 Husigen [2+3] Cycloaddition<sup>[124]</sup>

Zur Funktionalisierung der Silicamaterialien entsprechend einer Huisgen [2+3] Cycloaddition wurde das unfunktionalisierte Silicamaterial zunächst mittels APTES mit Aminogruppen funktionalisiert (Amino). Dieses Material wird in einem zweiten

Reaktionsschritt mit 4-Pentinsäure zum ungesättigt funktionalisierten Material umgesetzt (Alkin). Im dritten Reaktionsschritt erfolgt die kupferkatalysierte Umsetzung mit einem Azid entsprechend einer Huisgen [2+3] Cycloaddition (Triazol). Um den Einfluß der Probenbeschaffenheit auf die Eigenschaften des resultierenden Materials zu untersuchen, wurden alle Reaktionsschritte sowohl mit monolithischen als auch mit pulverisierten Proben durchgeführt.

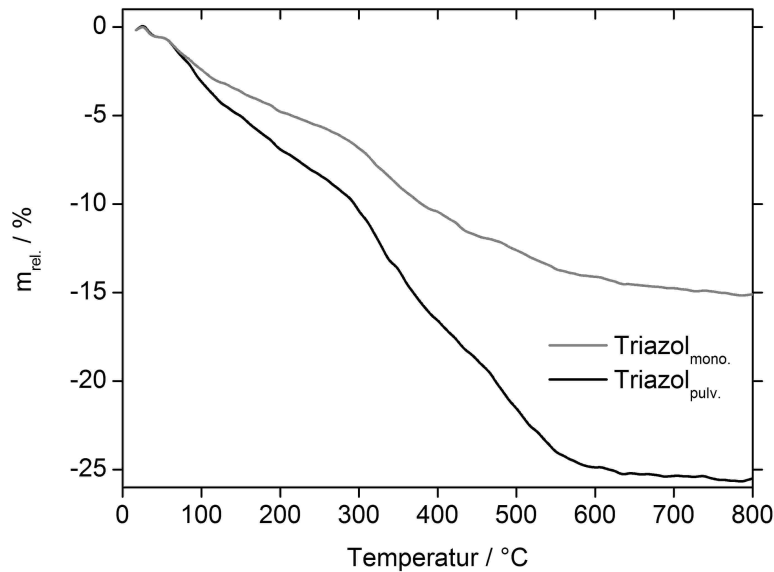
Die IR-Spektren der einzelnen Reaktionsstufen für die Huisgen [2+3] Cycloaddition zeigen keine Differenzen zwischen den untersuchten Silicaproben.

Ergebnisse aus der Stickstoffsorption zeigen starke Unterschiede der spezifischen Oberfläche und der Porenradien in Abhängigkeit von der physikalischen Beschaffenheit der Probe (pulverisiert oder monolithisch). Alle drei Probentypen Amino, Alkin und Triazol weisen im pulverisierten Zustand spezifische Oberflächen um ca. 185 m<sup>2</sup>/g auf. Die spezifischen Oberflächen der monolithischen Materialien sind demgegenüber ca. 20 % vergrößert. Ein ähnlicher Zusammenhang kann bei den Porenradien (NLDFT) beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet Triazol<sub>mono</sub>, dessen Porenradius mit 16,3 nm deutlich von denen der anderen Materialien abweicht.

Eine Abhängigkeit der physikalischen Beschaffenheit der Probe auf den Funktionalisierungsgrad wird ebenfalls durch EA- und redoxitrimetrische Messungen bestätigt (siehe Diskussion unten).

Auch die EA bestätigt eine starke Abhängigkeit der Probenbeschaffenheit vom Anteil der organischen Gruppen im finalen Material. Bei allen pulverisierten Silicamaterialien ist eine Verdopplung an organischen Gruppen gegenüber den monolithischen Systemen feststellbar.

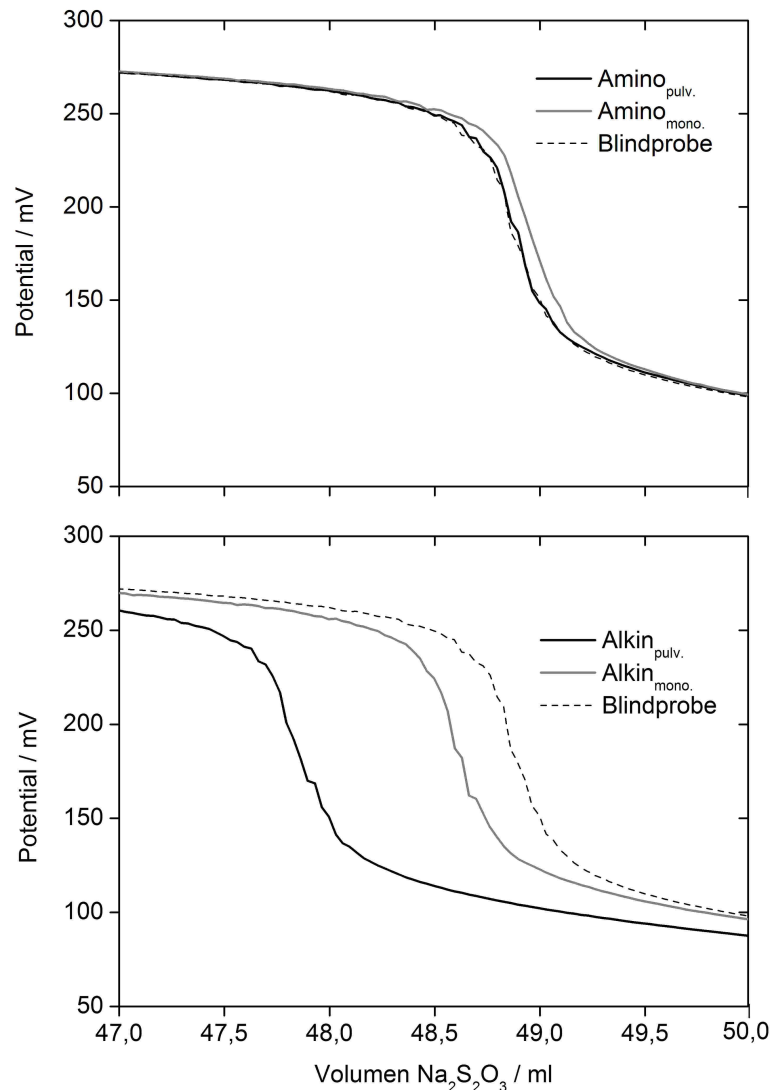
Der gleiche Trend zeigt sich in den TGA-Messungen (Abbildung 6.8). In der letzten Funktionalisierungsstufe beträgt der maximale Masseverlust für das monolithische Material (Triazol<sub>mono</sub>) 15 % – gegenüber 25 % bei der pulverisierten Probe (Triazol<sub>pulv.</sub>). Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die ersten beiden Reaktionsstufen beobachtet.



**Abbildung 6.8** TGA/DTA-Kurven des monolithischen und des pulverisierten Silicamaterials nach erfolgter Huisgen [2+3] Cycloaddition (Triazol<sub>mono./pulv.</sub>).

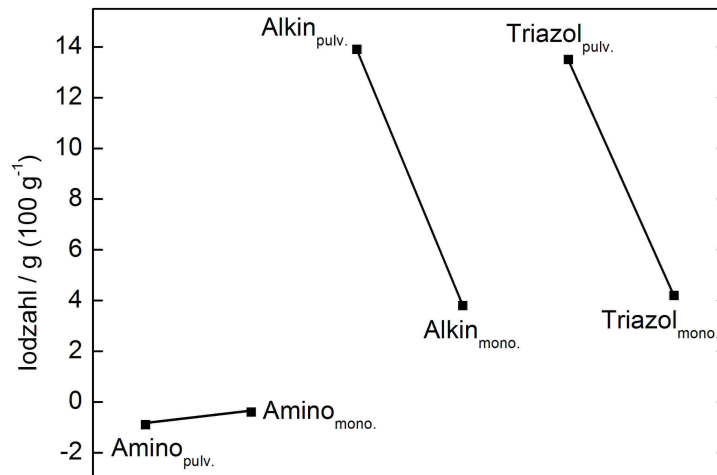
In Abbildung 6.9 sind die Titrationskurven der über den Reaktionsweg der Huisgen [2+3] Cycloaddition erhaltenen Materialien in Abhängigkeit von deren physikalischen Beschaffenheit dargestellt. Diese zeigen für die Amino-Proben, (Amino<sub>pulv.</sub> bzw. Amino<sub>mono.</sub>), Abbildung 5.9, keine nennenswerten Unterschiede zueinander. Der Verbrauch an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung am Äquivalenzpunkt zwischen den drei gemessenen Proben variiert um lediglich 70 µl und liegt im Bereich des Meßfehlers. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da im Amino-Material keine ungesättigten Gruppen enthalten sind. Demgegenüber zeigen die Alkin-Materialien (Alkin<sub>pulv.</sub> bzw. Alkin<sub>mono.</sub>), Abbildung 6.9 (unten) klare Verschiebungen der Kurven. So beträgt der Volumenunterschied an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung bezogen auf die Blindprobe beim monolithischen Material 299 µl und beim pulverisierten Materials 1097 µl. Dies beweist auf der einen Seite das Vorhandensein von ungesättigten Gruppen, andererseits zeigt sich eine klare Diffusionsabhängigkeit der Reaktanden, welche damit einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des jeweiligen Endproduktes haben. Des Weiteren kann ein klarer Unterschied in der Konzentration der Doppelbindungseinheiten gesehen werden. Das monolithische Material weist weniger als die Hälfte der verfügbaren Doppelbindungen gegenüber dem pulverisierten Material auf. Das bedeutet, daß die Reaktion des monolithischen Materials von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden abhängig ist. Um ähnliche Funktionalisierungsgrade zu erreichen, ist bei monolithischen Materialien eine längere Diffusionszeit notwendig, als das bei pulverisierten Proben der Fall ist. Außerdem ist zu beachten, daß Teile des monolithischen Systems möglicherweise nicht für eine

Oberflächenfunktionalisierung zugänglich sind. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 6.1, Seite 84 zusammengefaßt.



