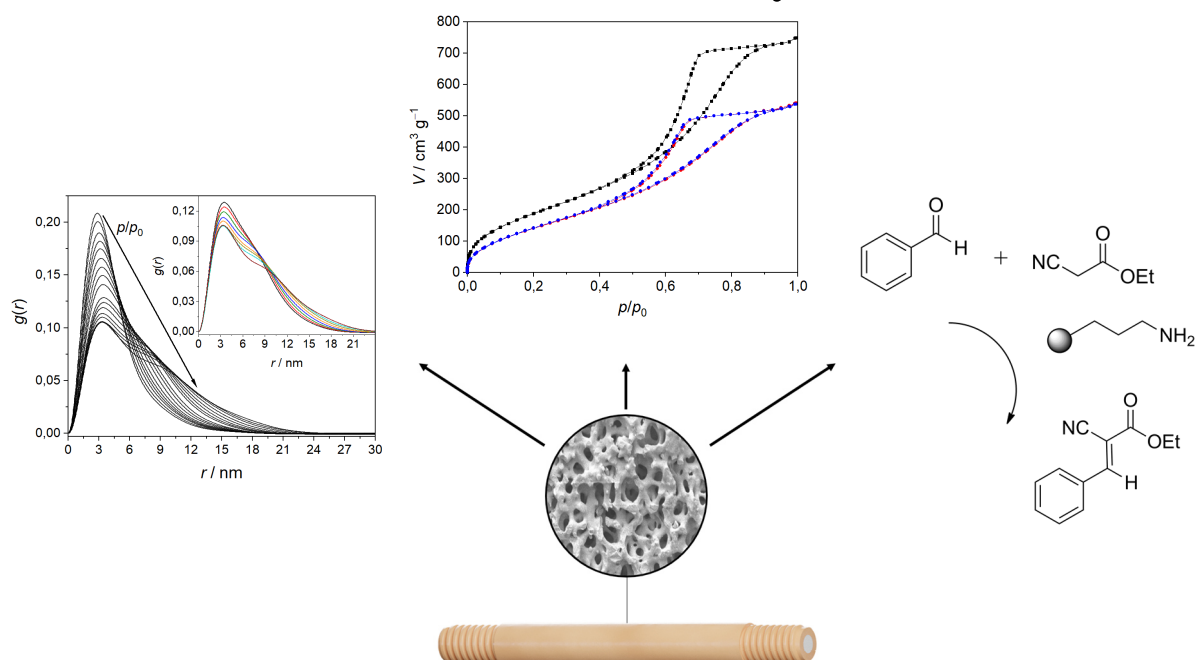


Charakterisierung und Funktionalisierung poröser SiO₂-Materialien zur Anwendung in der Durchflusskatalyse



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

eingereicht am

Fachbereich 08 Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Kevin Turke

September, 2020

Erstgutachter:

Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Peter R. Schreiner

Eingereicht am:

11. September 2020

Termin der Disputation:

03. Dezember 2020

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

Albert Einstein (1879–1955)

Die vorliegende Arbeit und die für ihre Erstellungen notwendigen praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von Oktober 2016 bis September 2020 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly angefertigt.

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne erlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, 11.09.2020

Kevin Turke

Danksagung

Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Bernd M. Smarsly für die Möglichkeit danken, innerhalb seines Arbeitskreises promovieren zu dürfen. Zusätzlich danke ich ihm für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen sowie die mir gewährten Freiheiten im Rahmen der Promotion.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Peter R. Schreiner für die Übernahme und die Erstellung des Zweitgutachtens und die hilfreichen Diskussionen im Rahmen der Durchflusskatalyse danken.

Ich danke ebenfalls Eric Prates da Costa, Raoul David Brand sowie Woldemar Niedenthal, die ich im Rahmen ihrer Vertiefungs-, Bachelor- und Masterarbeiten betreuen durfte und die mir bei zahlreichen Experimenten tatkräftig geholfen haben.

Zusätzlich möchte ich den folgenden Personen danken, die mir bei zahlreichen Messungen mit Rat und Tat zur Seite standen:

- Felix Badaczewski, Sebastian Werner, Dr. Rafael Meinsch und Rüdiger Ellinghaus für die Unterstützung im Rahmen der zahlreichen Physisorptionsmessungen
- Dr. Rafael Meinsch und Felix Badaczewski für die Messungen an der Quecksilberporosimetrie
- Felix Badaczewski, Torben Pfaff, Dr. Rafael Meinsch und Dominique Schüpfer für ihre Unterstützung während der Messzeit in Berlin
- Sebastian Werner, Elif Kübra Özkan und Dr. Julia Migenda für die REM-Aufnahmen
- Dr. Pascal Cop und Dr. Anja Henß für die Anfertigung der ToF-SIMS-Messungen und die detaillierte Diskussion der Daten
- Felix Badaczewski und Dr. Rafael Meinsch für ihre Unterstützung an der TG-MS
- Omeir Khalid für seine Unterstützung an der GC und die Diskussionen bezüglich der heterogenen Katalyse
- Elisabeth Kalden (Goethe-Universität Frankfurt am Main) für die Messung der zahlreichen EA-Proben

Weiterhin möchte ich Dr. Dirk Wallacher und Dr. Daniel Clemens (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) für die großartige Unterstützung während der Messzeit in Berlin danken.

Zusätzlich danke ich dem gesamten Team der „Zentralen Analytik“ und der feinmechanischen Werkstatt, die durch zahlreiche Auftragsmessungen und Anfertigungen zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Auch danken möchte ich Marc O. Loeh und der Firma Schunk für die Helium-Pyknometrie-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt meinen langjährigen Studien- und Arbeitskollegen und Freunden Felix Badaczewski, André Blößer, Dr. Pascal Cop und Sebastian Werner, die mich zum Teil seit dem ersten Semester begleiten.

- Felix Badaczewski danke und schätze ich für seine humorvolle und zugleich hochgradig kompetente Art, die die täglichen Physisorptions- und TGA-Messungen sowie die fast schon zu einem Ritual herangewachsenen Fußmärsche zum nächstgelegenen Bäcker stets erheitert haben. Mir ist bisher noch kein Mensch begegnet, der im Bruchteil einer Sekunde auf wirklich jede Antwort einen humorvollen Kommentar zum Besten geben kann und zugleich eine Gewandtheit in vielen verschiedenen Lebensbereichen außerhalb des Universitären besitzt.
- André Blößer danke ich für die unzähligen, mit Kommentaren diverser Serien gespickten Mensa-Gänge, die Unterstützung als Grillmeister im Rahmen der zahlreichen Grillabende und seiner treuen Anwesenheit während den allabendlichen Aktivitäten.
- Dr. Pascal Cop danke ich für sein Engagement, den Zusammenhalt der AG durch zahlreiche (außeruniversitäre) Aktionen zu fördern. Weiter schätze ich seine kritische, aber dennoch hilfreiche Art. Er ist stets bemüht, anderen im Rahmen ihres Projektes zu unterstützen. Zusätzliche konnte ich dank ihm mein Wissen über die japanische Kultur innerhalb der letzten Jahre vervielfachen.

- Sebastian Werner danke ich für seine ruhige und durch und durch kompetente Art. Er ist trotz des hohen Zeitaufwandes, dass ihm das Nebenfachpraktikum aufbürdet, stets bemüht, bei allen möglichen Problemen zu helfen. Dies äußert sich in der Tatsache, dass er nahezu jedes einzelne Gerät in unseren Laboren (und wahrscheinlich darüber hinaus) bedienen kann. Zusätzlich danke ich ihm für die exzellente Teamarbeit im Rahmen der zahlreichen Übungen und Praktika.

Mein allergrößter Dank gilt meiner Familie und insbesondere meiner Freundin Melanie für ihre fortwährende und liebevolle Unterstützung während der gesamten Promotion und darüber hinaus, ohne die ich diese Arbeit nicht hätte anfertigen können.

Kurzfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden zwei SiO₂-Monolithe, die sich hinsichtlich ihrer Mesoporengröße unterscheiden, mittels Physisorptions- und Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten untersucht. Dabei konnte für beide Monolithe in unterschiedlicher Ausprägung gezeigt werden, dass das Desorptionsverhalten durch *Pore-Blocking*-Effekte beeinflusst wird. Mit Hilfe des Konzeptes der Segmentlängenverteilung wurde zusätzlich das Adsorptions- und Desorptionsverhalten schrittweise untersucht und charakteristische Parameter der Monolithe (Mesoporengröße, spezifische Oberfläche) berechnet. Diese weichen teilweise von den berechneten Größen der *ex-situ*-Physisorptionsexperimente ab, was den unzugänglichen Poren zugeschrieben wird. Der Anteil der unzugänglichen Porosität unterscheidet sich für beide Monolithe, korreliert jedoch mit den Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Behandlung.

Im zweiten Teil der Arbeit galt es, die SiO₂-Monolithe mit einem Organokatalysator zu funktionalisieren und zwecks ihres Einsatzes als heterogene Durchflussreaktoren zu analysieren. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das verwendete Lösungsmittel die longitudinale Funktionalisierungshomogenität maßgeblich beeinflusst. Während die Funktionalisierung in Ethanol eine homogene Katalysatorverteilung zur Folge hatte, zeigte sie eine ausgeprägte Inhomogenität in Toluol. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Konzentration des Katalysatorpräkursors, der Temperatur und der Mesoporengröße. In der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation konnten mit den funktionalisierten Monolithen hohe Ausbeuten erzielt werden. Durch eine Verringerung der Oberflächenkonzentration des Katalysators ließ sich dessen Effizienz weiter steigern, was auf den kooperativen Effekt zwischen dem Aminopropylkatalysator und den benachbarten Silanolgruppen zurückgeführt wurde. Zusätzlich konnte durch eine Variation der Edukte die vielseitige Anwendbarkeit der Monolithe demonstriert werden. Im dritten Teil der Arbeit wurden neben den SiO₂-Monolithen die in HPLC-Säulen gepackten, funktionalisierten LiChrospher®-Partikel erfolgreich als Durchflussreaktor verwendet. Diese wiesen eine vergleichbare katalytische Effizienz auf. Aufgrund der großen Katalysatormenge innerhalb der Reaktoren konnten die Ausbeuten dennoch erhöht werden und sind vergleichbar mit den Ausbeuten, die mehrere, hintereinander geschaltete Monolithe erzielten.

Abstract

In the first part of this thesis, two silica monoliths bearing different mesopore sizes were thoroughly characterized by physisorption and small angle neutron scattering experiments. It was shown that the desorption behavior of the mesopores was determined by pore blocking effects in both monoliths depending on their mesopore size. By applying the concept of chord-length distribution (CLD), the adsorption and desorption behavior of each monolith was investigated. From the CLD several parameters were calculated, e.g. the mesopore size and surface area. These quantities partially deviated from the *ex-situ*-physisorption measurements which was explained by the presence of inaccessible pores. The number of inaccessible pores differs for both monoliths. However, it correlates well with the conditions during hydrothermal treatment.

The objective of the second part was the functionalization of the silica monoliths with an organocatalyst and the following establishment as a heterogeneous reactor in continuous-flow catalysis. It was demonstrated that the solvent used for functionalization has a pronounced impact on the longitudinal functionalization homogeneity. In the case of ethanol, functionalization occurred homogeneously throughout the whole monolith, whereas a distinctive functionalization gradient resulted from the grafting in toluene. This behavior is independent of the concentration of the catalyst precursor, the reaction temperature, and the mesopore size. Afterwards, the functionalized monoliths were tested in the continuously-flow catalyzed Knoevenagel-Reaction between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate in which they showed a good catalytic performance. Decreasing the surface coverage of the catalyst led to an enhanced catalytic performance due to the cooperative effect between the aminopropyl catalyst and the surface silanol groups. The applicability of the functionalized monoliths was further demonstrated by an enhanced substrate screening. Additionally, in the third part of this work, mesoporous functionalized silica particles (LiChrospher®) were tested in the Knoevenagel-Reaction. Compared to the functionalized monoliths, they offered a similar catalytic performance. However, because of the higher catalyst loading inside the reactors, the overall productivity was enhanced yet being comparable to the productivity of the numbering-up setup of several functionalized monoliths.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	VI
Kurzfassung.....	IX
Abstract.....	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen & aktueller Forschungsstand	6
2.1 Synthese hierarchischer SiO ₂ -Monolithe.....	6
2.2 Funktionalisierung poröser SiO ₂ -Materialien.....	9
2.3 Die basenkatalysierte Knoevenagel-Kondensation mit homogenen und heterogenen Katalysatoren.....	13
2.4 Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss	16
2.5 Charakterisierung poröser Materialien mittels Physisorptionsexperimenten.....	18
2.6 Kleinwinkelneutronenstreuung poröser Systeme	27
3 Ergebnisse & Diskussion	34
3.1 Charakterisierung der SiO ₂ -Monolithe mittels <i>ex-situ</i> -Physisorptionsmessungen.....	34
3.2 <i>Hysteresse-Scanning</i> -Kurven eines templatierten SiO ₂ -Materials mit kugelförmigen Mesoporen.....	40
3.3 Charakterisierung der SiO ₂ -Monolithe mittels <i>in-situ</i> -SANS- und Stickstoff-physisorptionsexperimenten.....	42
3.4 Funktionalisierung der SiO ₂ -Monolithe im Durchfluss.....	58
3.4.1 Immobilisierung von APTMS in Ethanol	60
3.4.2 Immobilisierung von APTMS in Toluol.....	69
3.4.3 Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie.....	75
3.4.4 Katalysatortests der aminofunktionalisierten SiO ₂ -Monolithe im Durchfluss	76
3.5 Charakterisierung und Funktionalisierung der LiChrospher®-Partikel	88
3.5.1 Charakterisierung der unfunktionalisierten LiChrospher®-Partikel.....	88
3.5.2 <i>Hysteresse-Scanning</i> -Kurven der LiChrospher®-Partikel	94
3.5.3 Funktionalisierung der LiChrospher®-Partikel mit APTMS.....	95
3.5.4 Einsatz der LiChrospher®-Partikel in der Knoevenagel-Kondensation	101
3.6 Vergleich der SiO ₂ -Monolithe und der gepackten LiChrospher®-Partikel miteinander und mit literaturbekannten Durchflussreaktoren	109
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	113
5 Experimentaltteil	117

5.1	Charakterisierungsmethoden	117
5.2	Chemikalien und Materialien	120
5.3	Arbeitsvorschriften.....	122
5.3.1	Herstellung der SiO ₂ -Monolithreaktoren	122
5.3.2	Synthese des SiO ₂ -Materials mit kugelförmigen Mesoporen	123
5.3.3	Funktionalisierung der porösen SiO ₂ -Materialien.....	124
5.3.4	Katalytische Testreaktionen	126
5.4	Synthese und Charakterisierung der Knoevenagel-Produkte	129
6	Literatur	134
7	Anhang	143
7.1	Physisorptionsmessungen.....	143
7.1.1	Physisorptionsdaten der funktionalisierten Monolithe-I	143
7.1.2	Physisorptionsdaten der funktionalisierten Monolithe-II.....	144
7.1.3	Physisorptionsdaten der funktionalisierten LiChrospher®-Partikel	146
7.2	Streukurven von Monolith-I und -II	146
7.3	NMR-Spektren	149
7.4	Gaschromatogramme und Kalibriergeraden.....	154
7.5	DRIFT-Spektren.....	157
7.6	TG-MS.....	157
7.7	Elementaranalyse.....	158
7.8	Publikationen.....	161

Abkürzungsverzeichnis

arb. unit	willkürliche Einheit (engl. <i>arbitrary units</i>)
abs.	absolut
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilan
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
Äq.	Äquivalente
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Methode nach Barrett, Joyner und Halenda
d	Duplett
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier- Transformationspektroskopie
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
IR	Infrarot(-spektroskopie)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
m	Multiplett
MOFs	Metallorganische Gerüstverbindungen (engl. <i>metal-organic frameworks</i>)
Mol-%	Molprozent
MPA	Moving Point Average

MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NLDFT	Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PEO	Polyethylenglycol
PhMe	Toluol
PIB	Polyisobutylen
ppm	Parts per million
q	Quartett
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>revolutions per minute</i>)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TOF	Wechselzahl (engl. <i>Turnover Frequency</i>)

1 Einleitung

Poröse Materialien werden vielfach im Bereich der heterogenen Katalyse eingesetzt. Diese Materialien basieren größtenteils auf porösen Metalloxiden, Polymeren und anorganisch-organischen Hybridmaterialien.^[1–9] Hierbei eignen sich insbesondere poröse Systeme auf der Basis von Silica (SiO_2) als Trägermaterialien für unterschiedliche Katalysatoren. SiO_2 -Materialien sind chemisch und mechanisch stabil und besitzen häufig große Oberflächen von mehreren hundert Quadratmetern pro Gramm^[10,11] Auf diese Oberfläche können verschiedene Substrate gebunden (funktionalisiert, immobilisiert) werden. Die Vielfalt der zu immobilisierenden Katalysatormotive umfasst metallhaltige und metallfreie Katalysatoren (Organokatalysatoren) bis hin zu Makromolekülen wie beispielsweise Enzyme oder Proteine.^[12,13] Durch die Verankerung eines homogenen Katalysators auf der Oberfläche wird ein großer Nachteil der homogenen Katalyse, die Abtrennung des meist aufwändig synthetisierten Katalysators von der Reaktionslösung, vermieden, woraus eine verbesserte Wiederverwendbarkeit des heterogenen Katalysators resultiert. Zusätzlich erlaubt der Einsatz eines funktionalisierten SiO_2 -Materials dessen Implementierung innerhalb eines sogenannten Durchflussreaktors, wodurch im Idealfall ein kontinuierlicher Betrieb auch mehrerer Reaktoren, ohne die zeitliche Unterbrechung der Reaktion, möglich ist.^[14–19]

Bei den meisten im Bereich der heterogenen Katalyse verwendeten SiO_2 -Trägermaterialien handelt es sich um Partikel, die eine geordnete Porenstruktur, aber oftmals eine undefinierte Partikelform und -größe aufweisen.^[20–25] Während die geordnete Porenstruktur die Charakterisierung mittels zahlreicher physikalisch-chemischer Methoden erlaubt (Röntgenstreuung, Transmissionselektronenmikroskopie etc.), resultieren aus der uneinheitlichen Partikelform und -größe unter Umständen verminderte Strömungs- und Diffusionseigenschaften, die den Einsatz dieser Materialien im Rahmen der Durchflusskatalyse erschweren.^[26,27] Eine Alternative zu diesen Systemen sind hierarchische meso- und makroporöse SiO_2 -Monolithe.^[28–31] Diese bestehen aus einem kontinuierlichen makroporösen Netzwerk (μm -Skala), durch das ein gleichmäßiger Massentransport gewährleistet wird. Innerhalb des SiO_2 -Skeletts befinden sich Mesoporen (nm-Skala), die aufgrund ihrer großen Oberfläche die Immobilisierung einer großen Katalysatormenge erlauben. Die Synthese von SiO_2 -Monolithen mit einer meso- und makroporösen Struktur basiert auf den Arbeiten von Nakanishi *et al.* und wurde von Hara *et*

al. modifiziert.^[32–35] Dieser sogenannte Nakanishi-Prozess ermöglicht die gezielte Einstellung der Meso- und Makroporengröße, um diese dem entsprechenden Anwendungsfall anzupassen. Obwohl hierarchische SiO₂-Monolithe über die genannten vorteilhaften Eigenschaften verfügen, erschwert ihr ungeordnetes Porensystem eine Charakterisierung mit den gängigen Analysemethoden.^[36] So handelt es sich beispielsweise bei der Physisorption um eine Standardmethode für die qualitative und quantitative Bestimmung diverser Porositätsparameter (Oberfläche, Porengröße und -volumen).^[37,38] Die Anwendbarkeit dieser Methode beruht jedoch auf der Annahme einer definierten Porengeometrie. Obwohl diese Annahme für geordnete Porensysteme gültig ist, erschwert ein ungeordnetes (Meso-)Porensystem die Charakterisierung ungemein.

Um die Annahme einer definierten Porengeometrie zu vermeiden, bietet sich die Analyse mit der Kleinwinkelröntgen- (SAXS) oder Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) an.^[39–42] Das Grundprinzip basiert auf dem Streuvorgang an einer Phasengrenze. Im Falle der SiO₂-Monolithe bezieht sich diese auf die Nanoporen und das SiO₂-Skelett. Dabei betrachtet die Methode die Eigenschaften eines relativ großen Volumenanteils des Materials, wodurch eine fehlerhafte Interpretation lokaler Gegebenheiten ausgeschlossen wird. Aufgrund des uneinheitlichen Porennetzwerks und der ungeordneten Porenstruktur der SiO₂-Monolithe zeigen die Streukurven keine charakteristischen Merkmale (z.B. ausgeprägte Reflexe), an denen normalerweise die Analyse möglich wäre. Um die poröse Struktur dieses Materials dennoch analysieren zu können, bietet sich das Konzept der Segmentlängenverteilung (engl. *chord-length distribution*, kurz CLD) an.^[43] Mit diesem Konzept lassen sich verschiedene Parameter des porösen Materials (Porengröße, Oberfläche) bestimmen und mit den Ergebnissen anderer Methoden vergleichen, um eine von der Porengeometrie unabhängige Materialcharakterisierung zu gewährleisten. Ein weiterer Vorteil der Kleinwinkelstreuung besteht darin, sie mit anderen physikalisch-chemischen Methoden, wie beispielsweise der Physisorption, *in-situ* kombinieren zu können.^[44–46] Dies erlaubt die Messung von Streukurven an jedem einzelnen Adsorptions- und Desorptionsschritt, wodurch das Sorptionsverhalten und die Konnektivität der Mikro- und Mesoporen untersucht werden können.

Die Mesoporengröße und -konnektivität ist dabei ein entscheidender Parameter für den Einsatz der SiO₂-Monolithe im Rahmen der Durchflussskatalyse, da die katalytischen Eigenschaften der Materialien insbesondere von der Diffusionsgeschwindigkeit der

Reaktanten in die Poren abhängen.^[47,48] Bevor die SiO₂-Monolithe jedoch als Katalysatoren verwendet werden können, ist deren Oberflächenfunktionalisierung notwendig. Häufig erfolgt die Funktionalisierung anhand einer postsynthetischen Immobilisierungsstrategie (sog. *Grafting*).^[49,50] Dazu wird ein geeigneter Katalysator kovalent an die SiO₂-Oberfläche gebunden. Diese Methode ermöglicht die Immobilisierung unterschiedlicher Katalysatormotive auf dem Trägermaterial.^[51–55] Zur Verwendung als Durchflussreaktor ist die Ummantelung der SiO₂-Monolithe mit einem geeigneten Material erforderlich, um sie anschließend mit einer Pumpenapparatur zu verbinden. In der Literatur finden sich diesbezüglich verschiedene Vorgehensweisen. Eine Möglichkeit stellt die Ummantelung mit einem PTFE-Schrumpfschlauch dar, der im Zuge einer Temperaturerhöhung radial an die SiO₂-Monolithe gepresst wird.^[56] PTFE weist jedoch eine geringe mechanische Stabilität auf, was den Einsatz in der Durchflusskatalyse erschwert. Weitere Ansätze beinhalten die Ummantelung mit einem Glasröhrchen.^[57] Der praktische Einsatz gestaltet sich jedoch aufgrund der Zerbrechlichkeit des Glases schwierig. Eine Alternative stellt die Ummantelung mit Polyetheretherketon (PEEK) dar. Dieses ist chemisch und mechanisch sehr stabil.^[58,59] Die Dichtheit wird durch das Zusammenspiel zwischen PEEK und einem PTFE-Schrumpfschlauch gewährleistet.

Bedingt durch die hohen Temperaturen des Ummantelungsprozesses ist die Funktionalisierung der SiO₂-Monolithe mit einem Organokatalysator vor der Ummantelung jedoch nicht möglich, da dieser bei den hohen Temperaturen degradieren würde. Vielmehr bietet es sich an, die ummantelten SiO₂-Monolithe direkt im Durchfluss zu funktionalisieren. Dazu wird der Katalysatorpräkursor gelöst und kontinuierlich durch den Reaktor gepumpt. Ein ähnliches Vorgehen findet sich in den Arbeiten von El Kadib *et al.* und Tallarek *et al.*^[60,61] Bei der Funktionalisierung im Durchfluss ist es hingegen unklar, wie sich der Katalysator innerhalb des SiO₂-Monolithen verteilt. Zum einen ist eine homogene Verteilung des Katalysators innerhalb des gesamten SiO₂-Monolithen denkbar. Zum anderen ist die Bildung eines ausgeprägten Gradienten möglich, wobei ein Teil des SiO₂-Monolithen bevorzugt funktionalisiert wird. Dieser Gradient könnte die katalytischen Eigenschaften des Materials, beispielsweise aufgrund veränderter Diffusionsgeschwindigkeiten infolge des Blockierens kleinerer Poren beeinflussen.^[62] Sharma *et al.* konnten für die Funktionalisierung eines SiO₂-Materials im Batchreaktor demonstrieren, dass bereits das Lösungsmittel die lokale Verteilung des Katalysators maßgeblich beeinflusst.^[63,64] Die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet funktionalisierter SiO₂-Monolithe widmen sich dieser Problematik allerdings nicht.

Vielmehr werden zufällig ausgewählte Stellen des heterogenen Materials untersucht und daraus verschiedene Parameter (z.B. die Katalysatorbeladung) ermittelt, ohne das Vorhandensein eines Funktionalisierungsgradienten zu berücksichtigen.^[60,61]

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Analyse zweier SiO₂-Monolithe unterschiedlicher Mesoporosität und eines SiO₂-Materials mit kugelförmigen Mesoporen mit Hilfe verschiedener Physisorptionsmessungen, um das mikro- und mesoporöse Netzwerk der Materialien zu untersuchen. Zusätzlich erfolgt für beide SiO₂-Monolithe die Analyse mittels Stickstoffphysisorptions- und Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten, um das Sorptionsverhalten innerhalb der Poren zu analysieren und die Validität der *ex-situ*-Physisorptionsmessungen zu überprüfen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Fragestellung erörtert, ob die Funktionalisierung der SiO₂-Monolithe im Durchfluss zu einer inhomogenen Katalysatorverteilung führt. Zu diesem Zweck werden die ummantelten SiO₂-Monolithe mit (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMS) als basischem Organokatalysator in Ethanol und Toluol funktionalisiert, der Länge nach in drei gleichgroße Teilstücke zersägt und unabhängig voneinander mittels Argonphysisorption und elementaranalytischen Messungen untersucht (Abbildung 1.1).

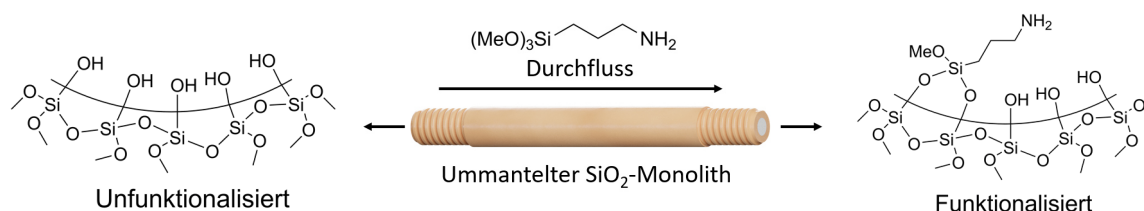


Abbildung 1.1: Oberflächenfunktionalisierung eines ummantelten SiO₂-Monolithen mit APTMS im Durchfluss.

Durch die Sorptionsmessungen soll der Einfluss der Funktionalisierung auf die Porosität untersucht werden. Mit Hilfe der Elementaranalyse wird die Katalysatorbeladung und damit die Menge des immobilisierten Katalysators innerhalb der SiO₂-Monolithe quantifiziert. Die Analyse eines funktionalisierten Monolithen mittels *Time-of-Flight*-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) erlaubt zusätzlich die Untersuchung der radialen Katalysatorverteilung. Des Weiteren wird die Funktionalisierung bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, um nicht nur den Einfluss des Lösungsmittels, sondern auch den Einfluss der Temperatur auf die Funktionalisierungshomogenität zu ermitteln. Zur

Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der funktionalisierten SiO₂-Monolithe werden diese im Rahmen der Knoevenagel-Kondensation als Durchflussreaktor eingesetzt. Diese ist eine etablierte Reaktion zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und gilt als Referenzreaktion für aminofunktionalisierte Materialien.^[65–67] Durch die Verwendung von zwei SiO₂-Monolithen mit unterschiedlichen Mesoporengrößen ist es möglich, bei variierenden Flussraten nicht nur den Einfluss der Funktionalisierungshomogenität, sondern auch den Einfluss der Mesoporengröße auf die Katalyse getrennt voneinander untersuchen zu können. Zusätzlich soll durch den Einsatz verschiedener Edukte und eines Langzeittests der Anwendungsbereich der funktionalisierten SiO₂-Monolithen erweitert werden.

Das dritte und letzte Kapitel behandelt die Funktionalisierung kommerziell erhältlicher, poröser SiO₂-Partikel. Diese sogenannten LiChrospher®-Partikel der Firma Merck werden üblicherweise in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt und besitzen optimierte Materialeigenschaften für den Einsatz im Durchfluss, weswegen sie ein geeignetes Vergleichssystem zu den funktionalisierten SiO₂-Monolithen darstellen.^[68] Das poröse System dieser Partikel wird durch verschiedene Physisorptionsmessungen analysiert. Durch diesen Vergleich soll letztlich untersucht werden, ob die synthetisierten und funktionalisierten SiO₂-Monolithe eine alternative zu kommerziellen Materialien darstellen.

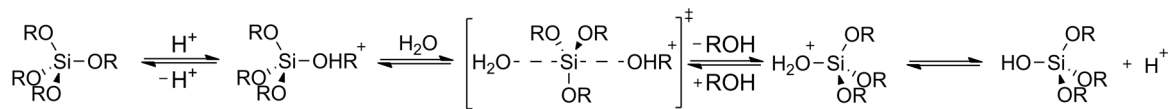
2 Theoretische Grundlagen & aktueller Forschungsstand

2.1 Synthese hierarchischer SiO₂-Monolithe

Die Herstellung der meisten porösen SiO₂-Materialien basiert auf einer templatgesteuerten Synthesestrategie.^[69,70] Dazu wird ein SiO₂-Präkursor in der Gegenwart eines Templates (Tensid, Polymer etc.) hydrolysiert. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen der hydrolysierten SiO₂-Spezies und dem Templat wird im Verlauf der Synthese eine poröse Struktur erhalten, die insbesondere von der Struktur und den chemischen Eigenschaften des Templates bestimmt wird.^[71–75] Für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten SiO₂-Monolithe wird ein organisches Polymer (PEO) verwendet, um während der Sol-Gel-Reaktion eine Phasentrennung zu erzeugen, die, kombiniert mit einer hydrothermalen Behandlung, letztendlich die Synthese eines SiO₂-Monolithen mit einem bimodalen Porensystem (Meso- und Makroporen) erlaubt. Diese Synthesestrategie geht auf die Arbeiten von Nakanishi *et al.* zurück.^[32,76,77] Im Laufe der letzten 30 Jahre wurde die Synthese optimiert, um u.a. die Meso- und Makroporengröße gezielt einstellen zu können.^[78–80] Die im Folgenden dargestellten Reaktionsschritte dieser Synthese, die einzeln und parallel zueinander stattfinden, unterteilen sich in die Hydrolyse und Kondensation des SiO₂-Präkursors, die Phasentrennung, die Gelierung des Sols, die Alterung und die hydrothermale Behandlung der gelierten Monolithe, den Austausch des Lösungsmittels sowie die abschließende Kalzinierung.

Zu Beginn der Synthese erfolgt die Hydrolyse des SiO₂-Präkursors. Hierbei handelt es sich meistens um ein unterschiedlich substituierendes Alkoxysilan. Die Hydrolyse kann dabei sowohl säure- als auch basenkatalysiert stattfinden.^[81] Im Falle der säurekatalysierten Hydrolyse erfolgt zuerst die Protonierung einer Alkoxygruppe (Abbildung 2.1a). Anschließend führt der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls zur Abspaltung der protonierten Spezies, woraufhin sich eine Si-OH-Bindung ausbildet. Die basenkatalysierte Hydrolyse startet hingegen mit einem nukleophilen Angriff eines Hydroxidions (Abbildung 2.1b). Durch die Abspaltung eines Alkoxids wird auch in diesem Fall eine Si-OH-Bindung ausgebildet. Die Hydrolysegeschwindigkeit wird dabei maßgeblich von den Substituenten des Alkoxysilans bestimmt, wobei sterisch anspruchsvolle Substituenten die Hydrolysegeschwindigkeit verlangsamen. Aus diesem Grund wird für die Synthese der Monolithe Tetramethylorthosilicat (TMOS) oder Tetraethylorthosilicat (TEOS) verwendet,

a) Säurekatalyse



a) Basenkatalyse

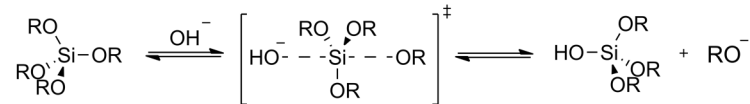


Abbildung 2.1: Säure- (a) und basenkatalysierte (b) Hydrolyse eines Alkoxysilans.

da diese ausreichend schnell hydrolysieren.^[34] Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Synthese ist ausschließlich die basenkatalysierte Hydrolyse von Bedeutung, da der isoelektrische Punkt von SiO_2 ($\text{pH} \sim 2,2$) unterhalb des pH -Werts der sauren Essigsäurelösung liegt ($\text{pH} \sim 4,3$).^[82] Aus diesem Grund wird im Folgenden lediglich die basenkatalysierte Kondensationsreaktion betrachtet. Im ersten Schritt erfolgt die Abstraktion eines Protons der SiOH -Bindung durch ein Hydroxidion (Abbildung 2.2). Das negativ geladene Alkoxid greift in einer Folgereaktion ein weiteres Alkoxysilan an, wobei eine Siloxanbindung (Si-O-Si) ausgebildet wird. Obwohl das Alkoxid prinzipiell sowohl ein hydrolysiertes als auch ein nicht-hydrolysiertes Alkoxysilan angreifen kann, erfolgt die Kondensationsreaktion mit einem hydrolysierten Alkoxysilan aufgrund sterischer und elektronischer Effekte schneller.