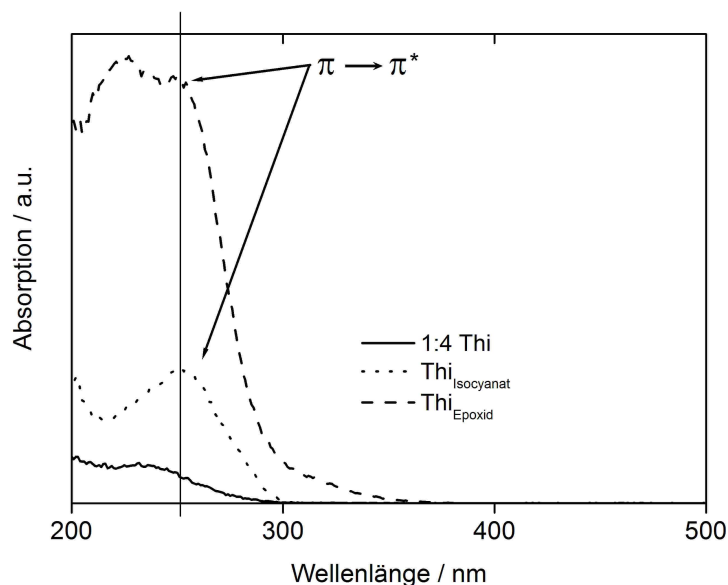
**Abbildung 6.9** Titrationskurven der Amino- und Alkin-Silicamaterialien in Abhängigkeit von deren physikalischen Beschaffenheit (pulverisiert oder monolithisch).

In Abbildung 6.10 ist die Iodzahl in Abhängigkeit von der physikalischen Beschaffenheit der Proben aus dem Reaktionsweg der Huisgen [2+3] Cycloaddition illustriert. Die Iodzahl zeigt eine starke Diffusionsabhängigkeit für den Funktionalisierungsgrad der einzelnen Reaktionsschritte. Die Amino-Materialien zeigen wie erwartet keine Abhängigkeit, da sich keine ungesättigten Gruppen im Silicanetzwerk befinden. Aus diesen Messungen wird deutlich, daß die Diffusion eine wichtige Rolle für die resultierende Gesamtzahl an funktionellen Gruppen im Endprodukt spielt.



**Abbildung 6.10** Iodzahl der Silicaproben aus der Reaktionssequenz für die Huisgen [2+3] Cycloaddition in Abhängigkeit von der physikalischen Beschaffenheit der einzelnen Materialien (pulverisierte und monolithische Proben). Zur Konstitution der funktionellen Gruppen der Silicamaterialien siehe Schema 6.4.

Abbildung 6.11 zeigt die Festkörper-UV/VIS-Spektren der unterschiedlich funktionalisierten Silicamaterialien. Die Spektren von Vi-, All- und Thi-Materialien zeigen keine Absorptionsbanden in der Region um 250 nm (Absorptionsbereich für isolierte aromatische Systeme). Ein geringfügiger Anstieg der Absorption ist in einer Meßunsicherheit, nahe der Detektionsgrenze von 200 nm, begründet. Da Thi<sub>Epoxid</sub> und Thi<sub>Isocyanat</sub> einem aromatischen Substituenten tragen, zeigen diese eine klare Absorption bei 250 nm (Anstieg zwischen 250 und 200 nm). Die Messungen belegen, daß die Funktionalisierung bei den untersuchten Materialien erfolgreich verlaufen ist.



**Abbildung 6.11** Festkörper-UV/VIS-Spektren beweisen eine aromatisch substituierte Ringstruktur durch eine Absorption im Bereich um 250 nm. Zur besseren Übersicht wurden Vi- und All-Silicaproben nicht in die Übersicht aufgenommen, da sie sich im Wesentlichen nicht vom Spektrum des 1:4 Thi-Materials unterscheiden.

In Tabelle 6.1 sind alle Meßergebnisse der in diesem Kapitel beschriebenen Proben zusammengefaßt.

**Tabelle 6.1** Zusammenfassung aller Meßergebnisse aus der Stickstoffsorption (BET und NLDFT), SAXS, EA, Redox titrationen und TGA. Zum besseren Vergleich wurden die Meßdaten des unfunktionalisierten Silicamaterials (Tabelle 3.1, Seite 17) und den Thi-Proben (1:6 und 1:8 Thi, Tabelle 5.4, Seite 64) mit aufgenommen. Eine TGA von Meta<sub>Per</sub> konnte wegen des Fluoranteils der Probe nicht angefertigt werden. Die Berechnung der Iodzahl erfolgte nur, wenn diese zur Probencharakterisierung beiträgt.

Probe	BET	NLDFT	SAXS	EA				Iodzahl [g/100 g]	TGA $\Delta m_{\max}$ [wt%]
	spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	r <sub>Pore</sub> [nm]	r <sub>Pore</sub> [nm]	C	H	S	N		
unfkt. Silica	919	3,1	3,6	---	---	---	---	0	-9,8
OH <sub>Isocyanat</sub>	891	3,2	2,8	8,49	1,58	---	---	n.b.	-20,1
1:6 Thi	674	1,3	1,6	10,70	2,00	5,70	---	54,6	-24,3
1:8 Thi	757	1,3	1,7	9,94	1,65	4,18	---	39,8	-24,1
1:6 Thi <sub>Isocyanat</sub>	181	2,4	1,3	44,07	3,99	2,86	6,83	n.b.	-57,0
1:8 Thi <sub>Isocyanat</sub>	215	2,5	1,5	36,95	3,64	2,71	5,47	n.b.	-48,9
1:6 Thi <sub>Epoxid</sub>	353	1,4	1,6	14,09	2,22	3,60	---	n.b.	-26,7
1:8 Thi <sub>Epoxid</sub>	373	1,4	2,1	12,28	1,94	3,11	---	n.b.	-23,0
1:8 All	675	3,4	4,9	8,05	1,86	---	---	41,6	-14,9
Meta <sub>Oc</sub>	692	3,0	4,4	8,39	1,64	---	---	26,7	-15,7
Meta <sub>Per</sub>	648	3,4	4,0	6,80	1,67	---	---	28,4	n.b.
Amino <sub>pulv.</sub>	189	8,0	11,0	7,29	2,32	---	2,62	-0,9	-23,8
Amino <sub>mono.</sub>	214	9,0	9,8	3,58	1,20	---	1,26	-0,4	-13,1
Alkin <sub>pulv.</sub>	186	8,3	10,4	11,28	2,32	---	3,23	13,9	-24,8
Alkin <sub>mono.</sub>	262	13,7	12,0	5,70	1,22	---	1,62	3,8	-14,1
Triazol <sub>pulv.</sub>	182	9,3	9,4	11,38	2,39	---	3,25	13,5	-25,5
Triazol <sub>mono.</sub>	221	13,7	17,6	6,25	1,29	---	1,77	4,2	-15,1
n.b.	nicht bestimmt								

In Abbildung 6.12 sind die DSC-Kurven des Triazol<sub>mono.</sub>-funktionalisierten Ionogels mit der IL [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] sowie der reinen IL gezeigt. Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, unterscheiden sich die Thermogramme deutlich voneinander, was auf Wechselwirkungen zwischen der IL mit der funktionalisierten Silicaoberfläche zurückzuführen ist. Die Gegenüberstellung der Thermogramme verdeutlicht, daß es, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, weiterer Untersuchungen bedarf um genauere Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Silica-Ionogelsystemen ableiten zu können.



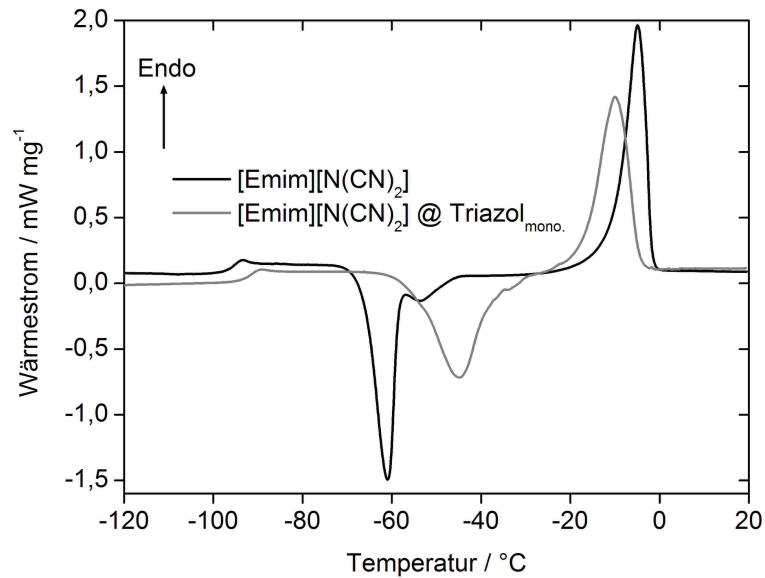


Abbildung 6.12 DSC-Kurve von [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] bei 10 K/min als reine IL und eingeschlossen in Triazol<sub>mono</sub>.

#### 6.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel zeigt die Vielseitigkeit der postsynthetischen Oberflächenfunktionalisierung bei mesoporösen Silicamaterialien. Ungesättigte Gruppen, Thiol- und Aminogruppen und selbst unfunktionalisierte Silicamaterialien bieten eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten der weitergehenden Oberflächenfunktionalisierung. Obwohl sowohl monolithische als auch pulverisierte Proben funktionalisiert werden können, wird deutlich, daß Grafting bei pulverisierten Proben (und vergleichbaren Reaktionsbedingungen) sehr viel effektiver abläuft als bei monolithischen Materialien. DSC-Untersuchungen an diesen postsynthetisch funktionalisierten Silica-Ionogelen belegen ebenfalls Verschiebungen der Phasenübergangstemperaturen. Es sind weitere Daten zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen der festen und mobilen Phase nötig, um umfangreichere Aussagen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen machen zu können.