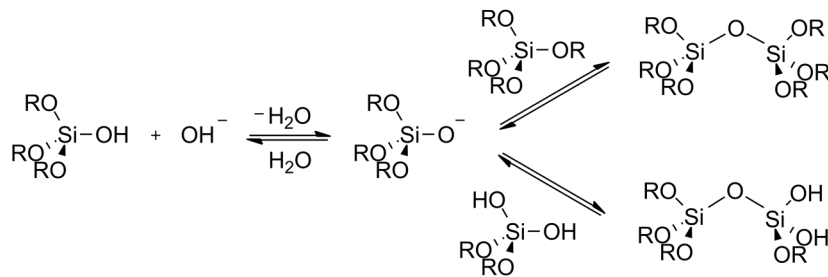


Abbildung 2.2: Basenkatalysierte Kondensation der hydrolysierten SiO_2 -Spezies. Aus der Kondensationsreaktion resultiert eine Siloxanbindung.

Durch die fortlaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen wird sukzessive ein SiO_2 -Netzwerk gebildet. Nach einer bestimmten Reaktionszeit erfolgt die Phasentrennung (spinodale Entmischung), infolgedessen sich die Reaktionslösung in eine SiO_2 - und eine Lösungsmittelreiche Phase trennt.^[83] Entscheidend ist dabei die Polarität des verwendeten Polymers. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten PEG-Moleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Oberflächen der wachsenden SiO_2 -Keime aus.

Aufgrund dessen verringert sich die Löslichkeit der PEG-Moleküle innerhalb der Lösungsmittels (hier: Wasser), was letztlich die Phasentrennung und die Einbettung des Polymers in die SiO₂-reiche Phase begünstigt.

In den darauffolgenden Teilschritten, der Gelierung und der Alterung, hat sich am Ende der Phasentrennung ein Festkörper gebildet. Innerhalb dieses Festkörpers laufen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen weiterhin ab, sodass es zur Ausbildung eines verzweigten SiO₂-Netzwerks kommt. Die Verknüpfung der Siliziumatome untereinander über Sauerstoffatome erhöht sich dabei kontinuierlich. Durch die zunehmende Verzweigung der SiO₂-Einheiten schrumpft das Volumen des Festkörpers merklich, wobei gleichzeitig die mechanische Stabilität des Festkörpers steigt. Wie Meunier *et al.* zeigen konnten, beeinflusst die Temperatur während dieser Teilreaktionen die Makroporengröße.^[84] Eine Temperaturerhöhung um lediglich 1,5 °C bewirkt eine Verkleinerung der Makroporen um den Faktor zwei. Da im Zuge der späteren katalytischen Testreaktionen der Massetransport durch das makroporöse Netzwerk konstant gehalten werden soll, ist eine exakte Temperaturkontrolle während der Gelierungsreaktionen essenziell.

Zur Generierung der Mesoporen bedarf es der hydrothermalen Behandlung der Monolithe mit einer sauren Harnstofflösung. Grundlage dafür sind die in dem SiO₂-Gerüst befindlichen Mikroporen.^[79,85] Im Sinne der Ostwald-Reifung ist die Löslichkeit eines Festkörpers u.a. von dessen Oberflächenrauigkeit abhängig.^[86] Während der hydrothermalen Behandlung zersetzt sich Harnstoff zu Ammoniak. Dieserätzt die Oberfläche kontinuierlich an. Die gelösten SiO₂-Spezies gehen dadurch in Lösung und scheiden sich an einer anderen Stelle des Materials ab, wodurch die Rauigkeit der Oberfläche sukzessive verringert wird. Aus diesem Grund wird der Anteil der Mikroporen innerhalb des SiO₂-Gerüsts immer weiter verringert, wobei sich gleichzeitig Mesoporen bilden. Der Anteil und die Größe dieser Mesoporen kann durch die Temperatur und die Dauer der hydrothermalen Behandlung beeinflusst werden. So konnten Hara *et al.* zeigen, dass eine Erhöhung der Temperatur und eine Verlängerung der Reaktionszeit die Mikroporosität verringert, während die Mesoporengröße im Allgemeinen zunimmt.^[80]

Durch einen mehrtägigen Lösungsmittelaustausch mit Methanol wird der Anteil des organischen Materials innerhalb der Monolithe schrittweise verringert. Durch den abschließenden Kalzinierungsschritt, bei dem die Monolithe mehrere Stunden erhöhten

Temperaturen ausgesetzt werden, verbrennt das Polymer komplett, sodass rein anorganische SiO₂-Monolithe gebildet werden.

2.2 Funktionalisierung poröser SiO₂-Materialien

Die Funktionalisierung poröser SiO₂-Materialien bezieht sich in diesem Kapitel auf die Oberflächenfunktionalisierung. Die Oberfläche besteht aus verschiedenen Silanol- und Siloxangruppen (Abbildung 2.3), wobei das Verhältnis der einzelnen Gruppen zueinander von den Synthesebedingungen und insbesondere von der thermischen Behandlung des Materials abhängt.^[87,88] Durch eine Temperaturerhöhung kondensieren die einzelnen Silanole sukzessive zu Siloxanen, infolgedessen Wasser abgespalten wird. Diese Kondensationsreaktion geschieht über einen weiten Temperaturbereich, sodass die Oberfläche erst ab ca. 1100 °C nahezu vollständig dehydroxyliert vorliegt.^[89] Für die Anzahl der oberflächen-gebundenen Silanolgruppen gilt der von Zhuravlev postulierte Wert von 4,6 OH-Gruppen pro nm² als allgemein anerkannt, was einer Oberflächenkonzentration von 8 µmol OH-Gruppen pro m² entspricht.^[90] Dennoch konnten für verschiedene SiO₂-Materialien signifikante Abweichungen von diesem Wert ermittelt werden.^[91,92]

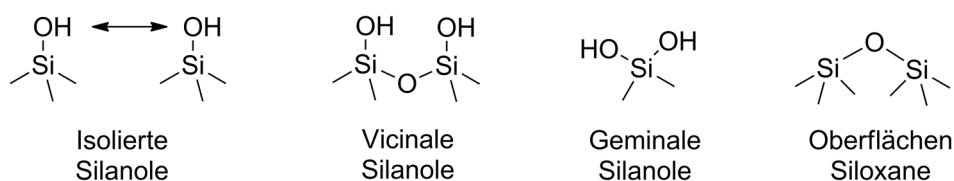


Abbildung 2.3: Silanol- und Siloxangruppen auf der Oberfläche von SiO₂. Die abgebildeten Bindungslängen und -winkel entsprechen nicht zwangsweise den real existierenden Bindungslängen und -winkeln.

Die Immobilisierung eines Substrats kann anhand dessen Wechselwirkung mit der SiO₂-Oberfläche klassifiziert werden.^[13,93] Unterteilt wird dabei in die kovalente und nicht-kovalente Anbindung. Die nicht-kovalente Anbindung zeichnet sich durch schwächere Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Trägermaterial aus. Darunter fällt beispielsweise die Anbindung über van-der-Waals- oder elektrostatische Wechselwirkungen. Diese Immobilisierungsstrategien werden häufig für größere Moleküle (Proteine oder Enzyme) verwendet, da hierbei eine ausreichend große Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem Substrat erzielt wird.^[94–96] Bei der nicht-kovalenten Anbindung besteht die Gefahr, dass das Substrat aufgrund der schwachen Wechselwirkungen im Laufe der

Anwendung aus dem Material herausgewaschen wird. Dies erschwert die Wiederverwendbarkeit des funktionalisierten Materials, da dieses erneut mit dem Substrat beladen werden muss. Die Immobilisierung kleinerer Substrate wie beispielsweise Organokatalysatoren erfolgt dagegen kovalent.^[10,49] Hierdurch wird ein Auswaschen des Katalysators erschwert oder sogar komplett vermieden. Die kovalente Anbindung kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden. So ist es möglich, während der Synthese des porösen Trägermaterials einen geeigneten Katalysatorpräkursor hinzuzugeben, sodass dieser in das anorganische Gerüst eingebaut wird (Cokondensation).^[97,98] Häufig werden für diesen Zweck Alkoxysilane verwendet. Diese hydrolysieren im Laufe der Synthese und kondensieren mit anderen Alkoxysilanen (z.B. TMOS oder TEOS), wodurch das poröse Gerüst des Festkörpers gebildet wird. Eine thermische Behandlung des Materials ist, wie es beispielsweise beim Kalzinieren oder – wie in dieser Arbeit – während des Ummantelns der Monolithe erforderlich ist, nicht möglich, da die meisten Organokatalysatoren bei den hohen Temperaturen degradieren.

Neben der Cokondensation stellt die postsynthetische Funktionalisierung (*Grafting*) eine Alternative für die kovalente Anbindung eines Organokatalysators dar.^[99] Das bereits synthetisierte und thermisch behandelte, poröse Trägermaterial wird mit einem geeigneten Katalysatorpräkursor (Alkoxysilan, Chlorsilan etc.) umgesetzt, wodurch große Katalysatormengen immobilisiert werden können. Dennoch besteht die Gefahr, dass die Immobilisierung der Präkursoren lediglich an der äußeren Oberfläche und den Poreneingängen erfolgt, bevor diese, bedingt durch die porengrößenabhängige Diffusionsgeschwindigkeit, in das Innere der Poren gelangen.^[100] Der Präkursor reagiert mit den Oberflächensilanolgruppen, wodurch das Katalysatormotiv über eine oder mehrere Siloxanbindungen und der Abspaltung der entsprechenden Abgangsgruppe (Alkohol oder HCl) kovalent an die Oberfläche gebunden wird (Abbildung 2.4). Gegenüber den Chlorsilanen bieten die Alkoxysilane den Vorteil, dass bei deren Hydrolyse kein aggressives

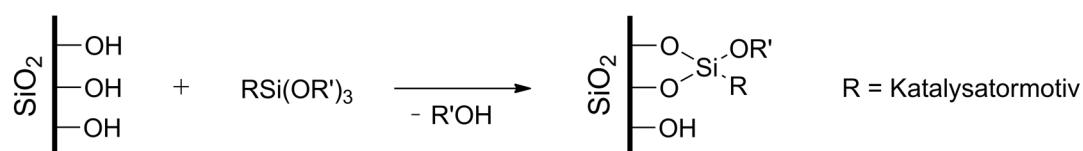


Abbildung 2.4: Postsynthetische Funktionalisierung einer SiO₂-Oberfläche (*Grafting*). Die Oberflächensilanolgruppen reagieren mit dem Katalysatorpräkursor (dargestellt als Trialcoxysilan) unter der Ausbildung mehrerer Siloxanbindungen, wodurch das Katalysatormotiv R kovalent an die Oberfläche gebunden wird.

HCl entsteht, welches das poröse Trägermaterial oder bereits immobilisierte Katalysatorgruppen angreifen würde. Die Anzahl der Siloxanbindungen, über die die Immobilisierung erfolgt, hängt dabei von der Struktur des Präkursors ab, welcher entweder als mono-, di- oder tri-Alkoxyspezies vorliegt.^[101–103] Während für die häufig verwendeten Trialkoxysilane $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ prinzipiell eine Anbindung über drei Siloxanbindungen möglich ist, beobachtet man in den meisten Fällen eine Anbindung über lediglich ein bis zwei Siloxanbindungen, welches sterischen Effekten zugeschrieben wird.^[104] Sowohl die Cokondensation als auch das Grafting sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Die postsynthetische Funktionalisierung eines porösen SiO_2 -Materials erfolgt üblicherweise in der Flüssigphase oder über die Abscheidung aus der Gasphase.^[105–108] Für die Funktionalisierung in der Flüssigphase wird der Katalysatorpräcursor in einem Lösungsmittel (z.B. Ethanol oder Toluol) gelöst und das SiO_2 -Material anschließend darin suspendiert. Dabei entscheidet die chemische Natur des Katalysators und die thermische Behandlung des SiO_2 -Materials, ob die Verwendung eines wasserfreien Lösungsmittels erforderlich ist.^[50,109–112] So wurde beispielsweise für die postsynthetische Funktionalisierung von MCM-41 mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) als basischem Organo-katalysator in Toluol gezeigt, dass die sukzessive Erhöhung des Wassergehaltes die *Clusterbildung* des Präkursors begünstigt (Abbildung 2.6).^[113] Daraus resultiert eine inhomogene Verteilung des Katalysators auf der Oberfläche, was eine negative Beeinflussung des katalytischen Verhaltens bewirkt. Für die Immobilisierung einer Aminopropylgruppe wurde im Rahmen dieser Arbeit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) als Präcursor verwendet, dessen Anbindung an die Oberfläche bereits ohne die

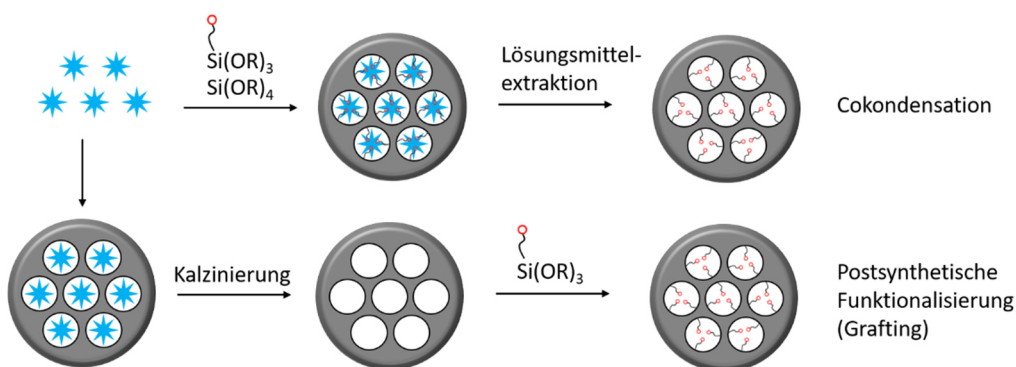


Abbildung 2.5: Funktionalisierung eines porösen SiO_2 -Materials durch (a) die Cokondensation und (b) das postsynthetische *Grafting*. Im Sinne der Übersichtlichkeit ist die Funktionalisierung anhand eines geordneten SiO_2 -Materials dargestellt. In Blau ist das strukturdirektierende Reagenz, in Rot die funktionelle Gruppe des Katalysatorpräkursors abgebildet. Abbildung angelehnt an Brühwiler.^[49]

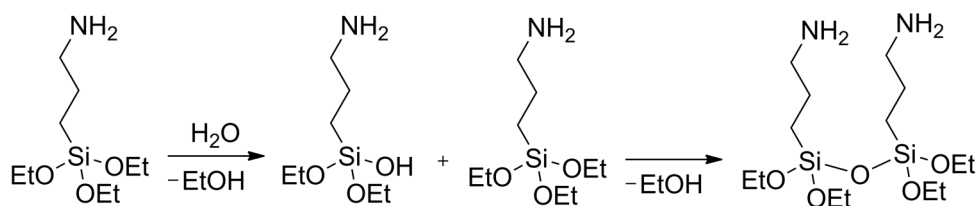


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der durch Wasser initiierten Kondensationsreaktion zweier Aminoalkoxysilane (hier: APTES).