## 7 Zusammenfassung und Perspektive

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Analyse von monolithischem Silica sowie deren Hybridmaterialien aus ionischen Flüssigkeiten. Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß die ionischen Flüssigkeiten in diesen mesoporösen Silicamaterialien quasi-flüssige Eigenschaften aufweisen. Die untersuchten ILs zeigen die, nach bestem Wissen, gegenwärtig höchsten Mobilitäten vergleichbarer Hybridmaterialsysteme. Diese Silica-Ionogele sind daher für Anwendungen von großem Interesse, bei denen eine hohe Leitfähigkeit benötigt wird (z.B. bei der Herstellung von Solarzellen). Da die vorgestellten Ionogele zu ca. 85 % aus der jeweiligen IL und nur zu 15 % aus anorganischem  $\text{SiO}_2$  bestehen, sind diese Materialien deutlich leichter als rein anorganische Materialien, was sie für mobile Anwendungen interessant macht. Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist deren einfach durchzuführende Synthese, welche keiner komplizierten Syntheseverfahren, z.B. Schlenktechniken, bedarf. Die Materialeigenschaften können in vielfältiger Weise beeinflußt werden. Allein die Wahl verschiedener ILs für eines der hier vorgestellten monolithischen Systeme kann die Eigenschaften des resultierenden Ionogels in der gewünschten Weise verändern.

Über eine Funktionalisierung der Silicaoberfläche wurden die Möglichkeiten zur Änderung der Eigenschaften von silicabasierten Ionogelen erweitert. Durch den Zusatz verschiedener Silane wurde die Silicaoberfläche während der Sol-Gel-Reaktion (in-situ) chemisch funktionalisiert. Mittels TA wurde das Verhalten von ILs in den erhaltenen mesoporösen, organisch funktionalisierten Silica-Ionogelen untersucht. Die erhaltenen Daten belegen, daß neben der Wahl der IL und der Porengröße auch die Oberflächenfunktionalität wichtige Parameter für die thermischen Eigenschaften des Hybridmaterials darstellen. Auf diese Weise können durch die Wahl geeigneter funktionalisierter Silicaoberflächen und entsprechender ILs Phasenübergänge induziert oder unterdrückt werden. Änderungen der Konzentration an funktionellen Gruppen auf der Silicaoberfläche und die chemischen Eigenschaften des oberflächenfunktionalisierten Silans stellen des Weiteren bedeutende Parameter zur Änderung der finalen Materialeigenschaften dar. Die vorliegende Arbeit bereitet damit eine Grundlage zur Entwicklung von IL/Festkörpersystemen, welche je nach ihren gewünschten Eigenschaften gezielt synthetisiert werden können. Da zur Zeit nicht alle auftretenden Wechselwirkungen zwischen IL und der festen Phase erklärt werden können, sind weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet nötig.

Neben der in-situ Funktionalisierung der Silicamaterialien bietet sich die Möglichkeit, das Silicamaterial durch Postgrafting-Verfahren mit funktionellen Gruppen auszustatten. Radikalische Reaktionen bieten vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten, welche an ungesättigten bzw. thiofunktionalisierten Silicamonolithen untersucht wurden. Die Richtungsabhängigkeit dieser Thiol-En-Reaktion wurde durch Umsetzung eines ungesättigten Silicamaterials (Vi / All) mit einem Thiol, bzw. durch den umgekehrten Reaktionsweg, der Umsetzung eines thiofunktionalisierten Silicamaterials (Thi) mit einem entsprechenden Olefin, untersucht. Obwohl die funktionellen Gruppen der synthetisierten Materialien die gleiche Konstitution aufweisen, zeigen die erhaltenen Materialien deutlich verschiedene Eigenschaften. Diese Experimente zeigen, daß sich die Eigenschaften monolithischer, mesoporöser Silicamaterialien auch durch die Reaktionsreihenfolge postsynthetischer Funktionalisierungsverfahren beeinflussen lassen.

Neben der Photoadditionsreaktion gibt es eine Reihe weiterer Möglichkeiten für postsynthetische Oberflächenfunktionalisierungen. Zur Demonstration der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten wurden im letzten Teil der Arbeit nucleophile Substitutionsreaktionen, eine Olefinmetathese und eine Huisgen [2+3]-Cycloaddition durchgeführt. Mit geringem apparativem Aufwand konnten so eine Vielzahl von chemisch funktionalisierten, mesoporöse Silicamaterialien synthetisiert werden. Obwohl sowohl pulverisierte als auch monolithische Proben funktionalisiert werden können, ist zu beachten, daß ein Pfropfen von funktionellen Gruppen (Grafting) an pulverisierten Proben (und vergleichbaren Reaktionsbedingungen) sehr viel effektiver abläuft, als bei monolithischen Materialien. Die Reaktionen zeigen je nach Art und Richtung der Reaktionsführung deutliche Unterschiede in der Porosität der erhaltenen Materialien.

Aufgrund der vielen Parameter, welche Wechselwirkungen in Silica-Ionogelen hervorrufen und damit die Eigenschaften dieser Hybridmaterialien beeinflussen können, sind weitere Daten zur Charakterisierung dieser Systeme notwendig.

Im Folgenden sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie das behandelte Thema weiter fortgeführt werden kann. Eine große Herausforderung für monolithische Silicamaterialien ist in vielen Anwendungen deren mechanische Stabilität. Für die Weiterentwicklung von mesoporösen Silica-Hybridmaterialien sind weitere Untersuchungen nötig, um mechanisch stabilere Materialien zu entwickeln,<sup>[127]</sup> was z.B. durch das Einführen mechanisch flexibler Gruppen erreicht werden kann.

In einer Publikation von Gweea et al. zeigen Untersuchungen an filmartigen Blockcopolymer/IL-Hybridmaterialien, daß die Morphologie der festen Phase einen Einfluß auf die Ionenleitfähigkeit hat.<sup>[128]</sup> In weiterführenden Arbeiten ist zu untersuchen, ob dies auch für monolithische Silicamaterialien zutrifft. Hierfür bieten sich Leitfähigkeitsuntersuchungen von Hybridmaterialien aus SBA-15- oder MCM-41-Silica mit geordneten Porenstrukturen und verschiedenen ILs an.

In der Separationstechnik sind monolithische Chromatographiesäulen aus Silicamaterialien bereits kommerziell erhältlich (Chromolith®). Durch Oberflächenfunktionalisierung der monolithischen Silicaporen mit chiralen funktionellen Gruppen könnten z.B. Materialien für Enantiomerentrennungen hergestellt werden.

Durch polymerdispersierte Flüssigkristalle (polymer dispersed liquid crystals, PDLCs) könnten glasartige Materialien geschaltet werden, was zum Beispiel beim Fensterbau genutzt wird. Eine andere Möglichkeit für schaltbare glasartige Materialien ist durch eine in-situ oder postsynthetische Kondensation chemisch schaltbarer Verbindungen in monolithische Silicamaterialien denkbar. So könnten in Silicamonolithen eingebundene Spiroverbindungen durch Exposition elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlänge zu Farbänderungen des Silicamaterials führen. Durch Bestrahlung des Materials mit UV-Licht würde dieses farblos, durch bestrahlen mit langwelligen Licht oder durch Erwärmen würde es wieder farblos werden. Ebenso könnten andere chemische Schaltvorgänge in diesen Hybridmaterialien integriert werden. So könnten redoxaktive funktionelle Gruppen, wie Häm- oder Ferrocensysteme, durch Anlegen eines elektrischen Stroms zu Eigenschaftsänderungen im Material führen. Durch Anlegen einer Spannung umgekehrter Polung wäre ein „zurückschalten“ des Materials möglich.

Ebenso eignen sich monolithische, mesoporöse Silicamaterialien als Matrize für die Synthese weiterer mesoporöser Materialien. In ersten Versuchen wurde dafür die IL [Emim][FeCl<sub>4</sub>] in die vorgestellten Silicamaterialien eingebracht. Einer anschließenden thermischen Behandlung unterzogen, führte nach Auflösen des Silicagerüsts zu mesoporösen Eisencarbidmaterialien. Auf die gleiche Weise wurden, ebenfalls im Verlauf der vorliegenden Arbeit, kohleartige Materialien hergestellt. Durch Einbringen einer Glucoselösung in die Silicaporen und einer anschließenden hydrothermalen Carbonisierung konnte, nach Entfernung des Silicagerüsts, ein mesoporöses Kohlenstoffmaterial erhalten werden. Es bedarf einer weitergehenden Charakterisierung, um die Anwendungspotentiale dieser mesoporösen Materialien besser einschätzen zu können.

# A Anhang

## A.1 Experimenteller Teil

### A.1.1 Eingesetzte Chemikalien

Eine Reinigung bzw. Trocknung der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel erfolgte, soweit erforderlich, nach den in der Literatur beschriebenen Standardmethoden.<sup>[129, 130]</sup> Bei feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden die verwendeten Glasgeräte im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reinheit der ILs wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft, eine Bestimmung des Wassergehalts erfolgte mittels coulometrischer Karl-Fischer-Titration.

**Tabelle A.1** Übersicht der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Lieferant	Reinheit
Aceton	chemsolute	> 99,5 %
Acetonitril	Sigma-Aldrich	> 99,9 %
Allyltriethoxysilan (ATES)	ABCR	97 %
3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan	Sigma-Aldrich	≥ 98,0 %
(3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES)	Sigma-Aldrich	≥ 97 %
Ammoniaklösung 28 - 30 %	Merck	Ph. Eur.
Antimon(III)-chlorid	Merck	99 %
Ascorbinsäure	Sigma-Aldrich	≥ 99,0 %
Benzol	Merck	≥ 99,7 %
Benzylazid	ABCR	98 %
Brom	Merck	≥ 99,5 %
Butan-1-thiol	Sigma-Aldrich	> 99,5 %
Chloroform-d	Chemotrade	99,8 %
(3-Chlorpropyl)triethoxysilan	ABCR	97 %
Cyclohexanthiol	ABCR	97 %
Diethylether	Sigma-Aldrich	> 99,5 %
N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid	Sigma-Aldrich	≥ 97 %
Essigsäure	Carl Roth	Ph. Eur.
Essigsäureethylester	Carl Roth	≥ 99,5 %
Ethanol	Merck	≥ 99,9 %
1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid	IoLiTec	> 98 %
1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat	IoLiTec	> 99 %
1-Ethyl-3-methylimidazolium thiosulfat	IoLiTec	> 98 %
1-Ethyl-3-methylimidazolium triflat	IoLiTec	> 99 %
Europium(III)-chlorid Hexahydrat	Sigma-Aldrich	99,99 %
3-Fluorpyridin	ABCR	98 %
Flußsäure 40 %	Merck	Ph. Eur.
D(+)-Glucose	Merck	Ph. Eur.
Grubbs II Katalysator	Sigma-Aldrich	keine Angabe
Harnstoff	Carl Roth	> 99,5 %