Zugabe eines Katalysators erfolgt. Die primäre Aminogruppe bildet dabei Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche aus, was den nukleophilen Angriff dieser Spezies auf das Siliziumatom des Präkursors erleichtert.^[114] Neben dem Einfluss des Wassergehaltes und des Alkoxyierungsgrades des Präkursors wird die Funktionalisierung maßgeblich von dem verwendeten Lösungsmittel beeinflusst.^[63,109,115] So konnten Sharma *et al.* zeigen, dass das Lösungsmittel die lokale Verteilung der Aminopropylgruppe beeinflusst.^[64] Aus der Oberflächenfunktionalisierung von MCM-41 mit APTMS in Ethanol (polar-protisch) resultierte eine verringerte Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppe im Vergleich zur Funktionalisierung in Toluol (aprotisch). Diese Beobachtung wird der Fähigkeit des Ethanols zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zugeschrieben. Als polar-protisches Lösungsmittel vermag Ethanol die in Lösung befindlichen APTMS-Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen voneinander zu trennen, weswegen diese im Zuge der Oberflächenfunktionalisierung isoliert voneinander immobilisiert werden (Abbildung 2.7a). Toluol ist dazu nicht in der Lage, wodurch die APTMS-Moleküle in Lösung untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und so in Form kleinerer „Ansammlungen“ immobilisiert werden (Abbildung 2.7b).

Des Weiteren kann der Mindestabstand der Aminopropylgruppe durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Kopfgruppen teilweise gesteuert werden.^[116] Hicks und Jones demonstrierten dies durch die Bildung eines Imins zwischen APTMS und Benzaldehyd, was den Platzbedarf des Präkursors vergrößerte.^[117] Dieser wurde anschließend auf SBA-15 immobilisiert und die Iminbindung katalytisch gespalten. Mit einem fluoreszierenden Pyrenderivat konnten die Autoren einen bevorzugten Mindestabstand zwischen den Aminopropylgruppen nachweisen. Gartmann und Brühwiler gelang es hingegen, durch eine Variation der zu hydrolysierenden Abgangsgruppe die externe Oberfläche verschiedener

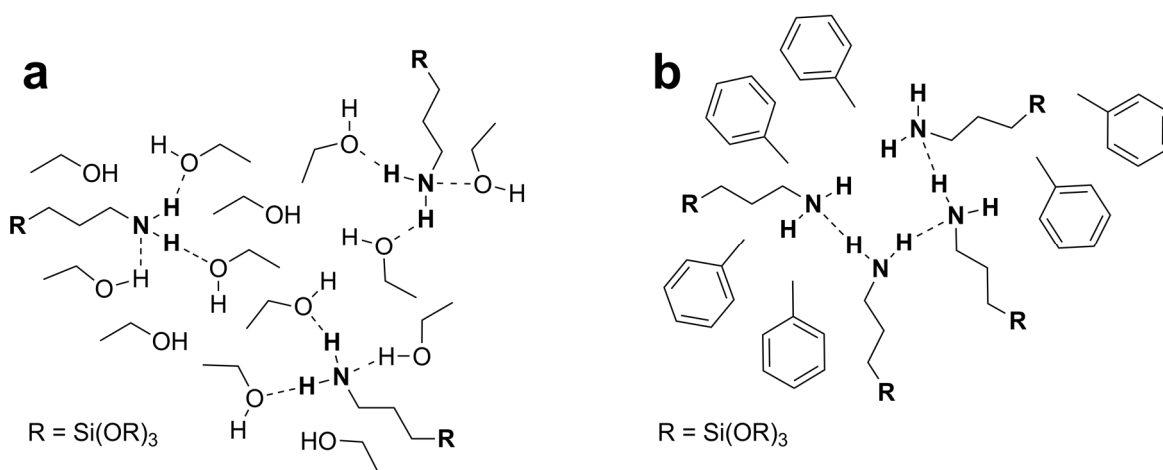


Abbildung 2.7: Postulierte Solvatisierung eines primären Aminopropylalkoxysilans. a) Die Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ethanol und der NH₂-Gruppe bewirkt eine homogene Verteilung des Alkoxysilans in Lösung. b) Durch den aprotischen Charakter des Toluols bilden die NH₂-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen untereinander aus, was eine inhomogene Verteilung der Alkoxysilane zur Folge hat.

poröser SiO₂-Partikel selektiv zu funktionalisieren und dadurch das Blockieren kleinerer Mesoporen zu vermeiden.^[118]

Amine sind generell eine der am häufigsten immobilisierten Gruppen auf porösen SiO₂-Materialien und dienen bevorzugt als heterogene Katalysatoren in zahlreichen Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen^[7,119], beispielsweise in der Aldol- und Henry-Reaktion.^[20,63,120,121] Neben der Katalyse werden aminofunktionalisierte SiO₂-Materialien als Adsorptionsmittel für Schwermetalle^[122,123] und CO₂^[124–127] sowie als Trägermaterial für Arzneimittel verwendet.^[128,129] Zusätzlich dienen sie aufgrund der ausgeprägten Nukleophilie der Aminogruppe als Ausgangsmaterial für weitere Funktionalisierungsschritte, was die Immobilisierung komplizierterer Substrate, ausgehend von dem bereits funktionalisierten Material, ermöglicht.^[130,131]

2.3 Die basenkatalysierte Knoevenagel-Kondensation mit homogenen und heterogenen Katalysatoren

Die Knoevenagel-Kondensation beschreibt die basenkatalysierte Reaktion zwischen Aldehyden oder Ketonen mit *alpha*-C-H-aciden Methylenverbindungen unter der Bildung einer C-C-Doppelbindung und der Eliminierung von Wasser (Abbildung 2.8).^[132] Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen findet die Knoevenagel-Kondensation breite Anwendung

im Bereich der Synthese von pharmazeutischen Wirkstoffen, Feinchemikalien und Naturstoffen.^[133–135] Emil Knoevenagel entdeckte die Reaktion in den 1890er Jahren bei seinen Versuchen, Glutarsäure aus verschiedenen Carbonsäureestern zu synthetisieren.^[65,136] Die Aktivierung der Methylengruppe erfolgt durch eine oder zwei elektronenziehende Gruppen (–CN, –COOR, –NO₂ etc.), welche die Elektronendichte des *alpha*-Kohlenstoffatoms verringern, infolgedessen beide Protonen durch eine Base leichter abgespalten werden können.

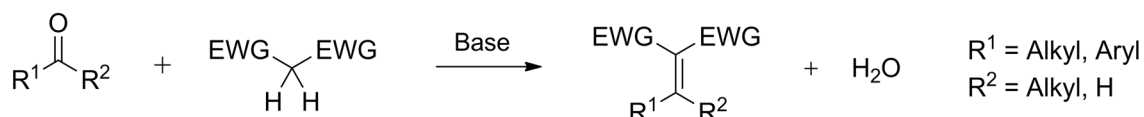


Abbildung 2.8: Allgemeine Reaktionsgleichung der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation zwischen eine Carbonyl- und einer C-H-aciden Methylenverbindung.

Für die Durchführung der Reaktion ist die Zugabe eines Katalysators vonnöten. Dafür werden häufig primäre, sekundäre und tertiäre Amine verwendet (Abbildung 2.9).^[137,138] Das Amin greift den Carbonylkohlenstoff des Aldehyden oder des Ketons unter der Bildung eines Imins und der Eliminierung von Wasser an. Das elektrophile Imin wird anschließend von der einfach-deprotonierten Methylenverbindungen angegriffen, infolgedessen der Katalysator regeneriert und die C-C-Doppelbindung ausgebildet wird. Bei tertiären Aminen ist naturgemäß die Bildung eines Imins nicht möglich, weshalb die deprotonierte Methylenverbindung direkt die Carbonylverbindung angreift.

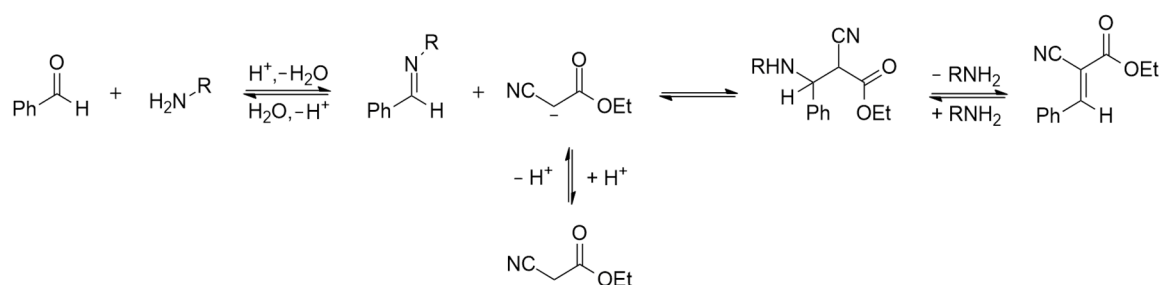


Abbildung 2.9: Vereinfachtes Reaktionsschema der durch ein primäres Amin katalysierten Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat.

Neben den homogenen Katalysatoren haben sich innerhalb der letzten knapp 30 Jahre unterschiedlichste heterogene Katalysatoren im Rahmen der Knoevenagel-Kondensation etabliert. Dazu zählen u.a. Metalloxide^[139,140], magnetische Nanopartikel^[4], Zeolithe^[141], metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)^[142–144] und organische Trägermaterialien^[145,146]. Hervorzuheben sind hierbei die funktionalisierten SiO₂-Materialien, da

sich deren Oberfläche einfach mit unterschiedlichen Aminen funktionalisieren lässt. Dazu zählen beispielsweise geordnete Systeme wie MCM-41^[147–150] und SBA-15^[151–153] sowie amorphe SiO₂-Materialien.^[21,66,154–156] Im Vergleich zu homogenen Katalysatoren resultieren aus dem Einsatz funktionalisierter SiO₂-Materialien zusätzliche Parameter, die die Reaktivität der heterogenen Katalysatoren beeinflussen. So konnte, auch für andere Reaktionen, gezeigt werden, dass die katalytischen Eigenschaften der Materialien von der Porengröße und der Oberflächenkonzentration des Katalysators abhängen.^[63,64] Aufgrund der porengrößen-abhängigen Diffusionsgeschwindigkeit bewirkt eine, in Relation zu der Größe der Reaktanten, zu kleine (Meso-)Porengröße eine verringerte katalytische Aktivität, wie ein Vergleich zwischen mikro- und mesoporösen Materialien demonstrierte.^[157] Zusätzlich beeinflusst die chemische Umgebung der immobilisierten Aminogruppe die katalytischen Eigenschaften. Hruba und Shanks konnten durch ein sogenanntes *Cappen* mit Hexamethyldisilazan die Anzahl der an der Oberflächen befindlichen Silanolgruppen reduzieren, wodurch ein aminofunktionalisiertes SBA-15-Material geringere Ausbeuten erzielte als ein Material mit den noch zugänglichen Silanolgruppen.^[158] Einen vergleichbaren Effekt konnten Sharma *et al.* und Kane *et al.* nachweisen.^[63,159,160] Hierbei führte eine Verringerung der Katalysatoroberflächenkonzentration zu einer gesteigerten Produktbildungsrate der aminofunktionalisierten SiO₂-Materialien. Zugeschrieben wird die Erhöhung dem kooperativen katalytischen Effekt zwischen den Silanol- und den Aminogruppen. Unter dem Begriff der kooperativen Katalyse bezeichnet man die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Zusammenwirken zweier unterschiedlicher Katalysatormotive, wobei die Steigerung größer ist als die Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Katalysatormotive alleine.^[161] Im Falle von aminofunktionalisiertem SiO₂ wird angenommen, dass die Bildung des Imins durch die

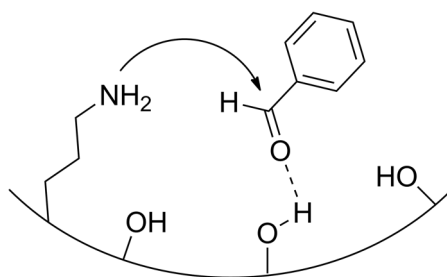


Abbildung 2.10: Kooperative Katalyse zwischen einer immobilisierten Aminogruppe und den Silanolgruppen auf der SiO₂-Oberfläche. Durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung wird die partielle positive Ladung des Carbonylkohlenstoffatoms erhöht, wodurch der nukleophile Angriff der Aminogruppe begünstigt wird.

Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylverbindung und einer Silanolgruppe beschleunigt wird (Abbildung 2.10). Der Effekt der kooperativen Katalyse wird neben der Enzymchemie auch bei anderen immobilisierten Gruppen beobachtet und intensiv genutzt.^[161,162]

2.4 Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss

Die Katalyse im Durchfluss stellt eine Alternative zur Katalyse im Batchreaktor dar.^[18,163–165] Dazu wird die Reaktionslösung (kontinuierlich) durch einen Reaktor gepumpt, wodurch dieser im Idealfall über einen langen Zeitraum betrieben werden kann. Die gängigen Durchflussreaktoren lassen sich nach Kobayashi *et al.* in vier Kategorien einteilen (Abbildung 2.11).^[19,166] Die Reaktoren des Typs I stellen den nichtkatalysierten und zugleich einfachsten Fall dar. Hierbei werden die Edukte A und B durch einen Reaktor, z.B. eine Kapillar- oder HPLC-Säule, gepumpt, um das Produkt A-B zu erzeugen. Dieser Reaktor-Typ wird gewöhnlich für schnell ablaufende Reaktionen verwendet, da verschiedene Reaktionsparameter (Wärmetransport, Durchmischung etc.) durch die Reaktorform präzise eingestellt werden können und zusätzlich die separate Aufreinigung reaktiver Zwischenprodukte entfällt.^[167,168] Bei Reaktoren des Typs II erfolgt ebenfalls die Reaktion ohne die Zugabe eines Katalysators. Stattdessen liegt eines der Edukte innerhalb des Reaktors immobilisiert vor. Dieses wird im Laufe der Reaktion kontinuierlich aus dem Reaktor entfernt, was die Regenerierung des Reaktors mit Edukt B nach bestimmten Zeitintervallen erfordert. Im Vergleich zu Typ I-Reaktoren wird bei Typ III-Reaktoren ein

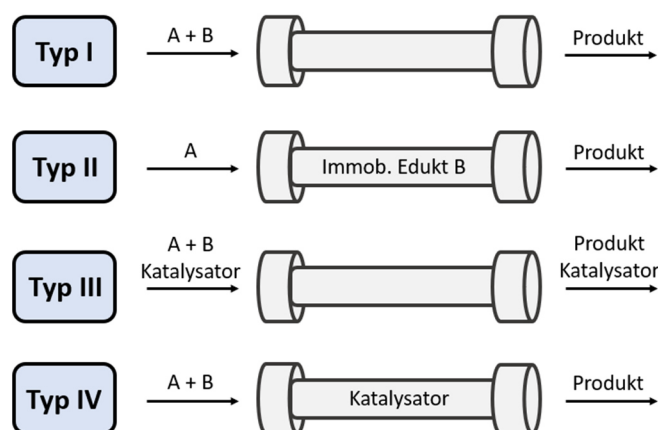


Abbildung 2.11: Klassifikation verschiedener Durchflussreaktoren. Abbildung angelehnt an Kobayashi *et al.*^[166]

homogener Katalysator hinzugegeben. Nach der Reaktion treten sowohl das Produkt als auch der Katalysator aus dem Reaktor. Der Katalysator muss demnach separat von der Reaktionslösung getrennt werden. Typ IV-Reaktoren werden häufig durch funktionalisierte, poröse Materialien realisiert. Hierbei erfolgt ebenfalls der Einsatz eines Katalysators, der jedoch auf einem Trägermaterial gebunden ist. Die Edukte fließen durch den Reaktor und werden mit Hilfe des immobilisierten Katalysators zu dem entsprechenden Produkt umgesetzt. Aufgrund des funktionalisierten Materials entfallen die nachträgliche Aufreinigung und separate Wiedergewinnung des Katalysators.