Hexan-1-thiol	Sigma-Aldrich	95 %
1-Hexen	ABCR	98 %
N-Hydroxysuccinimid	ABCR	98 %
Imidazol	Janssen	99 %
Iodmethan	Merck	≥ 99 %
Isopropanol	Merck	≥ 99,8 %
Kaliumbromid	Merck	≥ 99,5 %
Kaliumchlorid	Merck	> 99,5 %
Kuperfer(II)-sulfat Pentahydrat	Merck	Ph. Eur.
Lithiumtriflat	Sigma-Aldrich	99,99 %
Magnesiumacetat Tetrahydrat	Carl Roth	≥ 99,5 %
Magnesiumsulfat	Sigma-Aldrich	99 %
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS)	ABCR	95 %
Methanol	Merck	≥ 99,9 %
N-Methyl-dodecylimidazoliumbromid	Carl Roth	> 98 %
Methylencyclohexan	Sigma-Aldrich	98 %
N-Methylimidazol	Merck	≥ 99 %
Natriumhydroxid	Merck	Ph. Eur.
Natriumiodid	AppliChem	≥ 99,5 %
1,9-Nonanthiol	Sigma-Aldrich	95 %
Octan-1-thiol	ABCR	98 %
1-Octen	ABCR	98 %
Pentan	Merck	≥ 99 %
4-Pentinsäure	Sigma-Aldrich	95 %
1H,1H,2H,2H-Perfluorocanthiol	Fluorochem	> 97 %
1H,1H,2H-Perfluor-1-octen	ABCR	99 %
N-Phenylaminomethyltriethoxysilan	ABCR	> 95 %
Phenylisocyanat	Merck	≥ 98 %
Phosphorpentoxid	Merck	≥ 97 %
2-Picolin	Alfa Aesar	98 %
Pyridin	Merck	> 99,5 %
2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	ABCR	95 %
Pyridin-4-thiol	TCI Europe	> 97 %
Salzsäure 37 %	Merck	Ph. Eur.
Styroxid	ABCR	≥ 98 %
Terbium(III)-chlorid Hexahydrat	Sigma-Aldrich	99,99 %
Tetraethylorthosilicat	ABCR	99 %
Tetrahydrofuran	BDH prolabo	> 99,5 %
Tetramethylorthosilicat (TMOS)	Acros Organics	99 %
2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)	Merck	≥ 98 %
Tetrapropylorthosilicat	ABCR	97 %
Thiophenol	ABCR	99 %
Toluol	Merck	> 99,9 %
N-(3-Triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazol	ABCR	97 %
Vinyltriethoxysilan (VTES)	ABCR	98 %

## A.1.2 Analytische Methoden

Soweit nicht anders angegeben erfolgten alle analytischen Messungen an der Universität Potsdam in der Arbeitsgruppe für Supramolekulare Chemie, Prof. Dr. A. Taubert.

### A.1.2.1 Spektroskopische Methoden

**Festkörper-UV/VIS-Spektroskopie** Die Aufnahmen der Festkörper-UV/VIS-Spektren wurden von K. Brennenstuhl von der Arbeitsgruppe für Physikalische Chemie, Prof. Dr. H.-G. Löhmansröben, an einem *Perkin Elmer Lambda 750* vorgenommen. Für die Messung wurden die Proben mit einem 100-fachen Massenüberschuß mit wasserfreien  $\text{MgSO}_4$  verrieben. Für die Absorptionsmessung diente  $\text{MgSO}_4$  als Referenzverbindung. Die Integration der Strahlung erfolgte über eine mit *Spectralon* beschichteten Ulbrichtkugel ( $\text{Ø} = 60 \text{ mm}$ ). Zur Datenauswertung diente die geräteinterne Software unter Verwendung der Kubelka-Munk-Theorie.<sup>[131]</sup>

**Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR)** IR-Spektroskopie erfolgte bei der Arbeitsgruppe für Anorganische Chemie, Prof. Dr. H.-J. Holdt an einem FTIR-Spektrometer *Nexus 470* der Firma *Thermo-Nicolet*. Die Proben wurden zur Aufnahme der Spektren mit einem 150-fachen Massenüberschuß an Kaliumbromid homogenisiert und zu einer Tablette gepreßt. Die Vermessung flüssiger Proben erfolgte am gleichen Spektrometer im ATR-Modus. Die Spektren wurden in einem spektralen Bereich von  $500$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

**Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR)**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente an flüssigen Proben wurden am Arbeitskreis für Analytische Chemie, Prof. Dr. E. Kleinpeter, an einem *Bruker Avance 300*, bzw. *Avance 500* Spektrometer bei  $300$  bzw.  $500 \text{ MHz}$  durchgeführt. Als Lösungsmittel diente  $\text{CDCl}_3$ . Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm in Referenz zu Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard angegeben. Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett).

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Experimente erfolgten am Institut Charles Gerhardt Montpellier, in Zusammenarbeit mit Dr. P. Hesemann und Dr. P. Gaveau an einem *Varian VNMRS 400 MHz* Spektrometer. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an einem Doppelresonanz-Probenkopf mit Zirkoniumoxidrotoren ( $\text{Ø} = 3,2 \text{ mm}$ ). Um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde die Kreuzpolarisationstechnik (cross-polarization, CP) und Rotation im magischen Winkel (magic angle spinning, MAS) angewendet. Die CP-Kontaktzeiten betragen  $5 \text{ ms}$  bei einer Wiederholzeit von  $5 \text{ s}$ . Um eine

quantitative Information über den Silanol-Kondensationsgrad zu erhalten, wurden die Proben bei Einpuls-Experimenten (one pulse, OP) bei einer Impulslänge von  $\pi/6$  angeregt, gefolgt von einer Abklingzeit von 30 s.  $^1\text{H}$ -Spektren wurden bei verschiedenen Rotationsfrequenzen und einer Abklingzeit von 5 s aufgenommen. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Programme *MestRe-C 2.3* (*Mestrelab Research*) und *TopSpin* (*Bruker BioSpin*).

### A.1.2.2 Röntgenstreuung

Röntgenstreuexperimente erfolgten mit Hilfe von Dr. J. Weber und I. Zenke am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung.

**Röntgenkleinwinkelmessungen (small angle X-ray scattering, SAXS)** SAXS-Messungen wurden an einer *Nonius* Drehanode (4 kW, Cu  $K_\alpha$ ) mit Lochblenden Kollimation und einem *Mar CCD* Detektor (Pixelgröße: 79  $\mu\text{m}$ ) bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Messung wurden ca. 10 mg des Probenmaterials zwischen zwei Polyethylenfolien fixiert. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 74 cm, resultierend in einem Streuvektorbereich von  $s = 2/\lambda \sin \theta = 0,04 - 0,7 \text{ nm}^{-1}$  ( $2\theta$  = Streuwinkel,  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Die zweidimensionalen Beugungsbilder wurden mit dem Programm *Fit2D* in eindimensionale Streukurven umgewandelt. Die Berechnung der Porengröße der Silicaprobe erfolgte mit Hilfe der Porod-Methode<sup>[51-53]</sup> unter Einbeziehung der aus Stickstoffsorption (BJH-, bzw. NLDFT-Modell) ermittelten Porendaten. Die theoretischen Grundlagen dieser Methode sind im Kapitel 2 beschrieben.

**Röntgenweitwinkelstreuung (wide angle X-ray scattering, WAXS)** WAXS-Messungen erfolgten an einem *Enraf Nonius FR 590* Diffraktometer in Reflektionsgeometrie unter Verwendung von Kupfer  $K_\alpha$ -Strahlung. Die integrierten Intensitäten der Bragg-Reflexe wurden mit einem positionsempfindlichen Kurvendetektor vom Typ *Inel CPS 120* mit einer Auflösung von  $0,1^\circ 2\theta$  aufgezeichnet. Die Proben wurden zur Messung als Pulver auf einen Aluminium- bzw. Quarzprobenhalter aufgebracht.

### A.1.2.3 Elektronenmikroskopie

**Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erfolgten an einem *Phenom* Rasterelektronenmikroskop. Das Probenmaterial wurde auf *Leit-Tabs* (doppelseitig adhäsive Kohlenstoff-Probenträger) fixiert. Lose Probenbestandteile wurden mit Druckluft entfernt. Bei einigen Aufnahmen wurde die Probenoberfläche an einem Kathodenzerstäuber für 15 – 30 Sekunden mit einer Palladium-Platin-Legierung beschichtet.



**Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM)** TEM-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung von H. Runge und R. Pitschke an einem Elektronenmikroskop *Omega 912* von *Zeiss* bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen. Als Probenträger dienten kohlenstoffbedampfte Kupfernetzchen. Die Proben wurden in einem Achatmörser pulverisiert und anschließend in Aceton suspendiert. Die Probenpräparation erfolgte durch Aufbringen eines Tropfens einer verdünnten Lösung (0,1 - 0,5 mg/mL) auf das Kupfernetzchen und anschließende Trocknung bei Raumtemperatur.

#### **A.1.2.4 Thermische Analyse**

**Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC)** DSC-Messungen erfolgten am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung bei Dr. K. Tauer und I. Shekova an einem dynamischen Differenzkalorimeter *Phoenix DSC 204* der Firma *Netzsch*. Von der zu vermessenden Probe wurden ca. 5 mg in einem Aluminiumtiegel eingewogen. Der Tiegel wurde mit einem in der Deckelmitte eingestochenen Aluminiumdeckel verschlossen. Die Heiz- und Abkühlzyklen erfolgten in einem Temperaturbereich von -170 bis 20 °C. Die Kühlgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 10 K/min. Die Heizgeschwindigkeiten betrugen je nach Messung 2, 4, 6, 8 und 10 K/min. Um Spuren von Wasser aus der Probe zu entfernen, wurden diese vor Aufnahme der Heizkurven für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Die Isothermenzeiten zwischen den verschiedenen Heiz- und Kühlzyklen betrug 15 Minuten, um einen vollständigen Ausgleich der Wärmeströme zu gewährleisten. Zur Analyse der Daten kam die Gerätesoftware *Proteus Analysis 4.8* zum Einsatz. Phasenumwandlungsenthalpien  $\Delta H_{\text{trans}}$  wurden durch Integration des jeweiligen DSC-Signals berechnet. Aktivierungsenergien  $E_A$  konnten nach der Kissinger-Methode berechnet werden.<sup>[59, 98]</sup> Der Massengehalt an IL in der Silicaprobe wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Anschließend erfolgte eine Korrektur des Masseverlustes des reinen Silicamaterials.

**Thermogravimetrische Analyse / Differential Thermoanalyse (TGA/DTA)** TGA-Messungen erfolgten bei Dr. A. Friedrich vom Arbeitskreis für Anorganische Materialchemie, Prof. Dr. P. Strauch, und wurden an einer *Netzsch* Thermowaage *TG 209 F1 IrisR* und an einer *L 81* von *Linseis* durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Messungen an ca. 5 mg Probenmaterial in einem Temperaturbereich zwischen 20 bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre.

### A.1.2.5 Titrationen

**Karl Fischer Titrationen** Der Wassergehalt der Proben wurde mit einem Karl Fischer Coulometer *DL 32* von *Mettler-Toledo* bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit dem Wasserstandard *Hydranal 10.0*, als Reagenz diente *Coulomat AD*, von *Riedel-de Haën*.

**Volumetrische Titrationen** Volumetrische Titrationen erfolgten an einem *Mettler-Toledo T50* Titrator bei 25 °C. Für die Säure-Base Titrationen dienten 0,01 M Salzsäure und 0,01 M Natronlauge als Titranden, welche unmittelbar vor der Messung aus *Fixanal* Standardlösungen von *Riedel-de Haën* hergestellt wurden. Die verwendete Glaselektrode (*MT DG 115-SC*) wurde vor der Titration mit Pufferstandardlösungen (pH 4, 7 und 9) kalibriert. Um eine CO<sub>2</sub>-Aufnahme der Lösungen während der Messung zu verhindern, wurde die Meßzelle mit Stickstoff gespült. Die Titration erfolgte mit 50 – 100 mg Probenmaterial in 10 µl-Schritten und einer Wartezeit von 4 Sekunden zwischen den einzelnen Säurezugaben. Zur Auswertung der Titrationsdaten diente die Gerätesoftware *MT LabX*.

### A.1.2.6 Weitere Methoden

**Elementaranalyse (EA)** EA-Messungen wurden von B. Hannemann von der Arbeitsgruppe für Organische Chemie, Prof. Dr. T. Linker, an einem *Elementar Vario EL* bei einer Verbrennungstemperatur von 1150 °C durchgeführt.

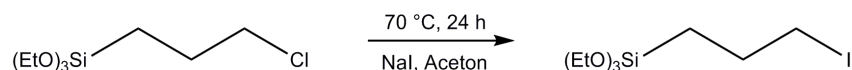
**Massenspektrometrie (MS)** MS-Untersuchungen wurden von Dr. I. Starke und S. Fürstenberg von der Arbeitsgruppe für Analytische Chemie, Prof. Dr. E. Kleinpeter, je nach Ionisierungsart an folgenden Massenspektrometern durchgeführt: Verbindungen welche unempfindlich gegen Fragmentationen sind, wurden durch Elektronenstoßionisation (EI) bei 70 eV und temperaturkontrollierter Totalverdampfung ionisiert. Die Detektion erfolgte an einem MS-Quadrupol *SSQ 710* von *ThermoQuest*. Bei Verbindungen, welche zu Fragmentierungen neigen, erfolgte die Ionisierung über ein Elektrospray (ESI) am Massenspektrometer *Q-TOF<sub>micro</sub>* der Firma *Micromass*. Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Messungen im positiven Meßmodus. Die Proben wurden in Methanol, Wasser oder einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser gelöst (1 mg/mL).

**Stickstoffsorption** Sorptionsmessungen wurden von R. Rothe vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 77 K an einem *Quadrasorb* Sorptionsmessgerät von *Quantachrome*. Vor der Messung wurden die Proben für 24 h im Hochvakuum bei 120 °C entgast. Die Auswertung der Sorptionsdaten erfolgte mit der Software *Autosorb-1* von *Quantachrome*.

**Schmelztemperaturen** Die Schmelztemperaturen wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät *MPM-H2* bestimmt.

### A.1.3 Chemische Synthesen

#### A.1.3.1 3-Iodopropyltriethoxysilan (Finkelstein-Reaktion)<sup>[110]</sup>

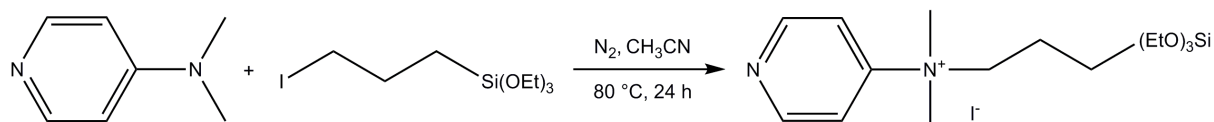


In 30 mL Aceton wurden 7,3 g (48,6 mmol) Natriumiodid gelöst und unter Argonatmosphäre 11,72 g (48,6 mmol) 3-Chlorpropyltriethoxysilan hinzugesetzt. Nach 24 h Erhitzen am Rückfluß (70 °C) konnte der entstandene Niederschlag abfiltriert werden. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt nach Destillation bei 94 °C (4 mbar) als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug 4,1 g (90 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Si), 1.23 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-I), 3.22 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-I), 3.85 (q, 6H, CH<sub>2</sub>-O).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.6, 12.2, 18.2, 27.5, 58.4.

#### A.1.3.2 N,N-Dimethylpyridin-4-yl-(3-trimethoxysilyl-propyl) ammoniumiodid<sup>[110]</sup>

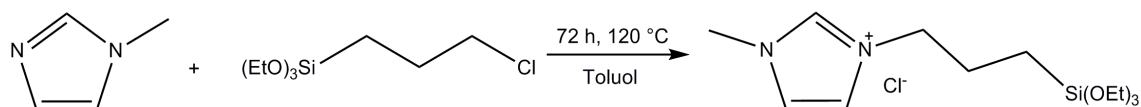


In einem 50 mL Schlenkrohr wurden 1,22 g 4-(N,N-Dimethyl)aminopyridin (10 mmol) und 3,98 g (3-Iodopropyl)triethoxysilan (12 mmol) in 10 ml Acetonitril gelöst. Die Reaktion erfolgte für 24 h bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und mehrmals mit Diethylether gewaschen, um überschüssiges (3-Iodopropyl)triethoxysilan zu entfernen. Die Masse an erhaltenem Reaktionsprodukt betrug 4,11 g (90 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.53 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Si), 1.14 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>), 3.24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>), 3.76 (q, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.23 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>), 6.99 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 8.28 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-N).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 155.8, 142.0, 108.4, 59.6, 58.4, 40.7, 24.8, 18.1, 6.1.

### A.1.3.3 N-Methyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)imidazoliumchlorid



2,06 g (25,09 mmol) 1-Methylimidazol und 6,04 g (25,09 mmol)

(3-Chlorpropyl)triethoxysilan wurden in 20 mL trockenem Toluol gelöst und das Reaktionsgemisch für 72 h am Rückfluß erhitzt. Die obere Phase wurde verworfen und die Produktphase sechs Mal mit Toluol gewaschen. Die Trocknung des Produktes erfolgte für 24 h bei 60 °C im Hochvakuum. Die Ausbeute betrug 4,69 g (58 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.41 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Si}$ ), 1.02 (t, 9H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$ ), 3.62 (q, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3.96 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 4.14 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ), 7.27 (s, 1H,  $\text{CH-N}$ ), 7.68 (s, 1H,  $\text{CH-N}^+$ ), 10.32 (s, 1H,  $\text{N-CH-N}^+$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.8, 17.9, 24.0, 36.1, 51.3, 58.2, 121.5, 123.6, 137.3.

## A.1.4 Extraktion mesoporöser Silicamaterialien

### A.1.4.1 Soxhlet-Extraktion

Um nicht reagierte Edukte und Nebenprodukte zu entfernen, erfolgte nach der Sol-Gel-Reaktion eine Extraktion der Proben im Soxhlet-Apparat mit Methanol.<sup>[84]</sup> Der Verlauf der Extraktion wurde mittels IR-spektroskopischer Untersuchung des Extraktionsmittels verfolgt. Da nach 5 Tagen Extraktion keine zusätzlichen IR-Banden erkennbar waren, wurde die Extraktion beendet.

### A.1.4.2 Extraktion mit $\text{scCO}_2$

Um den Einfluß der Extraktion auf die Eigenschaften der Silicamonolithen zu untersuchen, wurde ein Teil der Proben statt mittels Soxhlet-Extraktion mit  $\text{scCO}_2$  extrahiert. Die überkritischen Extraktionen erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für Polymerchemie, Prof. Dr. S. Beuermann. Dafür wurde eine zylindrische Probe ( $h = 1$  cm,  $\text{Ø} = 1$  cm) in eine mit Methanol gefüllte Hochdruckzelle überführt und mit einem O-Ring aus *Teflon* fixiert. Die Extraktion erfolgte mit  $\text{scCO}_2$  bei 40 °C, mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 3 mL/min und einem Druck von 90 bar für 120 Minuten. Ein detaillierter Aufbau der verwendeten Hochdruckzelle ist in der Literatur beschrieben.<sup>[132]</sup>

### **A.1.5 Austausch einer mobilen Phase in mesoporösen Silicamonolithen**

Mit Methanol gefüllte Silicamonolithen wurden in ein Probengläschen mit der gewünschten IL gegeben und auf dem Laborschüttler für 24 h vorsichtig bewegt. Anschließend wurde das IL/Lösungsmittelgemisch abpipettiert, erneut mit der auszutauschenden IL aufgefüllt und für weitere 24 h geschüttelt. Diese Prozedur erfolgte für zwei weitere Male. Spuren des verbliebenen Lösungsmittels konnten im Anschluß über 12 h im Hochvakuum entfernt werden.