Im Vergleich zu Batchreaktoren vereinfachen alle vier Typen die automatisierte und parallele Reaktionsdurchführung. So werden bereits viele Medikamente mit Durchflussreaktoren synthetisiert.^[169–171] Ebenfalls finden sich für die Knoevenagel-Kondensation zahlreiche Beispiele, bei denen verschiedene Durchflussreaktoren verwendet wurden. Neben den frühen Arbeiten von Angeletti *et al.*^[66,154], die das Potential aminofunktionalisierten SiO₂-Gels im Rahmen der Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss erstmals beschrieben, konnten Nikbin *et al.* und Wiles *et al.* durch ein mit Piperazin funktionalisiertes SiO₂-Gel einen Mikroreaktor konstruieren und so die Knoevenagel-Kondensation zwischen verschiedenen Aldehyden und Ethylcyanoacetat im Durchfluss katalysieren.^[172–174] Jackson *et al.* beschichteten hingegen die Innenseite eines Mikroreaktors mit SiO₂, welches anschließend mit APTMS funktionalisiert wurde.^[175] Mit diesem Mikroreaktor konnten sowohl die Knoevenagel-Kondensation als auch die Michael-Addition katalysiert werden. Zusätzlich untersuchten die Autoren hier erstmals über einen Zeitraum von sieben Stunden die Langzeitstabilität des aminofunktionalisierten Materials. Ferner werden kommerziell erhältliche Materialien, z.B. aminofunktionalisierte SiO₂-Partikel, in gepackten HPLC-Säulen verwendet, wie es von Pandarus *et al.* demonstriert werden konnte.^[176]

Alternativ werden vereinzelt aminofunktionalisierte SiO₂-Monolithe verwendet, deren Anwendung auf die Arbeit von El Kadib *et al.* zurückgeht.^[60] Dabei handelt es sich um hierarchische Monolithe, die in einer Glasfassung befestigt und anschließend im Durchfluss mit APTES funktionalisiert wurden. Diese erzielten eine höhere Produktivität (bezogen auf die Stoffmenge des synthetisierten Produktes pro Minute und pro Gramm Monolith) als ein vergleichbarer, mit Partikeln gefüllter Reaktor. Die vorteilhafte Reaktionsführung im Durchfluss konnte im Vergleich zu dem zerbröselten Monolithen im Batchreaktor demonstriert werden. Durch die weitestgehend unabhängige Einstellung der Meso- und

Makroporengröße voneinander werden die Diffusionswege minimiert, was neben der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften auch die Durchführung kinetischer Studien ermöglicht (Tallarek *et al.*).^[61,177,178]

Analysemethoden

In den folgenden beiden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen der Physisorption und der Kleinwinkelneutronenstreuung erörtert, da diese im Rahmen der Arbeit intensiv verwendet wurden.

2.5 Charakterisierung poröser Materialien mittels Physisorptions-experimenten

Die Gassorption ist eine Standardtechnik zur Charakterisierung poröser Materialien.^[38,179,180] Mit ihrer Hilfe können zahlreiche Materialeigenschaften, z.B. die Oberfläche, Porendurchmesser und Porenvolumina, qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Grundlage der Gassorption ist die Wechselwirkung zwischen Atomen, Molekülen oder Ionen (Adsorptiv) und der Oberfläche des zu untersuchenden Materials (Adsorbens), die sich an dessen Oberfläche anreichern. Die adsorbierten Teilchen werden weiter als Adsorbat bezeichnet. Die Stärke dieser Wechselwirkung definiert die Klassifikation der Adsorption. Beruht die Interaktion auf van-der-Waals- oder London-Dispersionswechselwirkungen, wird die Adsorption als Physisorption bezeichnet. Im Gegensatz dazu spricht man bei der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens von Chemisorption. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen ist die Adsorption im Falle der Physisorption reversibel.

Die Klassifikation der zu untersuchenden Poren richtet sich nach ihrer Größe.^[179] Besitzen die Poren einen Durchmesser ≥ 50 nm, werden sie als Makroporen bezeichnet. Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm werden hingegen als Mesoporen klassifiziert. Bei Poren mit einem Durchmesser < 2 nm spricht man von Mikroporen, wobei diese weiter in Supermikroporen (0,7–2 nm) und Ultramikroporen ($< 0,7$ nm) unterteilt werden. Zusätzlich ist der Begriff Nanoporen in der Literatur verbreitet (Durchmesser ≤ 100 nm).

Die Menge der adsorbierten Teilchen ist dabei insbesondere von der Temperatur und dem Druck abhängig. Bei volumetrischen Messungen wird der Druck vor und nach jedem Adsorptions- und Desorptionsschritt gemessen, sodass bei konstanter Temperatur das adsorbierte Volumen und die adsorbierte Stoffmenge aus der Druckdifferenz berechnet werden können. Häufig wird als Messtemperatur der Siedepunkt des jeweiligen Adsorptivs gewählt. Aus der Auftragung des adsorbierten Volumens bzw. der adsorbierten Stoffmenge gegen den Relativdruck p/p_0 resultiert eine Physisorptionsisotherme. p_0 ist der Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Messtemperatur. Neben der Porenform und -größe bestimmen auch die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen untereinander und mit der Porenwand den Verlauf der Isothermen.^[181] Für die Adsorption in Mikroporen ist die Wechselwirkung zwischen dem Adsorptiv dem Adsorbens ausschlaggebend. Die Gasteilchen wechselwirken aufgrund der kleinen Porengröße auch mit der gegenüberliegenden Porenwand. In Mesoporen ändert sich hingegen das Adsorptionsverhalten. Da die Porenwände weiter voneinander entfernt sind und deren Adsorptionspotentiale nicht mehr überlappen, sind für die Adsorption und Kondensation zusätzlich die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbat entscheidend. Infolgedessen ist eine Multilagen-Adsorption möglich, die beim Überschreiten einer kritischen Filmdicke zur Kondensation des Adsorptivs innerhalb der Mesoporen führt. Aufgrund der Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander und mit dem Adsorbens erfolgt die Kondensation bei einem Druck, der niedriger ist als der Sättigungsdampfdruck p_0 der reinen Flüssigkeit (Kapillarkondensation).

Gemäß einer aktualisierten IUPAC-Klassifikation werden die meisten experimentell erhaltenen Physisorptionsisothermen den in Abbildung 2.12 dargestellten Typen zugeordnet.^[179] Typ I(a)- und I(b)-Isothermen werden für mikroporöse Materialien beobachtet, die über kleine externe Oberflächen verfügen. Aufgrund des unterschiedlichen Verlaufs des adsorbierten Volumens im kleinen Relativdruckbereich lassen sich für beide Isothermen Rückschlüsse bezüglich der Größe der Mikroporen ziehen, wobei Typ I(a)-Isothermen bei Materialien mit sehr kleinen Mikroporen (< 1 nm) und Typ I(b)-Isothermen bei Materialien mit etwas größeren Mikroporen bis hin zu kleineren Mesoporen beobachtet werden. Isothermen des Typs II deuten auf ein unporöses oder makroporöses System hin, wobei der Kurvenverlauf durch ein kontinuierliches Monolagen-Multilagen-Wachstum bedingt ist. Typ III wird, ähnlich wie Typ II, bei unporösen oder makroporösen Materialien

beobachtet, wobei die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens sehr schwach sind.

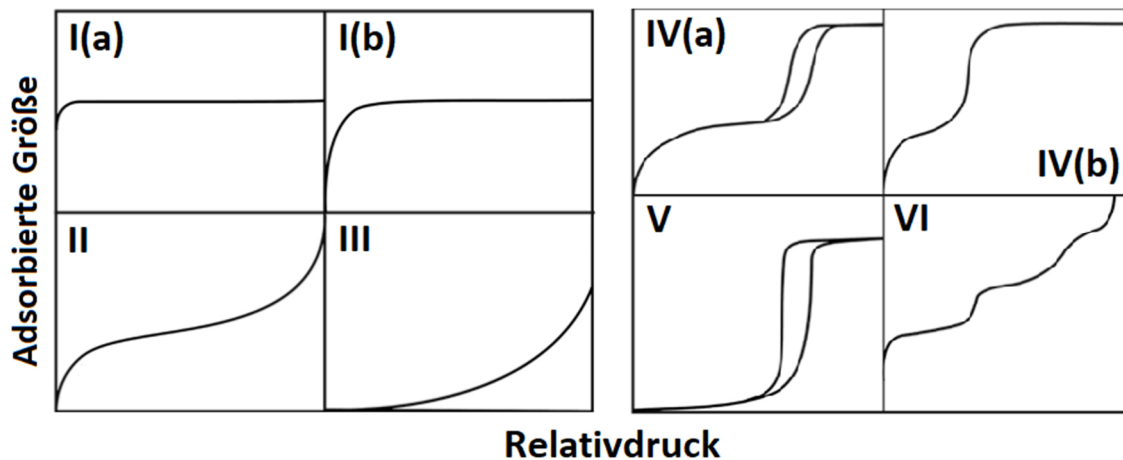


Abbildung 2.12: IUPAC-Klassifikation verschiedener Physisorptionsisothermen. Grafik adaptiert nach Thommes *et al.*^[179]

Charakteristisch für mesoporöse Materialien sind die Isothermen des Typs IV(a) und IV(b). Ähnlich den Isothermen des Typs II besteht ein Monolagen-Multilagen-Wachstum, welches zusätzlich durch einen ausgeprägten Anstieg des adsorbierten Volumens bei größeren Relativdrücken einhergeht. Die Ausbildung des Hystereseverhaltens (Typ IV(a)) wird maßgeblich von der Mesoporengröße und -form, dem Adsorptiv und der Temperatur beeinflusst. Für die beiden gängigen Adsorptive Stickstoff (77 K) und Argon (87 K) tritt das Hystereseverhalten bei zylindrischen Mesoporen beispielsweise erst ab einem Porendurchmesser ≥ 4 nm auf.^[182] Besitzt das Material kleinere Mesoporen, wird hingegen eine Sorptionsisotherme gemäß Typ IV(b) beobachtet. Materialien mit einer Typ V-Isothermen zeichnen sich (ähnlich zu Typ III-Isothermen) durch schwache Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen aus. Im Verlauf der Messung kommt es dennoch zu einer Ansammlung des Adsorptivs innerhalb der Mesoporen, was eine Kapillarkondensation und die Ausbildung eines Hystereseverhaltens zur Folge hat. Typ VI-Isothermen werden aufgrund der sukzessiven Schichtadsorption eines unporösen Materials erhalten. Anhand der Stufenhöhe ergibt sich die Kapazität jeder adsorbierten Schicht.

Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Materialien ist die Hysteresekurve ein entscheidender Parameter, da anhand dieser Rückschlüsse sowohl bezüglich der Mesoporengröße als auch der Vernetzung der Poren gezogen werden können.^[183,184] Die Ursache des Hystereseverhaltens liegt in der Metastabilität des adsorbierten Flüssigkeitsfilms begründet. Dieser befindet sich nicht im thermodynamischen

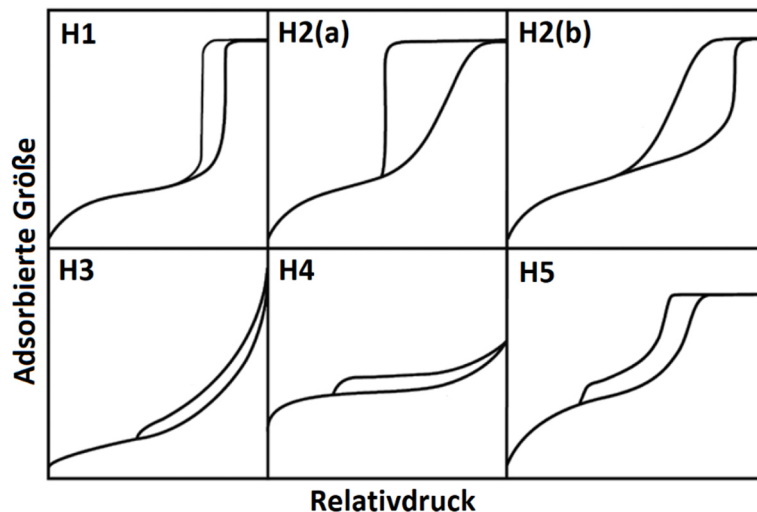


Abbildung 2.13: IUPAC-Klassifikation der häufigsten experimentellen Hysteresekurven. Grafik adaptiert nach Thommes *et al.*^[179]

Gleichgewicht, da die Kondensation des Adsorptivs innerhalb der Pore eines Nukleationskeims bedarf. Für die Desorption wird hingegen kein Nukleationskeim benötigt, weswegen der Desorptionsast dem Übergang flüssig-gasförmig im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, sofern keine weiteren Effekte das Desorptionsverhalten behindern. Analog zu den Isothermen existiert eine IUPAC-Klassifikation für zahlreiche experimentelle Hysteresekurven (Abbildung 2.13).

Hysteresekurven des Typs H1 weisen einen steilen Verlauf des adsorbierten Volumens bzw. der adsorbierten Stoffmenge innerhalb eines kleinen Relativdruckbereichs auf. Diese Hysteresekurve wird bei Materialien beobachtet, die, bezogen auf die Porenform und -größe, einheitliche, unabhängig voneinander entleerende Poren besitzen (z.B. geordnete SiO₂-Materialien wie MCM-41 und SBA-15).^[185,186] Die Porengröße ist für beide Sorptionsäste direkt mit dem Relativdruck verknüpft, bei dem die Porenfüllung bzw. die Porenentleerung eintritt.

Bei komplexeren Porenstrukturen, die eine uneinheitliche Porengröße und -vernetzung aufweisen, sind H2-Hysteresekurven charakteristisch, die durch ein breites Hystereseverhalten gekennzeichnet sind. Der steile Verlauf des Desorptionsastes für H2(a)-Hysteresekurven ist häufig auf einen Kavitations- oder *Pore-Blocking*- bzw. Perkolationseffekt zurückzuführen.^[187–189] Kavitation beschreibt dabei die spontane Gasbildung innerhalb einer Flüssigkeit (hier: gefüllte Pore, Abbildung 2.14a). Die größeren Poren sind über kleinere Poren (sog. Porenhälsen) mit anderen Poren oder der äußeren Atmosphäre verbunden. Dabei unterschreitet der Durchmesser dieser Porenhälsen eine

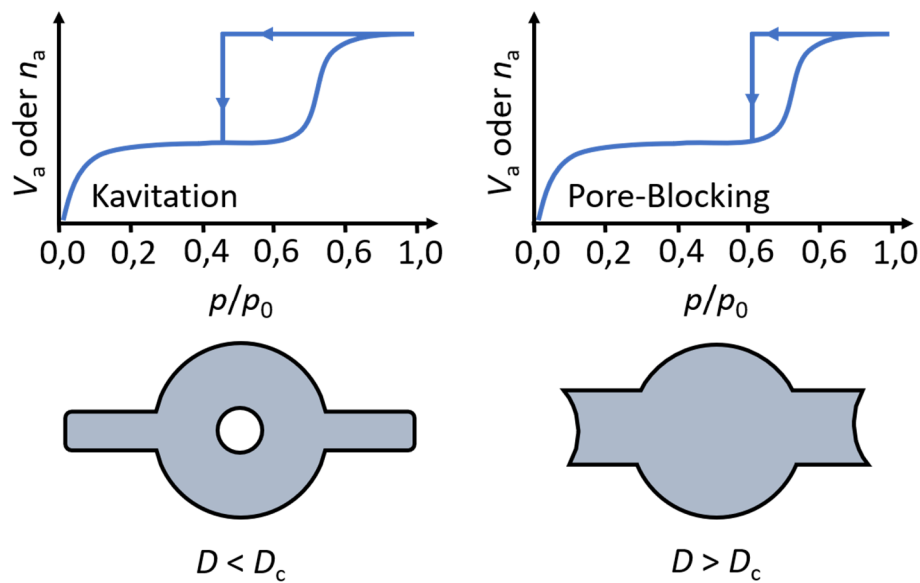


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung unterschiedlicher Effekte, die das Desorptionsverhalten beeinflussen. a) Die Desorption erfolgt über einen Kavitationsmechanismus. b) Der Desorptionsmechanismus wird durch den *Pore-Blocking*-Effekt dominiert, da der Durchmesser der Verbindungsporen die kritische Größe D_c überschreitet.

bestimmte Größe. Diese Größe D ist kleiner als eine kritische Größe D_c , wodurch die kondensierte Flüssigkeit in der größeren Pore instabil wird und es zur Bildung einer Gasblase innerhalb der gefüllten Pore kommt. Alternativ lässt sich der Verlauf des Desorptionsastes durch das sogenannte *Pore-Blocking* erklären, wobei die kleineren Verbindungsporen bei einer H2(a)-Hysteresekurve eine schmale Größenverteilung besitzen. In diesem Fall überschreitet der Durchmesser der Verbindungsporen die kritische Größe D_c (Abbildung 2.14b). Durch die Reduzierung des Relativdruckes evaporiert die Flüssigkeit innerhalb der Verbindungspore, wodurch die größeren Poren nun mit der Umgebung verbunden sind. Der Druck, bei dem die Desorption dieser Pore ursprünglich hätte erfolgen sollen, ist größer als der Druck, bei dem die Flüssigkeit innerhalb der kleineren Verbindungspore verdampft. Aufgrund dessen erfolgt die Desorption der Flüssigkeit innerhalb der großen Poren instantan, was den steilen Verlauf des Desorptionsastes zur Folge hat. Im Vergleich zur Kavitation ist dieser jedoch zu größeren Relativdrücken verschoben, da die Porenhäule einen größeren Durchmesser besitzen. Ursache für die H2(b)-Hysteresekurve ist ebenfalls ein *Pore-Blocking*-Effekt, jedoch ist hier die Porengrößenverteilung der Verbindungsporen deutlich breiter, was sich durch den flachen Verlauf des Desorptionsastes manifestiert. H3-Hysteresekurven werden aufgrund des fehlenden Plateaus bei hohen Relativdrücken nahe $p/p_0 = 1$ häufig bei Materialien gefunden, deren Makroporennetzwerk nicht vollständig gefüllt ist. Alternativ werden diese

Hysteresekurven bei schichtartigen Materialien beobachtet. Aufgrund der Steigung bei kleinen Relativdrücken werden H4-Hysteresekurven bei mikroporösen sowie mikro- und mesoporösen Materialien beobachtet. H5-Hysteresekurven resultieren aus unterschiedlichen Mesoporenformen, wobei gleichzeitig zugängliche und teilweise blockierte Poren vorliegen.

Um zwischen dem Effekt der Kavitation und dem des *Pore-Blockings* zu unterscheiden, bietet sich die Messung mit verschiedenen Adsorptiven an.^[180] Misst man dieselbe Probe beispielsweise mit Stickstoff und Argon, so gibt die Porengrößenverteilung des Desorptionsastes Aufschluss über den zugrundeliegenden Desorptionsmechanismus. Im Falle des *Pore-Blockings* stimmen beide Porengrößenverteilung überein, da die Desorption lediglich von der Größe der Porenhäule abhängt. Handelt es sich hingegen um einen kavitationsbasierten Desorptionsmechanismus, weichen beide Porengrößenverteilungen voneinander ab, da die Desorption in diesem Fall maßgeblich von den physikalischen Eigenschaften des Fluids bestimmt wird. Eine Ausnahme bilden hierbei kleine Mesoporen, für die eine geringe Abhängigkeit des Kavitationsverhaltens von der Porengröße beobachtet wurde.^[190,191] In beiden Fällen gibt die berechnete Porengrößenverteilung des Desorptionsastes folglich nicht diejenige der größeren Mesoporen wider. Dennoch lassen sich aus dieser im Falle des *Pore-Blockings* wertvolle Informationen bezüglich der Größe und der Größenverteilung der Porenhäule ziehen. Beide Effekte beziehen sich dabei auf die Betrachtung einzelner Poren. Ein theoretisches Modell, das das Desorptionsverhalten in einem Porennetzwerk beschreibt, ist die Perkolationstheorie.^[192–194] Diese geht von unterschiedlich großen Poren aus, die über Verbindungsporen miteinander verknüpft sind. Die Entleerung einer Pore im Inneren des Netzwerks kann durch die Verknüpfung mit anderen Poren geschehen, sofern diese Kontakt zur äußeren Atmosphäre besitzen. Alternativ erfolgt die Entleerung der Pore durch eine Verbindung zu einer ungefüllten Pore im Inneren des Materials.

Um die Verknüpfung innerhalb des Porennetzwerkes zu analysieren, bietet sich die Messung sogenannter *Hysteres-Scanning-Kurven* (kurz HSK) an.^[194–197] Dabei werden aufeinanderfolgend unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionszyklen innerhalb der Hysteresekurve gemessen. Im Falle des Adsorptions-*Scannings* wird nicht bis zum unteren Ende der Hysteresekurve desorbiert, sondern bereits bei höheren Relativdrücken erneut mit der Adsorption begonnen. Das Desorptions-*Scanning* beschreibt hingegen den umgekehrten Fall. Nach der Messung der gesamten einhüllenden Isothermen wird der Relativdruck erhöht

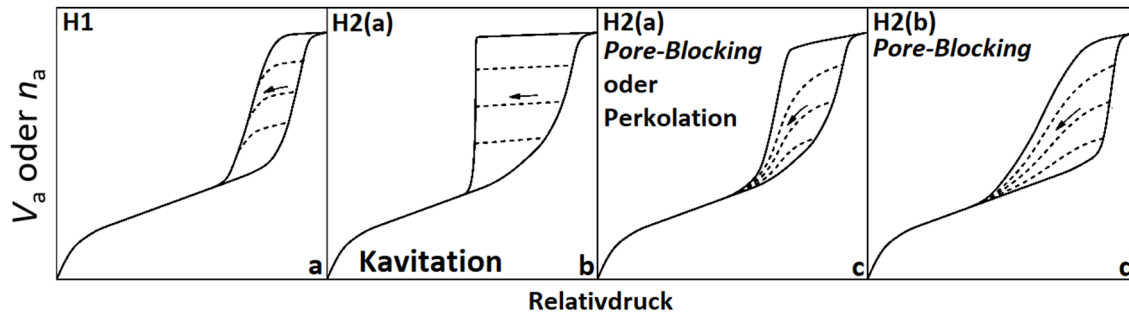


Abbildung 2.15: Desorptions-Hysteresese-Scanning-Kurven (HSK) unterschiedlicher Porensysteme. Grafik adaptiert nach Kube *et al.*^[197]

und erneut eine Adsorptionsisotherme gemessen. Es wird jedoch nicht bis zum Sättigungsdampfdruck ($p/p_0 \approx 1$) gemessen, sondern bereits bei niedrigeren Relativdrücken mit der Desorption begonnen. Dadurch werden die Poren bzw. das Porennetzwerk nur zu einem gewissen Teil gefüllt und damit unterschiedliche Füllungsgrade analysiert, die sich von dem Porensystem der einhüllenden Isothermen unterscheiden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden für alle Materialien Desorptions-Scanning-Kurven aufgenommen, weswegen im Folgenden lediglich auf diese Variante vertieft eingegangen wird (Abbildung 2.15).

Für unabhängig entleerende Poren ähneln die HSK in ihrem Verlauf der einhüllenden Desorptionsisothermen (Beispiel a). Für jede einzelne HSK erfolgt teilweise die Evaporation des kondensierten Fluids. Anhand von Beispiel b ist der Einfluss des kavitationsbasierten Mechanismus dargestellt. Hier verlaufen die HSK parallel zum Desorptionsast der einhüllenden Isotherme. Das metastabile Fluid innerhalb der verknüpften Poren evaporiert sowohl bei den HSK als auch bei der Desorptionsisothermen bei vergleichbaren Relativdrücken. Wird hingegen die Evaporation durch *Pore-Blocking*- oder Perkolations-effekte bestimmt, weichen die HSK bezüglich ihres Verlaufs und ihrer Form von der Desorptionsisothermen ab (Beispiel c und d). Häufig treffen die HSK erst am unteren Ende der Hysteresekurve auf die einhüllende Isotherme. Besitzt ein Material sowohl unabhängig voneinander entleerende Poren als auch Poren, in denen die Evaporation durch Netzwerkeffekte beeinflusst wird, können die resultierenden HSK Merkmale von Beispiel a und c aufweisen.

Neben der qualitativen Analyse poröser Materialien eignet sich die Physisorption, um die Oberfläche, die Porengröße und das Porenvolumen zu bestimmen. Für die Berechnung der Oberfläche ist die BET-Methode, benannt nach ihren Entwicklern Stephen Brunauer, Paul

Emmett und Edward Teller, etabliert.^[198] Diese Methode erweitert das Langmuir-Modell^[199,200] u.a. damit, dass es die Möglichkeit einer Monolagen-Multilagen-Adsorption berücksichtigt. Letztendlich resultiert aus diesem Modell eine lineare Gleichung:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (1)$$

mit V_a : adsorbiertes Gasvolumen, V_m Volumen einer adsorbierten Monolage.

Die Konstante C gilt hierbei als Maß für die Stärke der Interaktion zwischen dem Adsorptiv und der Oberfläche und beinhaltet u.a. die Adsorptionsenthalpie. Aus Gleichung 1 ist ersichtlich, dass durch eine lineare Auftragung anhand der Steigung der Geraden und dem y-Achsenabschnitt V_m berechnet werden kann. Zusammen mit dem Flächenbedarf eines adsorbierten Teilchens a_m ergibt sich die spezifische Oberfläche des Materials (Gleichung 2):

$$S = \frac{V_m N_A a_m}{m_{\text{Probe}} V_{\text{molar}}} \quad (2)$$

mit N_a : Avogadro-Konstante, m_{Probe} : Probenmasse, V_{molar} : molares Gasvolumen.

Für Stickstoff, das am häufigsten verwendete Adsorptiv, gilt ein Wert für a_m von $0,162 \text{ nm}^2$ als etabliert. Obwohl dieser Wert für viele unpolare Festkörper zutreffend ist, zeigen sich signifikante Unterschiede für Festkörper, deren Oberflächen polare Gruppen besitzen.^[179] Stickstoff besitzt ein Quadrupolmoment, weshalb die Orientierung des adsorbierten Moleküls von der Wechselwirkung mit den polaren Oberflächengruppen abhängt. Die berechnete Oberfläche ist hingegen direkt proportional zu dem Platzbedarf eines adsorbierten Stickstoffmoleküls (Gleichung 2). Alternativ ermöglicht die Messung mit Argon (oder Krypton) eine von der Polarität des Materials unabhängige Oberflächenbestimmung. Im Gegensatz zu Stickstoff besitzt Argon kein Quadrupolmoment. Da es zusätzlich nur als Atom existiert und dadurch eine sphärische Form besitzt, adsorbiert es gleichermaßen auf polaren wie unpolaren Oberflächen. Obgleich die BET-Methode für unterschiedlich poröse Materialien Anwendung findet, ist ihre Gültigkeit für mikroporöse Systeme nicht gegeben.^[201] Besitzt ein Material sowohl Mikro- als auch kleine Mesoporen, kann nicht zweifelsfrei zwischen der Porenkondensation und der Monolagen-Multilagen-Adsorption unterschieden werden. Da der Kondensationsmechanismus in Mikroporen generell nicht einer Monolagen-Multilagen-Adsorption folgt, ist eine Grundannahme des

BET-Modells nicht erfüllt. Der p/p_0 -Bereich, für den die BET-Methode gültig ist, wird dadurch zu kleineren Relativdrücken verschoben. Zusätzlich ergeben sich für die C -Konstante häufig negative Werte, die keine physikalische Sinnhaftigkeit besitzen. Es sollte bei diesen Materialien daher besser von einer BET-Oberfläche gesprochen werden, die nicht der „wahren“ Oberfläche entspricht, aber dennoch mit der BET-Oberfläche anderer, gleichartig-poröser Materialien verglichen werden kann.

Die Bestimmung des Gesamtporenvolumens für Isothermen des Typs I (Mikroporen) und Typs IV und V (Mesoporen) erfolgt häufig anhand des adsorbierten Gasvolumens bei hohen Relativdrücken nahe $p/p_0 = 1$. Daraus wird ein entsprechendes Flüssigkeitsvolumen berechnet, unter der Voraussetzung, dass die Dichte des kondensierten Gases der Dichte der reinen Flüssigkeit entspricht. Die Berechnung der Porengrößenverteilung ist mit der Kelvin-Gleichung möglich (Gleichung 3).^[180] Im Vergleich zur reinen Flüssigkeit ist der Dampfdruck des kondensierten Adsorptivs aufgrund der Porenkrümmung verringert, weshalb die Porenkondensation bereits bei kleineren Relativdrücken ($p/p_0 < 1$) auftritt.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_{\text{molar}} \cos \theta}{RT r_m} \quad (3)$$

Anhand dieser Gleichung kann mit dem Relativdruck p/p_0 , der Oberflächenspannung γ , dem molaren Volumen des Adsorbates V_{molar} und dem Benetzungswinkel θ bei einer konstanten Temperatur T der Radius des Meniskus der kondensierten Flüssigkeit berechnet werden. Unter der Annahme einer definierten Porengeometrie ergibt sich die Porengröße r_m . Erweiterte Methoden (z.B. die BJH-Methode)^[202] berücksichtigen die Filmdicke t eines adsorbierten Films, um den die Porengröße r_m erweitert werden muss.

Obwohl diese Methoden zuverlässig die Porengrößen größerer Mesoporen beschreiben, unterschätzen sie jedoch die Porengrößen für kleinere Mesoporen ($< 10\text{--}15\text{ nm}$).^[182,203] Diese Diskrepanz ist auf den klassisch-makroskopischen Charakter der Kelvin-Gleichung und die Schwierigkeit, die Filmdicke t genau zu bestimmen, zurückzuführen. Als Alternative zur Kelvin-Gleichung bieten sich verschiedene Methoden an, die das Sorptions- und Kondensationsverhalten unter der Berücksichtigung der statistischen Thermodynamik beschreiben. Als Beispiel ist die Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) zu nennen.^[184,204,205] Es wird angenommen, dass die Gleichgewichtsverteilung der Teilchen innerhalb einer Pore mit einer definierten Geometrie einem energetischen Minimum

entspricht. Dieses kann mit der Dichte der Teilchen beschrieben werden, da diese in der Nähe der Oberfläche aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen erhöht ist. Das Adsorbens wird weiter als chemisch inert und nicht-deformierbar betrachtet. Für das Gesamtpotential Ω_f der kondensierten Flüssigkeit innerhalb einer Pore gilt dann im Gleichgewichtszustand:

$$\Omega_f[\rho_f(r)] = F[\rho_f(r)] - \int dr \rho_f(r) [\mu_f - U_{\text{ext}}(r)] \quad (4)$$

mit ρ_f = Gleichgewichtsdichte der kondensierten Flüssigkeit, F = Freie Energie der Flüssigkeit (Helmholtz-Energie), μ_f = chemisches Potential der Flüssigkeit, U_{ext} = Potential der Wechselwirkung Festkörper-Flüssigkeit und r = Positionsvektor innerhalb der Pore.

Die freie Energie in Abhängigkeit der Gleichgewichtsdichte unterteilt sich weiter in zwei Terme, die den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen der Teilchen entsprechen:

$$F[\rho_f(r)] = F_{\text{hs}}[\rho_f(r)] + \frac{1}{2} \int dr \rho_f(r) U(r, r') \quad (5)$$

Der Term $F_{\text{hs}}[\rho_f(r)]$ beschreibt die repulsiven, das Integral die attraktive Wechselwirkungen. $U(r, r')$ ist die Summe der attraktiven Kräfte, die ein Teilchen an der Position r mit allen anderen in der kondensierten Phase befindlichen Teilchen im Abstand r' erfährt. Mit Gleichung 4 wird das Potential Ω_f minimiert, um den Gleichgewichtszustand des Systems zu ermitteln und das Dichteprofil der kondensierten Flüssigkeit zu bestimmen. Daraus lässt sich weiterführend die Gleichgewichtsverteilung der Flüssigkeitsdichte bei verschiedenen chemischen Potentialen, Drücken und Porengrößen berechnen, was letztlich die Generierung mehrerer Sorptionsisothermen eines definierten Adsorptiv/Adsorbens-Systems erlaubt. Das Ensemble der so berechneten Isothermen wird als *Kernel* bezeichnet und kann mit experimentellen Sorptionsisothermen korreliert werden.

2.6 Kleinwinkelneutronenstreuung poröser Systeme

Neben der Physisorption ist die Kleinwinkelstreuung eine etablierter Methode, um die nanoporöse Struktur verschiedener Materialien zu untersuchen.^[41,206,207] Im Vergleich zu lokalen Messmethoden (REM, TEM) bietet die Kleinwinkelstreuung den Vorteil, dass sie die Eigenschaften des gesamten Materials betrachtet. Die grundlegende Theorie ist für die Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)

nahezu identisch, unterscheidet sich jedoch hinsichtlich der verwendeten Strahlung (Röntgenstrahlen und Neutronen). Da in dieser Arbeit die Kleinwinkelneutronenstreuung als Messmethode verwendet wird, werden im Folgenden lediglich die theoretischen Grundlagen dieser Methode erörtert.

Das grundlegende Prinzip beruht auf der Streuung der eingestrahnten Neutronen an den Atomkernen des Probenmaterials (SAXS: Streuung an den Elektronenhüllen der Atome).^[208] Im Zuge dessen wird die Richtung der gestreuten Neutronen mit dem Wellenvektor $\vec{s}_{\text{aus}}$ im Vergleich zu den eingestrahnten Neutronen (Wellenvektor $\vec{s}_{\text{ein}}$) um den Winkel 2θ verändert (Abbildung 2.16). Dabei ist die Ausbildung einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz möglich, infolgedessen ein charakteristisches Streumuster entsteht.