### **A.1.6 Materialsynthesen**

#### **A.1.6.1 In-situ Materialsynthesen (Eintopfreaktionen)**

##### **A.1.6.1.1 Synthese von monolithischen, mesoporösen Silicamaterialien**

Monolithische Silicaproben wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Khimich et al. synthetisiert.<sup>[32]</sup> Die Synthese erfolgte in Reagenzröhrchen aus Polypropylen ( $\varnothing = 1$  cm). Dazu wurden 1,2 g (7,88 mmol) TMOS in 363 mg Ethanol gelöst und 0,788 mmol (0,1 mol%) der entsprechenden Base zugegeben (76,6 mg 3-Fluorpyridin, 73,4 mg 2-Picolin bzw. 62,4 mg Pyridin). Unter Rühren erfolgte die Zugabe von 567,9 mg (31,6 mmol) Wasser. Nach vollständiger Homogenisierung des Reaktionsgemisches wurde das Reagenzröhrchen mit einem Siliconstopfen verschlossen und mit einer Schlauchklemme fixiert. Luftblasen wurden durch Klopfen des Reagenzröhrchens entfernt. Die Reaktion erfolgte für 5 Tage bei 70 °C im Ölbad. Um eine gleichbleibende Reaktionstemperatur zu gewährleisten, wurde das Ölbad über die gesamte Reaktionszeit mit einem KPG-Rührer gerührt. Anschließend konnten die Proben entnommen und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

##### **A.1.6.1.2 In-situ Funktionalisierung von mesoporösen Silicamaterialien**

Für eine in-situ Oberflächenfunktionalisierung von monolithische Silicaproben wurden die folgenden Silane getestet: N-(3-Triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazol, 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTES) und N-Phenylaminomethyltriethoxysilan.

Die Reaktionsgemische unter Verwendung der genannten Silane verfestigten sich unter starker Wärmeentwicklung innerhalb weniger Sekunden nach der Zugabe der jeweiligen Silane. Dies ist durch die basischen Eigenschaften der Stickstoffgruppen erklärbar, welche bereits als Katalysator für die Polykondensation des Silicapräkursors (wie z.B. TMOS) wirken. Da die Hydrolyse und Polykondensation unter starker Wärmeentwicklung innerhalb

weniger Sekunden ablief, konnte nicht mit reproduzierbaren Eigenschaften der Proben gerechnet werden. In einem zweiten Versuch wurde daher auf einen Basenzusatz (3-Fluorpyridin, 2-Picolin oder Pyridin) verzichtet. Da dieser Schritt die Reaktionsverläufe in nicht erwähnenswerter Weise veränderte, wurden diese Silane für die Synthese von funktionalisierten Silicamaterialien nicht weiter untersucht.

Zwei weitere untersuchte Silane, 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan und N,N-dimethylpyridin-4-yl-(3-triethoxysilylpropyl) ammoniumiodid, zeigten demgegenüber sehr langsame Polykondensationsreaktionen. Beide Proben wiesen erst nach 24 h eine erhöhte Viskosität auf. Nach ca. 48 h erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem glasartigen, klaren Probenkörper. Daher wurden diese beiden Silane zur Synthese von in-situ funktionalisierten monolithischen Silicamaterialien verwendet. Um den Einfluß der Konzentration der funktionellen Silane auf die Eigenschaften des Silicamaterials zu untersuchen, wurden Proben mit folgenden Molenbrüchen der Silane bezüglich zum Silicapräkursor TMOS hergestellt: 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:8; 1:10; 1:12; 1:14; 1:16; 1:18 und 1:20. Da Silicaproben mit höheren Silankonzentrationen als 1:6 deutlich an Festigkeit verlieren, wurden im Anschluß nur Proben mit Konzentrationen zwischen 1:6 und 1:20 untersucht.

#### A.1.6.1.3 Synthese von ungesättigten Silicamonolithen (Vi / All)

1,2 g TMOS wurden in 460 µl Ethanol gelöst und die entsprechende molare Konzentration VTES bzw. ATES (1:8, 1:12 bzw. 1:20) in Bezug auf TMOS zugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3-Fluorpyridin (0,1 mol%) und Wasser (4 Äq.). Die Menge an zugegebenem Wasser berechnet sich unter der Annahme, daß alle Alkoxysilylgruppen mit einem Wassermolekül hydrolysiert werden. Es wurde bis zur vollständigen Homogenisierung aller Reaktionspartner gerührt. Die Reaktion erfolgte für 5 Tage bei 70 °C und anschließender Soxhlet-Extraktion (siehe oben). Die jeweiligen eingesetzten Mengen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle A.2 zusammengefaßt.

**Tabelle A.2** Zugabemengen der Reaktanden zur Synthese der ungesättigten, monolithischen Silicamaterialien (Vi bzw. All).

Molenbruch VTES/ATES:TMOS	TMOS [g]	VTES [mg]	ATES [mg]	3-Fluorpyridin [mg]	H <sub>2</sub> O [mg]
1:8	1,2	187,7	201,5	76,6	621,3
1:12	1,2	125,1	134,3	76,6	603,6
1:16	1,2	93,8	100,8	76,6	594,7
1:20	1,2	75,0	80,6	76,6	589,4

Ein qualitativer Nachweis der ungesättigten Gruppen erfolgte durch die Entfärbung von zur getrockneten und pulverisierten Silicaprobe zugegebenem Bromwasser. Eine Abstufung der Funktionalisierung konnte durch unterschiedliche Zugabemengen an Bromwasser qualitativ nachgewiesen werden.

#### A.1.6.1.4 Synthese von thiofunktionalisierten Silicamonolithen (Thi)

Zunächst wurden 1166  $\mu\text{l}$  TMOS in 460  $\mu\text{l}$  Ethanol gelöst. Die molaren Verhältnisse von MPTMS, bezogen auf TMOS, betragen (1:4, 1:6, 1:8, 1:10 und 1:12). Unter kräftigem Rühren wurden 68  $\mu\text{l}$  (0,1 mol%) 3-Fluorpyridin und Wasser hinzugegeben. Es wurde bis zur vollständigen Homogenisierung der Lösung gerührt. Die Reaktion erfolgte für 5 Tage bei 70 °C. Die konkret eingesetzten Mengen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle A.3 zusammengefaßt.

**Tabelle A.3** Eingesetzte Mengen der Reaktanden für die Synthese der thiofunktionalisierten monolithischen Silicamaterialien (Thi).

molares Verhältnis MPTMS:TMOS	TMOS [g]	MPTMS [mg]	3-Fluorpyridin [mg]	H <sub>2</sub> O [mg]
1:4	1,2	387,2	76,6	674,6
1:6	1,2	258,2	76,6	639,1
1:8	1,2	193,6	76,6	621,3
1:10	1,2	154,9	76,6	610,7
1:12	1,2	129,0	76,6	603,6

#### A.1.6.2 Postsynthetische Funktionalisierung (S<sub>N</sub>-, / Thiol-En-Reaktionen)

##### A.1.6.2.1 Thiol-En-Reaktionen (Vi<sub>x</sub>, All<sub>x</sub>, Thi<sub>x</sub>)<sup>[116, 133]</sup>

Die in dieser Arbeit verwendete Reaktion basiert auf der Veröffentlichung von Gress und ten Brummelhuis et al.<sup>[116, 133]</sup> Für die Thiol-En-Reaktion wurden folgende Thiole als Reagenzien verwendet: Butan-1-thiol, Hexan-1-thiol, Octan-1-thiol, Thiophenol, Pyridin-4-thiol, Cyclohexanthiol und 1H,1H,2H,2H-Perfluorocanthiol. Außer Pyridin-4-thiol waren alle Thiole bei Raumtemperatur flüssig und konnten direkt verwendet werden. Die Reaktionen erfolgten in UV-Licht durchlässigen Reaktionsröhrchen aus Borosilikatglas. Die Silicaproben wurden in den Probengefäßen mit den jeweiligen Thiolen überschichtet (bei Pyridin-4-thiol wurde eine konzentrierte Lösung aus Aceton und dem Thiol verwendet) und verschlossen. Um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, wurden die Probengläser mit Aluminiumfolie abgedeckt. Für eine vollständige Diffusion der Thiole in die Silicaprobe wurden die Proben für 48 h auf einem Laborschüttler bewegt. Anschließend wurde die Aluminiumfolie entfernt

und die Proben bei Raumtemperatur für 72 h mit UV-Licht (366 nm, 8 W) bestrahlt. Anschließend wurde das überschüssige Thiol entfernt und die Proben für jeweils 5 Tage am Soxhlet-Extraktor zunächst mit Aceton, anschließend mit Methanol extrahiert.

#### **A.1.6.2.2 S<sub>N</sub>-Reaktion mit Phenylisocyanat (OH<sub>Isocyanat</sub>, 1:6 / 1:8 Thi<sub>Isocyanat</sub>)**

Die Umsetzung der un- bzw. thiolfunktionalisierten Silicaproben mit Phenylisocyanat erfolgte in trockenem Diethylether gemäß der im Schema 6.1, Seite 84 dargestellten Reaktion. Zunächst wurde das in den monolithischen Probenkörpern (unfkt. Silica bzw. 1:6 Thi, Länge ~ 2 cm, Ø = 1 cm) befindliche Methanol gegen trockenen Diethylether ausgetauscht. Hierfür lagerten die Proben für 72 h in getrocknetem Diethylether mit aktiviertem Molekularsieb (0,4 nm). Der Wassergehalt des Lösungsmittels wurde mittels coulometrischer Karl-Fischer-Titration bestimmt und betrug weniger als 50 ppm. Die Probenkörper wurden in ein Reagenzglas mit Schliff, mit 10 ml Phenylisocyanat überführt. Um ein vorzeitiges Einsetzen der Reaktion zu verhindern, wurden die Proben zunächst für 72 h bei -25 °C geschüttelt. Die Reaktion erfolgte bei 35 °C für 24 h. Eine Extraktion der Proben wurde für 5 Tage im Soxhlet-Apparat unter Verwendung von Methanol durchgeführt.

#### **A.1.6.2.3 Nucleophile Ringöffnung eines Epoxids<sup>[120]</sup> (Thi<sub>Epoxid</sub>)**

Die Reaktion wurde wie von Ghazanfari et al.<sup>[120]</sup> beschrieben, siehe Schema 6.2, Seite 72 durchgeführt. Dazu wurden in 10 ml Styroloxid, 0,1 mol% wasserfreies Antimon(III)-chlorid gelöst und ein monolithischer Probenkörper (1:6 bzw. 1:8 Thi, Länge ~ 2 cm, Ø = 1 cm) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei 0 °C geschüttelt und anschließend für 24 h auf 30 °C erwärmt. Eine Extraktion des Probenmaterials erfolgte für 5 Tage im Soxhlet-Extraktor unter Verwendung von Methanol.