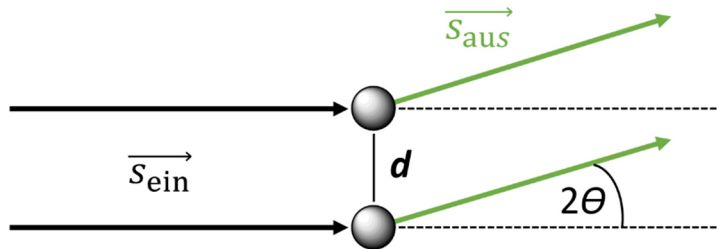


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Streuprozesses an zwei Streuzentren. Der gestreute Wellenvektor $\vec{s}_{\text{aus}}$ ist um den Winkel 2θ im Vergleich zum eingestrahnten Wellenvektor $\vec{s}_{\text{ein}}$ verschoben.

Der Streuvektor $\vec{s}$ errechnet sich aus den Wellenvektoren der eingestrahnten und gestreuten Neutronen und hängt direkt mit dem Abstand zwischen zwei Streuzentren d , dem eingeschlossenen Winkel θ und der Wellenlänge λ der Neutronen zusammen:

$$\vec{s} = \frac{\vec{s}_{\text{aus}} - \vec{s}_{\text{ein}}}{\lambda} \text{ bzw. } |\vec{s}| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{d} \quad (6)$$

Besteht das System aus zwei zufällig angeordneten Phasen, die jeweils eine unterschiedliche Streulängendichte ρ besitzen, errechnet sich aus der Fouriertransformation der Streulängendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ die komplexe Streuamplitude $A(\vec{s})$:

$$A(\vec{s}) = F(\rho(\vec{r})) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} dV \quad (7)$$

Obwohl die komplexe Streuamplitude prinzipiell die Bestimmung der Streulängendichteverteilung ermöglicht, ist experimentell lediglich ihr Betragsquadrat messbar (Intensität $I(\vec{s})$), wodurch die Phaseninformation verloren geht und somit eine eindeutige Bestimmung der Streulängendichteverteilung nicht mehr möglich ist:

$$|A(\vec{s})|^2 = I(\vec{s}) \quad (8)$$

Durch die Kombination von Gleichung 7 und 8 kann $I(\vec{s})$ beschrieben werden als:

$$I(\vec{s}) = \int_{V_1} \rho(\vec{r}_1) e^{-2\pi i \vec{r}_1 \vec{s}} dV_1 \int_{V_2} \rho(\vec{r}_2) e^{2\pi i \vec{r}_2 \vec{s}} dV_2 \quad (9)$$

$$I(\vec{s}) = \int_V P(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \vec{s}} dV \quad (10)$$

wobei $P(\vec{r})$ die Autokorrelationsfunktion (sog. Patterson-Funktion) ist und den Abstand zwischen zwei Streupunkten im Raum darstellt. Aus Gleichung 10 zeigt sich, dass die experimentell zugängliche Intensität der fouriertransformierten Patterson-Funktion entspricht, womit letztendlich die Streulängendichte des realen Systems ermittelt werden kann.

Die Annahme eines Zweiphasensystems ist für die in dieser Arbeit untersuchten SiO₂-Monolithe gegeben. Phase A mit der dazugehörigen Streulängendichte ρ_A ist dem Porenraum, Phase B (Streulängendichte ρ_B) dem SiO₂-Skelett (Wandphase) zuzuordnen.^[209] Aufgrund der Messung bei kleinen Streuwinkeln ($2\theta < 10^\circ$) erfolgt die Streuung der Neutronen an den Phasengrenzen der Mikro- und Mesoporen der Monolithe, wobei die Intensität von dem Quadrat der Differenz der Streulängendichten ρ_A und ρ_B abhängt. Ändert sich die Streulängendichte an den Phasengrenzen instantan, nehmen die Streukurven bei hohen Streuvektoren einen asymptotischen Verlauf ein, der proportional zum Term s^4 ist und allgemein als Porod-Verhalten bezeichnet wird.^[210]

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I(s) s^4 = \frac{k}{2\pi^3 l_p} \quad (11)$$

Bei der Größe k handelt es sich um die sogenannte Porod-Invariante, die in besonderem Maße von dem Streukontrast ρ und den Volumenanteilen φ der einzelnen Phasen abhängig ist.

$$k = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds = (\rho_A - \rho_B)^2 V \varphi_A \varphi_B \quad (12)$$

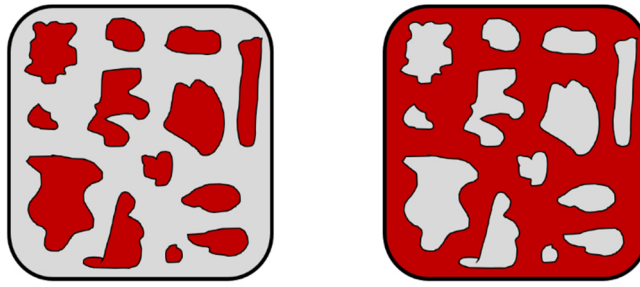


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Babinet'schen Prinzips. Beide Strukturen verhalten sich komplementär zueinander, erzeugen jedoch das Gleiche Streuverhalten aufgrund des identischen Streukontrasts.

Dabei gilt das Babinet'sche Prinzip. Dieses besagt, dass zwei zueinander komplementäre Strukturen dasselbe Streuverhalten erzeugen, es also unerheblich ist, welche der beiden Phasen die Streulängendichte ρ_A bzw. ρ_B aufweisen, da lediglich die Differenz der Streulängendichte entscheidend ist (Abbildung 2.17).

Da die Mesoporen neben der fehlenden Fernordnung eine uneinheitliche Porenform und -größe aufweisen, ist eine Auswertung, die sich an charakteristischen Merkmalen der Streukurve orientiert (z.B. Reflexe), nicht möglich. Um die nanoporöse Struktur der Monolithe dennoch mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung untersuchen zu können, bietet sich das Konzept der Segmentlängenverteilung (CLD) an, das auf Méring und Tchoubar zurückgeht.^[43] Dieses Konzept beschreibt die statistische Häufigkeit der Verbindungslängen der Phasengrenzen eines Zweiphasensystems (Abbildung 2.18). Die Segmentlängenverteilung $g(r)$ wird üblicherweise durch Gleichung 13 beschrieben:

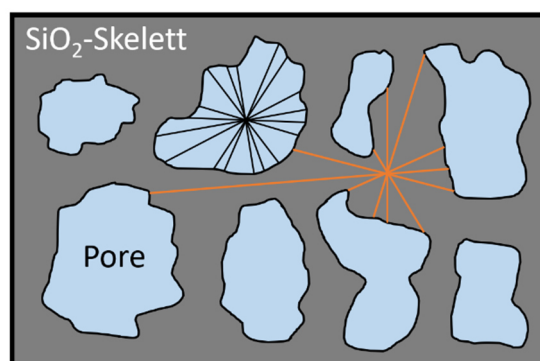


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Segmentlängenverteilung eines Zweiphasensystems am Beispiel eines SiO_2 -Monolithen. Die Mesoporen (blau) sind innerhalb des SiO_2 -Skeletts (grau) uneinheitlich verteilt. Die Segmentlängen der Porenraums sind in schwarz, die Segmentlängen der Wandphase in orange dargestellt.

$$g(r) = -8 \int_0^\infty (1 - 2\pi^3 s^4 l_p k^{-1} I(s)) \frac{d^2}{d(2\pi r s)^2} \left(\frac{\sin(2\pi r s)}{2\pi r s} \right) ds \quad (13)$$

Im Bereich des Porod-Verhaltens ist diese Auswertung jedoch stark von den experimentellen Unsicherheiten abhängig, z.B. dem Rauschen der Daten bei großen Streuvektoren. Zusätzlich sind als Integrationsgrenzen Null und Unendlich gesetzt, was eine manuelle Extrapolation der Daten zur Folge hat. Um diese Nachteile zu umgehen, bietet sich die von Smarsly *et al.* entwickelte Parameterisierungsmethode an.^[211] Dabei werden die experimentellen Daten durch parametrisierte Basisfunktionen dargestellt. Durch diesen Ansatz wird u.a. das Rauschen sowie eine physikalisch sinnvolle Extrapolation der Daten bei kleinen und großen Streuvektoren berücksichtigt. Durch eine Integration der Funktion $r g(r)$ kann die mittlere Segmentlänge (sog. Porod-Länge) l_p des Systems berechnet werden, wobei $g(r)$ vorher normiert werden muss.^[42]

$$l_p = \int_0^\infty r g(r) dr \quad (14)$$

Anhand der Porod-Länge ist die Berechnung der mittleren Segmentlänge der Porenphase l_v (mittlere Porengröße) und der Bulkphase l_w (mittlere Wanddicke) möglich.

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_v} + \frac{1}{l_w} = \frac{1}{\varphi l_w} = \frac{1}{(1 - \varphi) l_v} \quad (15)$$

Sofern der Volumenanteil der Porenphase φ (hier: die Porosität) bekannt ist, bietet diese Methode die Möglichkeit, mehrere Parameter des porösen Materials mit einer einzigen Messung zu bestimmen, ohne dabei die Annahme einer definierten Porengeometrie treffen zu müssen.

Gleichzeitig erlaubt die Kleinwinkelstreuung die *in-situ*-Kombination mit der Physisorption.^[212,213] Abbildung 2.19 gibt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Experimentes wieder. Dazu werden an jedem Adsorptions- und Desorptionspunkt der Physisorptionsisothermen Streukurven aufgenommen, was eine vertiefte Analyse des Sorptionsmechanismus und des Porenraums ermöglicht. Damit beide Methoden miteinander kombiniert werden können, ist es erforderlich, dass die Streulängendichten ρ des Adsorptivs und der Wandphase des Materials identisch sind (sog. *Kontrastmatching*). Für poröses SiO₂ ($\rho(\text{SiO}_2) = 3,43 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) eignet sich dazu Stickstoff ($\rho(\text{SiO}_2) = 3,22 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Im Zuge der Adsorption verkleinert sich der ungefüllte Porenraum sukzessive. Gleichzeitig

vergrößern sich aufgrund der identischen Streulängendichten von SiO_2 und N_2 die Segmentlängen der Wandphase. Bildlich gesprochen erscheint für das Neutron kein Unterschied mehr zwischen dem adsorbierten Stickstoff und dem SiO_2 -Skelett. Aufgrund dessen kann nicht mehr zwischen einer gefüllten Pore und der Wand unterschieden werden. Dadurch ist eine gezielte Analyse der noch ungefüllten Poren möglich. Sind alle Poren komplett gefüllt, ist im Idealfall kein Streukontrast mehr messbar.

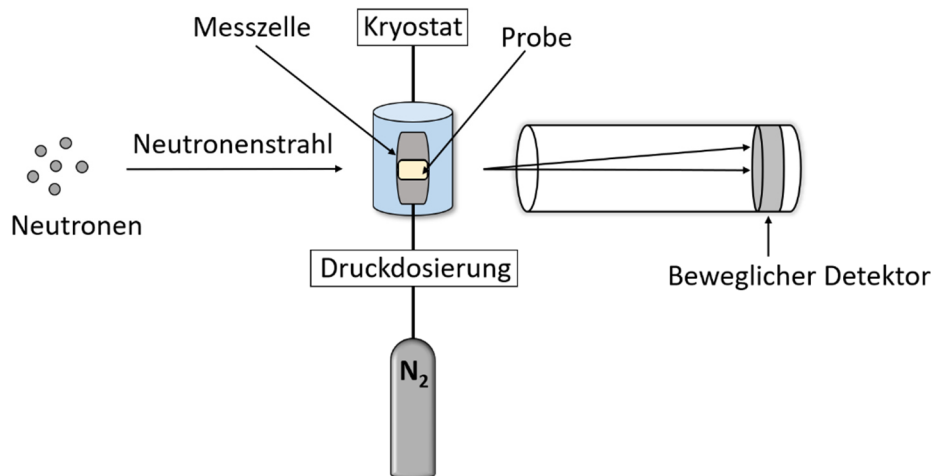


Abbildung 2.19: Versuchsaufbau des *in-situ*-SANS-Physisorptionsexperimentes.

Die Kombination der Kleinwinkelstreuung mit *in-situ*-Physisorptionsmessungen und dem Konzept des *Kontrastmatchings* wurde bereits für zahlreiche poröse Materialien und Adsorptive angewendet.^[40,41,214,215] So untersuchten Smarsly *et al.* durch die Kombination der Stickstoffsorption und SANS den Sorptionsmechanismus in geordneten und ungeordneten porösen SiO_2 -Materialien.^[44] Die Anwendung des CLD-Konzeptes ermöglichte es, verschiedene Schritte des Adsorptionsprozesses (Mikroporenfüllung, Schichtadsorption) sowie die Kapillarkondensation innerhalb der Mesoporen zu beschreiben. Den Autoren gelang es dadurch, Rückschlüsse auf die Porengrößenverteilung der ungeordneten Mesoporen zu schließen, die mit den Berechnung der Kelvin-Gleichung übereinstimmten.

Neben den klassischen Adsorptiven der Gasadsorption (N_2 , Ar, CO_2) werden organische Verbindungen als Adsorptiv verwendet.^[216] Diese besitzen den Vorteil, dass sie den Anwendungsfall dieser Materialien in der Flüssigphase (HPLC, Katalyse) besser wiedergeben. Pollock *et al.* gelang es, durch eine Variation der Größe des Adsorptivs (Wasser, Decan, Tributylamin, Cyclohexan, Isooktan) die mikroporöse Struktur von SBA-15 zu bestimmen.^[217] Mit Hilfe der unterschiedlich großen Adsorptive konnte die

Mikroporengröße und die homogene Verteilung der Mikroporen innerhalb des Materials bestimmt werden, wodurch die Annahme einer bevorzugten Verteilung der Mikroporen um die Mesoporen herum widerlegt werden konnte. Stoeckel *et al.* charakterisierten die mikro- und mesoporösen Eigenschaften verschiedener, kommerziell erhältlicher SiO₂-Partikel, die Anwendung in der HPLC finden.^[218] Die Experimente mit *in-situ*-SAXS und der Adsorption von Stickstoff und Dibrommethan zeigten eine komplette Zugänglichkeit aller Mesoporen bei der gleichzeitigen Abwesenheit von Mikroporen. Beides sind essenzielle Voraussetzungen für den Einsatz dieser Materialien in der HPLC.

Obwohl sich die meisten Publikationen mit anorganischen Materialien befassen, können mit Hilfe des *Kontrastmatchings* ebenfalls organisch-anorganische Hybridmaterialien untersucht werden.^[219] Sharifi *et al.* untersuchten die Verteilung organischer Sulfonsäuregruppen (-SO₃H), die über die Cokondensation und das Grafting auf MCM-41 immobilisiert wurden.^[220] Mittels SANS konnten sie mit einer Mischung aus H₂O und D₂O zeigen, dass im Falle des Graftings bevorzugt die Porenhäule funktionalisiert wurden, während die Cokondensation zu einer homogenen Verteilung innerhalb des gesamten Materials führte.

3 Ergebnisse & Diskussion

3.1 Charakterisierung der SiO₂-Monolithe mittels *ex-situ*-Physisorptionsmessungen

Zwei verschiedene SiO₂-Monolithe wurden nach dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Nakanishi-Prozess hergestellt.^[32] Im Vergleich zu der Originalsynthese handelt es sich um eine von Hara *et al.* und Meinus *et al.* adaptierte Synthese.^[34,35,84] Hierbei wurde als Polymer Polyethylenglycol (PEG) 10k, als SiO₂-Präkursor Tetramethylorthosilicat (TMOS) und als Katalysator Essigsäure verwendet, wodurch eine im Vergleich zur Originalsynthese schnellere Hydrolyse des SiO₂-Präkursors gewährleistet wurde. Die Gelierung erfolgte in zylindrischen Edelstahlröhrchen, die in einem Wasserbad bei exakt 22 °C temperiert wurden, um eine konstante Makroporengröße zu erhalten. Wie Meinus *et al.* zeigen konnten, bestimmt die Temperatur während der Gelierung maßgeblich die Makroporengröße der Monolithe.^[84] Da der Massentransport innerhalb der Makroporen stattfindet, ist es für die im zweiten Teil der Arbeit beschriebenen katalytischen Testreaktionen essenziell, die Makroporengröße konstant zu halten, um verschiedene Monolithe hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können.