#### **A.1.6.2.4 Olefinmetathese an allylfunktionalisierten Silicaproben (Meta<sub>Oc/Per</sub>)**

Die Olefinmetathesen erfolgten in einem Reagenzglas mit Schliff mit 50 mg des Grubbs-Katalysators der zweiten Generation, gelöst in 5 mL Toluol. Anschließend wurden 5 mL 1-Octen bzw. 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen und eine allylfunktionalisierte monolithische Silicaprobe (All 1:8, Länge ~ 2 cm, Ø = 1 cm) hinzugegeben. Um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, wurden die Proben für 24 h auf dem Laborschüttler auf -15 °C gekühlt. Die Reaktion erfolgte bei 70 °C für 72 h. Die Proben wurden für 5 Tage mittels Soxhlet-Extraktion aus Methanol gereinigt.

#### **A.1.6.2.5 Huisgen [2+3] Cycloaddition**



*Grafting der Aminogruppe auf Silica (Amino<sub>pulv./mono.</sub>):* 10 g des monolithischen Materials wurde in kleine Würfel mit ca. 2 mm Kantenlänge geschnitten. Um adsorbiertes Wasser aus dem Silicanezwerk zu entfernen, wurde das Material in trockenem Ethanol mit aktiviertem Molekularsieb (0,3 nm) für 24 h gerührt. Nach dem Trocknen betrug der Wassergehalt der Proben (coulometrische Karl-Fischer-Titration) in allen Fällen unter 50 ppm. Die Proben wurden im Anschluß in einen Rundkolben mit APTES überführt und für 24 h bei 90 °C unter leichtem Rühren erhitzt. APTES wurde dekantiert und die Proben zunächst mit Ethanol, anschließend mit Wasser für jeweils 24 h im Soxhlet-Apparat extrahiert. Die Probenstücke wurden in eine ethanolische Ammoniaklösung (1:1) überführt und für 24 h bei 90 °C erhitzt. Anschließend wurden die Proben für weitere 24 h in einer 1,3 molaren ethanolischen Salzsäurelösung auf 90 °C erhitzt. Eine abschließende Extraktion erfolgte für 24 h aus Wasser, gefolgt von 24 h aus Ethanol.

*Grafting der Dreifachbindung (Alkin<sub>pulv./mono.</sub>):* In 100 mL Wasser wurden 1,929 g (12,4 mmol) EDC, 1,43 mg (12,4 mmol) NHS und 687 mg (7 mmol) 4-Pentinsäure gelöst. Anschließend wurden 6 g des aminfunktionalisierten, monolithischen Probe hinzugefügt. Die Reaktion erfolgte für 48 h bei Raumtemperatur; die flüssige Phase wurde im Anschluß dekantiert. Die Extraktion der Proben erfolgte mit Wasser und Ethanol für jeweils 24 h.

*Huisgen [2+3] Cycloaddition (Triazol<sub>pulv./mono.</sub>):* 4 g des mit der Dreifachbindung funktionalisierten, monolithischen Silicamaterials wurden in 50 mL Ethanol suspendiert, 2,9 mmol Benzylazid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 1,5 h gerührt. 12,5 mg Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und 10 mg Ascorbinsäure wurden in 50 mL Ethanol gelöst und für 10 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde dem Reaktionsansatz hinzugefügt und das erhaltene Gemisch für 48 h bei 65 °C gerührt. Nach Dekantieren der flüssigen Phase erfolgte die Extraktion des Silicamaterials für jeweils 24 h mit Wasser und Ethanol.

Die Synthese der pulverisierten Proben erfolgte ebenso, wie für die monolithischen Materialien beschrieben.

## A.2 Literaturverzeichnis

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603—619.
- [2] D. H. Everett, F. S. Stone, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworth, **1958**.
- [3] H. E. Bergna, W. O. Roberts, *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, CRC Taylor & Francis, **2005**.
- [4] I. Okura, N. Kim-Thuan, T. Keii, *J. Mol. Catal.* **1979**, 5, 293.
- [5] H.-F. Liu, R.-S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4117.
- [6] Q. Sun, R. G. Herman, K. Klier, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 251.
- [7] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [8] L. Rieux, H. Niederländer, E. Verpoorte, R. Bischoff, *J. Sep. Sci.* **2005**, 28, 1628.
- [9] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [10] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [11] K. K. Unger, N. Tanaka, E. Machtejevas, *Monolithic Silicas in Separation Science*, 1st edition ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [12] K. K. Unger, *Porous Silica: Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier Science Ltd **1979**.
- [13] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2749.
- [14] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 212.
- [15] R. Sawicki, L. Mercier, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1978.
- [16] Y. Kuwahara, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.* **2010**, 21, 2407.
- [17] C. I. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, **1990**.
- [18] J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1667.
- [19] B. Boury, R. J. P. Corriu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 989.
- [20] A. Vioux, L. Viau, S. Volland, J. Le Bideau, *C. R. Chimie* **2010**, 13, 242.
- [21] Y. Gu, A. Azzouzi, Y. Pouilloux, F. Jérôme, J. Barrault, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3145.
- [22] S. Volland, M. Gruit, T. Régnier, L. Viau, O. Lavastre, A. Vioux, *New J. Chem.* **2009**, 33, 2015.
- [23] K. L. Fow, S. Jaenicke, T. E. Müller, C. Sievers, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 279, 239.
- [24] M. Litschauer, M. Puchberger, H. Peterlik, M.-A. Néouze, *J. Mater. Chem.* **2009**, 20, 1269.
- [25] M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655.
- [26] E. Stathatos, P. Lianos, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1825.
- [27] V. Jovanovskia, E. Stathatos, B. Orel, P. Lianos, *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 634.
- [28] O. Oter, K. Ertekina, S. Derinkuyu, *Mater. Chem. Phys.*, 113, 322.
- [29] A. Safavi, N. Maleki, M. Bagheri, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1674.
- [30] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.
- [31] M. Kato, K. Sakai-Kato, T. Toyooka, *J. Sep. Sci.* **2005**, 28, 1893.
- [32] N. N. Khimich, L. A. Koptelova, L. A. Doronina, I. A. Drozdova, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 1904.
- [33] N. N. Khimich, L. A. Koptelova, L. A. Doronina, I. A. Drozdova, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 1904.

- [34] N. N. Khimich, *Glass Physics and Chemistry* **2004**, 30, 107.
- [35] N. Winterton, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4281.
- [36] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 907.
- [37] J. H. de Boer, *The Structure and Properties of Porous Material*, Vol. 68, Butterworth, London, **1958**.
- [38] L. L. Hench, *Science of Ceramic Chemical Processing*, Wiley, New York, **1986**.
- [39] L. L. Hench, G. Orcel, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 1.
- [40] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 52.
- [41] Z. Novak, Ž. Knez, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 221, 163.
- [42] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [43] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. Sing, *Absorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press Inc., **1998**.
- [44] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders*, Springer, **2010**.
- [45] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [46] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [47] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221.
- [48] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [49] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [50] O. Glatter, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.
- [51] G. Porod, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1951**, 124, 83.
- [52] G. Porod, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1952**, 125, 51.
- [53] G. Porod, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1952**, 125, 108.
- [54] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer, Berlin, **1989**.
- [55] T. L. Shanker-Rao, K. N. Lad, A. Pratap, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 78, 769.
- [56] M. J. Starink, *Thermochim. Acta* **2003**, 404, 163.
- [57] A. Taubert, P. Steiner, A. Manton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15542.
- [58] H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1956**, 57, 217.
- [59] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
- [60] J. J. A. Wijs, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* **1898**, 559.
- [61] J. J. A. Wijs, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* **1899**, 2, 721.
- [62] Metrom, *Application Bulletin*, No. 141/3 e, 4.
- [63] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in synthesis*, Vol. 1, Wiley-VCH Weinheim, **2008**.
- [64] B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Vol. 1, Springer, Berlin, **2010**.
- [65] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459.
- [66] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
- [67] A. Ouadi, B. Gadenne, P. Hesemann, J. J. E. Moreau, I. Billard, C. Gaillard, S. Mekki, G. Moutiers, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3074.
- [68] N. V. Shvedene, D. V. Chernyshov, I. V. Pletnev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 2507.
- [69] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1005.
- [70] Z. Li, P. Rabu, P. Strauch, A. Manton, A. Taubert, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8409.
- [71] Z. Li, A. Geßner, J.-P. Richters, J. Kalden, T. Voss, C. Kübel, A. Taubert, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1279.
- [72] A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, 7, 723.
- [73] B. Gadenne, P. Hesemann, J. J. E. Moreau, *Chem. Commun.* **2004**, 1768.

- [74] K. Fredin, M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13261.
- [75] A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, 723.
- [76] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. L. Bideau, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5711.
- [77] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, K. v. Hecke, L. v. Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, L. Viau, J. L. Bideau, A. Vioux, *Dalton Trans.* **2009**, 298.
- [78] S. Chen, G. Wu, M. Sha, S. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2416.
- [79] M.-A. Néouze, J. L. Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931.
- [80] J. L. Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.-A. Néouze, A. Vioux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5419.
- [81] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3137.
- [82] K. M. McGrath, D. M. Dabbs, N. Yao, K. J. Edler, I. A. Aksay, S. M. Gruner, *Langmuir* **2000**, *16*, 398.
- [83] A.-M. Siouffi, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 801.
- [84] D. M. Dabbs, N. Mulders, I. A. Aksay, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 603.
- [85] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1299.
- [86] B. Smarsly, M. Groenewolt, M. Antonietti, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2005**, *130*, 105.
- [87] Quantachrome Instruments, *Quadrasorb Analysis specififactions* **2008**.
- [88] E. Vercher, A. V. Orchillés, P. J. Miguel, A. Martínez-Andreu, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1468.
- [89] M.-A. Néouze, J. L. Bideau, F. Leroux, A. Vioux, *Chem. Commun.* **2005**, 1082.
- [90] J. Weber, K.-D. Kreuer, J. Maier, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2595.
- [91] E. Pedemonte, M. Leva, E. Gattiglia, A. Turturro, *Polymer* **1985**, *26*, 1202.
- [92] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chem.* **2002**, *4*, 444.
- [93] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, 1458.
- [94] S. Castro, C. Larriba, J. F. d. l. Mora, P. Lozano, S. Sümer, Y. Yoshida, G. Saito, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 094310/1.
- [95] M. D. Bennett, D. J. Leo, *Sensors and Actuators A: Physical* **2004**, *115*, 79.
- [96] A. Fernández, J. S. Torrecilla, J. Garcia, F. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1979.
- [97] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3475.
- [98] H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1956**, *57*, 217.
- [99] *Beilstein Handbook of Organic Chemistry: Fifth Supplementary Series, Vol. 20*, Springer, Berlin, **1989**.
- [100] M.-A. Néouze, M. Litschauer, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16721.
- [101] F. Shi, Q. Zhang, D. Li, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5279.
- [102] Y. Zhou, J. H. Schattka, M. Antonietti, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 477.
- [103] Y. Khimyak, **2011**.
- [104] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339.
- [105] M.-A. Néouze, M. Litschauer, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16721.
- [106] S. Bovio, A. Podest, C. Lenardi, P. Milani, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6600.
- [107] M. Sha, G. Wu, Y. Liu, Z. Tang, H. Fang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4618.
- [108] T. Echelmeyer, H. W. Meyer, L. v. Wuellen, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2280.
- [109] R. Göbel, P. Hesemann, J. Weber, E. Möller, A. Friedrich, S. Beuermann, A. Taubert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3653.

- [110] V. Polshettiwar, P. Hesemann, J. J. E. Moreau, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6784.
- [111] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608.
- [112] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3285.
- [113] D. Brühwiler, *Nanoscale* **2010**, *2*, 887.
- [114] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [115] L. M. Campos, K. L. Killops, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Damiron, E. Drockenmuller, B. W. Messmore, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7063.
- [116] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946.
- [117] R. Göbel, A. Friedrich, A. Taubert, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 603.
- [118] N. B. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.* **1950**, *40*, 397.
- [119] G. Buchmann, R. Schmuck, G. Krautschick, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *33*, 178.
- [120] D. Ghazanfari, M. M. Hashemi, M. R. Akhgar, M. M. Foroughi, F. Najafi-Zadeh, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, *183*, 3018.
- [121] C. Samojłowicz, M. Bieniek, A. Zarecki, R. Kadyrovb, K. Grela, *Chem. Commun.* **2008**, 6282.
- [122] L. Huang, S. Dolai, K. Raja, M. Kruk, *Langmuir* **2010**, *26*, 2688.
- [123] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900.
- [124] D. I. Fried, A. Schlossbauer, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 5.
- [125] B. Malvi, B. R. Sarkar, D. Pati, R. Mathew, T. G. Ajithkumarb, S. S. Gupta, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1409.
- [126] N. Gartmann, C. Schütze, H. Ritter, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 379.
- [127] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *48*, 172.
- [128] L. Gweea, J.-H. Choi, K. I. Winey, Y. A. Elabd, *Polymer* **2010**, *51*, 5516.
- [129] W. L.-F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5 ed., Butterworth Heinemann, **2004**.
- [130] K. Schwetlick, *Organikum*, 21 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [131] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik* **1931**, *12*, 593.
- [132] M. Buback, C. Hinton, *High-pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach* Oxford Univ. Press, New York, **1997**.
- [133] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928.



## Danksagung

Ich möchte mich bei all denen (auch den hier nicht genannten) bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit auf direktem oder indirektem Wege unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Andreas Taubert** für die Überlassung des sehr interessanten Themengebietes und die hervorragende Betreuung der Arbeit.

**Dr. Peter Hesemann** und **Dr. Philippe Gaveau** danke ich für die Aufnahme vieler Festkörper-NMR-Spektren und die schöne Zeit in Montpellier.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei:

**Regina Rothe** für eine Vielzahl von Stickstoffsorptionsmessungen.

**Brigitte Hannemann** für viele elementaranalytische Messungen.

**Ingrid Zenke** für das Anlernen an den Röntgenstreugeräten.

**Heike Runge** und **Rona Pitschke** für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

**Marlies Gräwert** für GPC-Messungen.

**Dr. Klaus Tauer** für hilfreiche Diskussionen zu den DSC-Experimenten.

**Irina Shekova** für das Anlernen am DSC-Gerät.

**Dr. Jens Weber** für die Hilfe beim Auswerten der SAXS-Messungen.

**Prof. Dr. Peter Strauch** für EPR-Messungen zur Mobilitätsuntersuchung von Spinsonden in monolithischen Silicamaterialien.

**Dr. Alwin Friedrich** für zahlreiche TGA-Messungen.

**Sylvia Kazmierski** und **Marlis Matyssek** für die Ausleihe von benötigten Geräten und für ihre Unterstützung bei der Praktikumsbetreuung.

AG **Prof. Dr. Erich Kleinpeter** für die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen.

**Prof. Dr. Bernd Schmidt** für Diskussionen zu Synthesestrategien sowie die Entleihe einiger Chemikalien.

**Dr. Maria-Magdalena Titirici** und **Dr. Robin White** für ihre Unterstützung und Diskussionen rund um das Carbonprojekt.

**Katlen Brennenstuhl** für die Festkörper-UV/VIS-Messungen.

**Holger Müller** für Chemikalien(entleihungen), für Hilfe am IR/Raman-Spektrometer, an der Mikrowelle, am Autoklaven, und und und.

**Dr. Eléonore Möller** von der AG **Prof. Dr. Sabine Beuermann** für die Extraktionsexperimente mit überkritischen CO<sub>2</sub>.

**Marcus Stoltenberg** für die Durchführung der Isocyanat-Kupplungsreaktionen.

**Dr. Christina Günter** für WAXS und EDX Messungen.

**Alette** und **Mike** für viele Diskussionen und die köstlichen Kuchen-, Käse-, Oliven- und Sektgelage, sowie die schweißtreibenden Rückenschulkkurse bei Mirjam.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Taubert für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Nie ein böses Wort, des Ärgers oder der Frustration.

**Mathias** („Mathiiias, das geht hier schon wieder nicht!“) für seinen unermüdlichen Einsatz rund um sämtliche Rechner im Büro.

**Katrin** („Katriiin, hast Du mal kurz Zeit?“) für Ihre Geduld mit unseren (also eigentlich meinen) Arbeitsgewohnheiten in Büro und Labor und all die kleinen Fragen zwischendurch.

**Xie** für das Überlassen der ionischen Flüssigkeit [Emim][FeCl<sub>4</sub>] für die Synthese der Eisencarbidmaterialien und seine Hilfe bei den Stickstoffsorptionsmessungen.

**Ruben** („Hier Ruben, das kannst Du mal schnell machen, dann lernst Du das gleich.“) für die Übernahme einiger Messungen, insbesondere gegen Ende der Arbeit.

**Meinen Eltern** gilt mein besonderer Dank für ihre immerwährende Unterstützung.

**Kirstin** und **Nico**, die (u.a.) dafür gesorgt haben, daß meine Fehler in der Rechtschreibung (hoffentlich) nicht überhand genommen haben.

Fräulein **Dr. Rosa Schwein** und seine Exzellenz Geheimrat **Motschi De Kee** für aufbauende Fach(fremde) Gespräche.

Vielen Dank **Rosita** das Du immer für mich da bist.



## Publikationsliste

L. Kind, F. A. Plamper, R. Göbel, A. Manton, A. H. E. Müller, U. Pielele, A. Taubert und W. Meier,

“Silsesquioxane/Polyamine Nanoparticle-Templated Formation of Star- Or Raspberry-Like Silica Nanoparticles”,

*Langmuir*, 2009, **25** (12), 7109-7115.

R. Göbel, P. Hesemann, J. Weber, E. Möller, A. Friedrich, S. Beuermann und A. Taubert,

“Surprisingly high, bulk liquid-like mobility of silica-confined ionic liquids”,

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 3653-3662.

R. Göbel, A. Friedrich und A. Taubert,

„Tuning the phase behavior of ionic liquids in organically functionalized silica Ionogels”,

*Dalton Trans.*, 2010, **39**, 603-611.

S. Navarro, R. Göbel, J. Weber, A. Taubert und H. Menzel,

“Self-assembly of Hydrophobically Modified Oligo(acetylene imine) in Water”,

*Colloid Polym. Sci.*, 2010, in Revision.

R. Göbel, P. Hesemann, P. Gaveau, A. Friedrich, R. Rothe, H. Schlaad und A. Taubert,

“Modular thiol-ene chemistry approach towards mesoporous silica monoliths with organically modified pore walls”, in Vorbereitung.

R. Göbel, P. Hesemann, P. Gaveau, M. Stoltenberg, S. Krehl, B. Schmidt, A. Friedrich R. Rothe und A. Taubert, “Modular approach towards mesoporous silica monoliths with organically modified pore walls: nucleophilic addition, olefin metathesis, and [2+3] cycloaddition”, in Vorbereitung.

R. Göbel, Z.-L. Xie, C. Giordano, A. Taubert, “Synthesis of mesoporous iron carbide by infiltration of an iron containing ionic liquid into a mesoporous silica monolith”, in Vorbereitung.

R. Göbel, R. J. White, M.-M. Titirici und A. Taubert, “Ionogels based on mesoporous carbon with a tunable pore wall composition”, in Vorbereitung.



## Tagungsbeiträge

Tag der Chemie 2008, Humboldt-Universität zu Berlin,

Posterbeitrag: „Kristallisation von Goldpartikeln in ionischen Flüssigkeiten“

Interdisziplinäres Doktorandensymposium 2008, Potsdam Graduate School,

Posterbeitrag: „Liquid-like mobility of ionic liquids confined in porous silica“ (Posterpreis)

Tag der Chemie 2009, Universität Potsdam,

Posterbeitrag: „Liquid-like mobility of ionic liquids confined in porous silica“

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg (Frankreich),

Posterbeitrag: „Liquid-like mobility of ionic liquids confined in porous silica“

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg (Frankreich),

Posterbeitrag: „Tuning the phase behavior of ionic liquids in organically functionalized silica ionogels“

Tag der Chemie 2010, Freie Universität Berlin,

Posterbeitrag: „Towards functional materials based on ionic liquids“

# **Selbstständigkeitserklärung**

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Alle Stellen im Text, die anderen Werken sinngemäß oder im Wortlaut entnommen sind, wurden als Entlehnung kenntlich gemacht. Gleiches gilt für alle beigegebenen Abbildungen, Tabellen und Anlagen. Die Arbeit wurde weder in dieser, noch in einer anderen Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Potsdam, 03.10.2011

Ronald Göbel