Die Mesoporen werden durch die anschließende hydrothermale Behandlung mit einer sauren Harnstofflösung erzeugt, wobei eine Erhöhung der Temperatur oder eine Verlängerung der Reaktionszeit die Mesoporengröße insgesamt vergrößert.^[35] Durch die Variation der beiden Parameter ist es möglich, Monolithe mit einer vergleichbaren Makroporengröße, jedoch einer unterschiedlichen Mesoporengröße herzustellen. Der im Folgenden als Monolith-I bezeichnete Monolith wurde bei 80 °C hydrothermal behandelt, wohingegen der als Monolith-II bezeichnete Monolith bei 95 °C behandelt wurde (Kapitel 5.3.1.1). Der Einfluss der hydrothermalen Behandlung auf die Mesoporosität wird anhand der Argonisoothermen und der Porengrößenverteilungen ersichtlich (Abbildung 3.1). Monolith-II besitzt eine größere mittlere Mesoporengröße (~ 13 nm) im Vergleich zu Monolith-I (~ 7 nm). Zusätzlich weist Monolith-II eine breitere Mesoporengrößenverteilung auf. Nach einem Lösungsmittelaustausch und einem anschließenden Kalzinierungsschritt werden farblose, zylindrische Monolithe erhalten. Anhand der REM-Aufnahmen (Abbildung 3.2) ist das Makroporennetzwerk und die poröse Struktur der Monolithe erkennbar. Die Daten der Quecksilberporosimetrie verdeutlichen, dass beide Monolithe vergleichbare Makroporen-

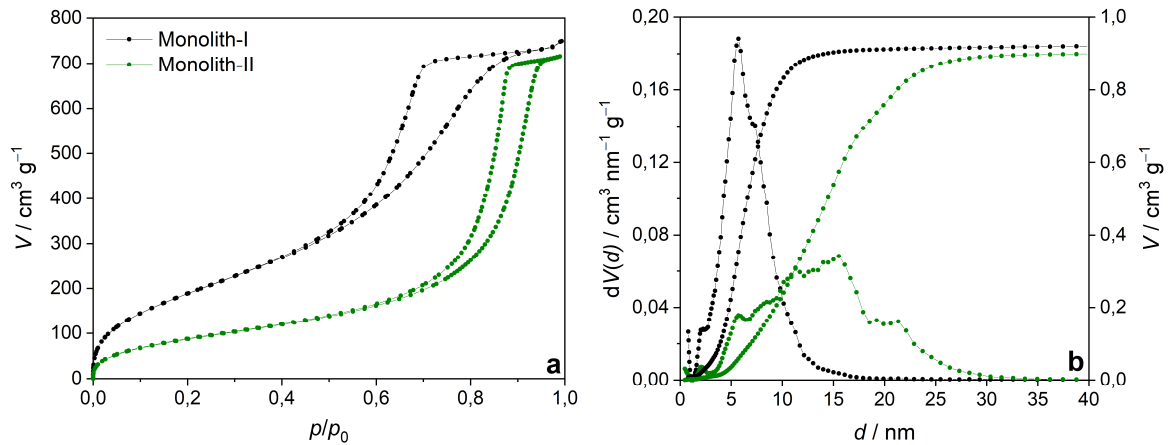


Abbildung 3.1: a) Argonisothermen von Monolith-I (schwarz) und Monolith-II (grün). b) Differenzielle und kumulative Porenvolumina der beiden Monolithe. Die Daten wurden mit einem NLDFT-Kernel (Argon (87 K) auf Zeolithen/SiO₂, Adsorptionsast, zylindr. Porenmodell, MPA = 5) berechnet.

größen und -volumina besitzen. Zur vertieften Analyse der Mikro- und Mesoporen beider Monolithe wurden zusätzlich Messungen mit Stickstoff als Adsorptiv durchgeführt. Die Auswertung der Sorptionsdaten erfolgte mit einem NLDFT-Kernel (N₂ oder Ar auf Zeolithen/SiO₂ bei 77 K oder 87 K, zylindr. Porenmodell, MPA = 5), um eine korrekte

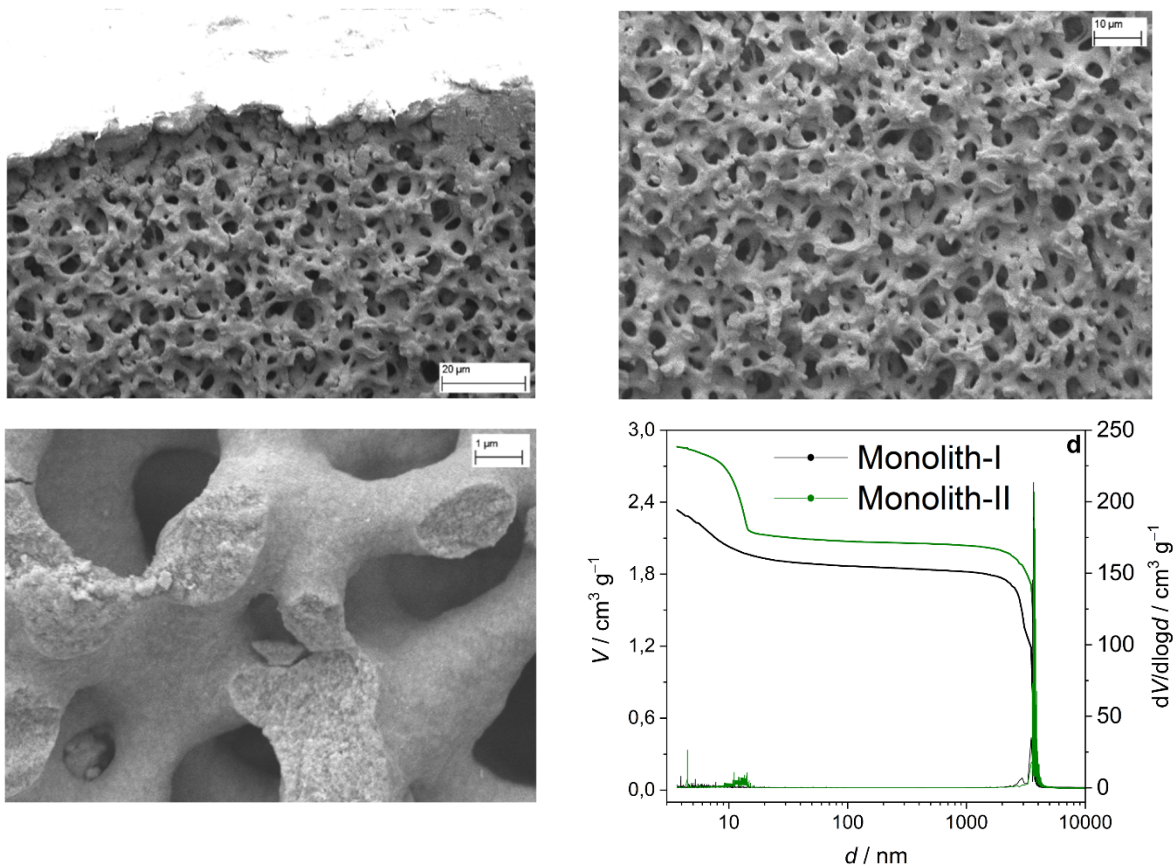


Abbildung 3.2: a-c) REM-Übersichtsaufnahmen eines Monolithen (Monolith-I). d) Differenzielle und kumulative Meso- und Makroporenvolumina (Quecksilberporosimetrie).

Beschreibung auch der kleineren Poren zu ermöglichen. Für Monolith-I sind die Stickstoff- und Argonisothermen sowie die daraus ermittelten kumulativen und differenziellen Porenvolumina in Abbildung 3.3 dargestellt und zeigen eine Typ IV-(a)-Isotherme gemäß der in Kapitel 2.5 beschriebenen IUPAC-Klassifikation.^[179] Die durchschnittliche Mesoporengröße beträgt 6,7–6,8 nm (Adsorptionsast) und die spezifische Oberfläche (BET) $659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Argon). Die aus der Stickstoffmessung berechnete Oberfläche ($795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist aufgrund des Quadrupolmoments des Stickstoffmoleküls und dem daraus resultierenden, undefinierten Adsorptionsverhalten zu größeren Werten verschoben. Sowohl die Stickstoff- als auch die Argonisotherme weisen Merkmale des Hysteresese-Typs H2(a) und H2(b) auf, die auf einen Kavitations- oder *Pore-Blocking*-Effekt hinweisen. Der Vergleich der Porengrößenverteilungen des Adsorptions- und Desorptionsastes der Stickstoff- und Argonisothermen ermöglicht es, zwischen beiden Effekten zu unterscheiden (Kapitel 2.5). Hierbei stimmen

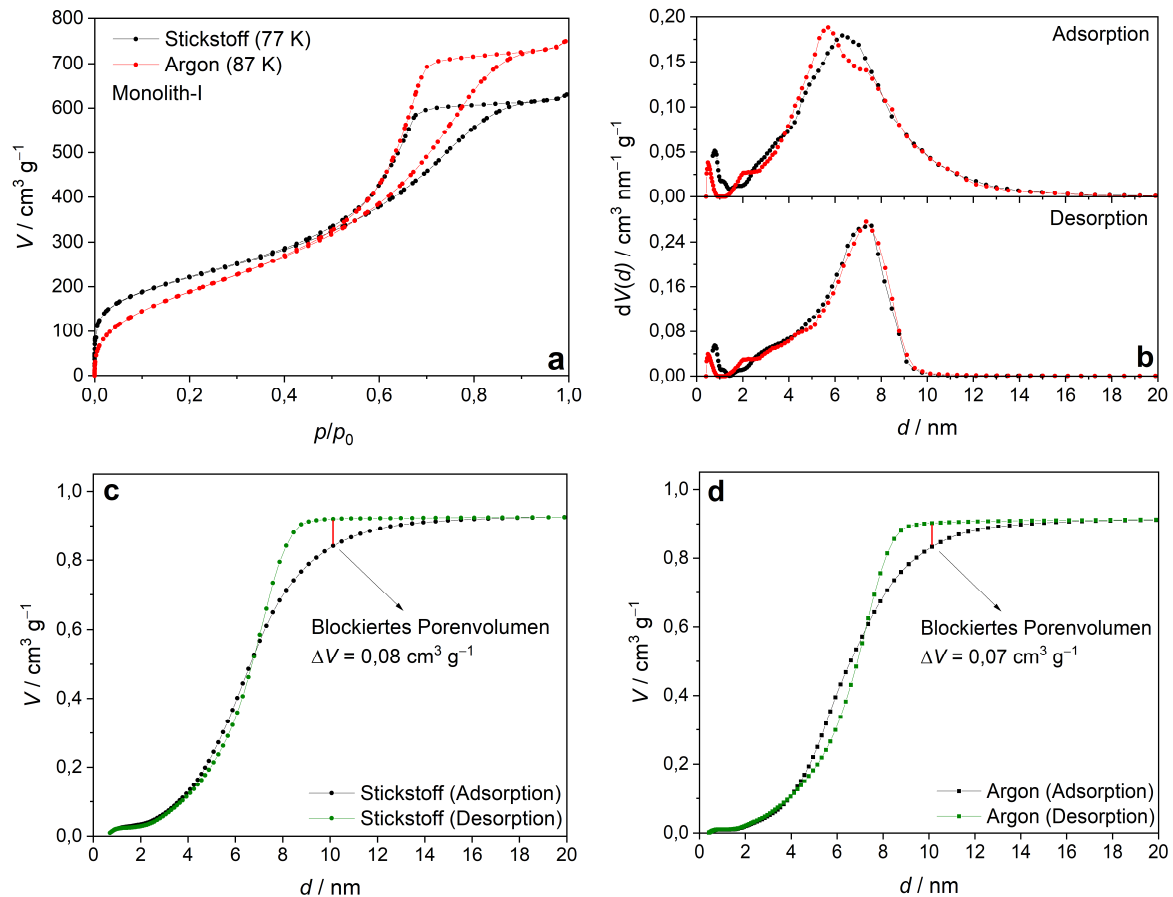


Abbildung 3.3: a) Stickstoff- und Argonisothermen von Monolith-I. b) Differenzielle Porenvolumina, ermittelt anhand der Stickstoff- (schwarz) und Argonisothermen (rot). In der oberen Hälfte ist die Porengrößenverteilung des jeweiligen Adsorptionsastes, in der unteren Hälfte die Porengrößenverteilung des jeweiligen Desorptionsastes abgebildet. c) Kumulative Porenvolumina (Stickstoffisotherme), berechnet anhand des Adsorptions- (schwarz) und Desorptionsastes (grün). d) Kumulative Porenvolumina (Argonisotherme), berechnet anhand des Adsorptions- (schwarz) und Desorptionsastes (grün).

die Porengrößenverteilungen für die Stickstoff- und Argonisotherme, bezogen auf den gleichen Sorptionsast, überein (Abbildung 3.3b), weshalb ein kavitationsbasiertes Desorptionsverhalten ausgeschlossen werden kann. Die durchschnittliche Porengröße des Desorptionsastes verschiebt sich dabei zu etwas kleineren Werten (6,4–6,5 nm, Tabelle 1), wohingegen das Maximum der Verteilung zu größeren Werten verschoben wird. Normalerweise wird für mesoporöse Materialien, bei denen das Desorptionsverhalten bspw. durch *Pore-Blocking*-Effekte behindert wird, der umgekehrte Fall beobachtet (Verschiebung des Maximums zu kleineren Porengrößen). Das Sorptionsverhalten von Monolith-I lässt sich jedoch anhand des adsorbierten Stickstoffs- bzw. Argonfilms erklären. Hierbei sind kleinere Verbindungsporen bereits mit dem jeweiligen Adsorptiv gefüllt. Der Flüssigkeitsmeniskus ragt dabei in die größere Pore hinein, agiert als Nukleationskeim und verringert folglich die Nukleationsbarriere der Kapillarkondensation (sog. *initiated condensation*).^[221] Zusätzlich verdeutlichen die Porengrößenverteilungen den geringen mikroporösen Charakter (< 2 nm) des Materials.

Vergleicht man die kumulativen und differenziellen Porenvolumina miteinander, wird der Einfluss des *Pore-Blockings* auf das Desorptionsverhalten von Monolith-I ersichtlich. Insbesondere zeigt die kumulative Auftragung (Abbildung 3.3c und d) eine signifikante Diskrepanz zwischen den Porenvolumina des Adsorptions- und Desorptionsastes für Mesoporen $\geq 9\text{--}10\text{ nm}$. Für die Adsorptionsisothermen sind noch Porengrößen bis ca. 15 nm erkennbar, wohingegen für die Desorptionsisothermen lediglich Porengrößen $< 10\text{ nm}$ detektierbar sind. Aus dieser Differenz berechnet sich das Volumen der blockierten Poren zu $0,08\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (Stickstoff) und $0,07\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (Argon). Bezogen auf das gesamte Porenvolumen ($V_{\text{Pore}}(\text{N}_2) = 0,93\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ und $V_{\text{Pore}}(\text{Ar}) = 0,92\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) beträgt der relative Anteil des blockierten Porenvolumens somit 8–9%.

Die Stickstoff- und Argonisothermen von Monolith-II sind in Abbildung 3.4 dargestellt und zeigen eine Typ IV-(a)-Isotherme. Die Hysteresekurve ist dem Typ H1 zuzuordnen, welche typischerweise bei mesoporösen Materialien mit einer definierten Porengrößenverteilung beobachtet wird, wobei die Mesoporen ein unabhängiges Desorptionsverhalten aufweisen. Im Vergleich zur IUPAC-Klassifikation ist die Steigung der Sorptionsäste jedoch geringer, weswegen Monolith-II eine breite Porengrößenverteilung besitzt (b).^[179] Durch einen Vergleich der Porengrößenverteilungen der Stickstoff- und Argonisothermen ist erneut ein kavitationsbasierter Desorptionsmechanismus auszuschließen, was zusätzlich durch die

relative Lage und die Form der Desorptionsisothermen angedeutet wird. Dennoch sind die Maximalwerte der Porengrößenverteilungen des Desorptionsisothermen wie bei Monolith-I zu größeren Werten verschoben (*initiated condensation*). Da beide Monolithe keinen Kavitationseffekt aufweisen, können die Mikro- und kleineren Mesoporen nicht als Verbindungsporen der größeren Mesoporen existieren. Die Porengrößenverteilung des Adsorptionsastes der Argonisothermen besitzt bei ca. 22 nm ein lokales Maximum, welches einem an dieser Stelle unzureichenden *Fit* des NLDFT-Kernels geschuldet ist und somit keine physikalische Ursache besitzt. Da dieses Maximum die Porenvolumina dennoch vergrößert, sind die kumulativen und differenziellen Porenvolumina der Argonisothermen nicht dazu geeignet, den Anteil des blockierten Volumens zu berechnen. Aus den kumulativen Porenvolumina der Stickstoffisothermen (c) errechnet sich das blockierte Volumen zu $0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, was einem relativen Anteil ($V_{\text{Pore}}(\text{N}_2) = 0,91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) von 2% entspricht und somit geringer ausfällt als für Monolith-I (8–9%). Die spezifische Oberfläche

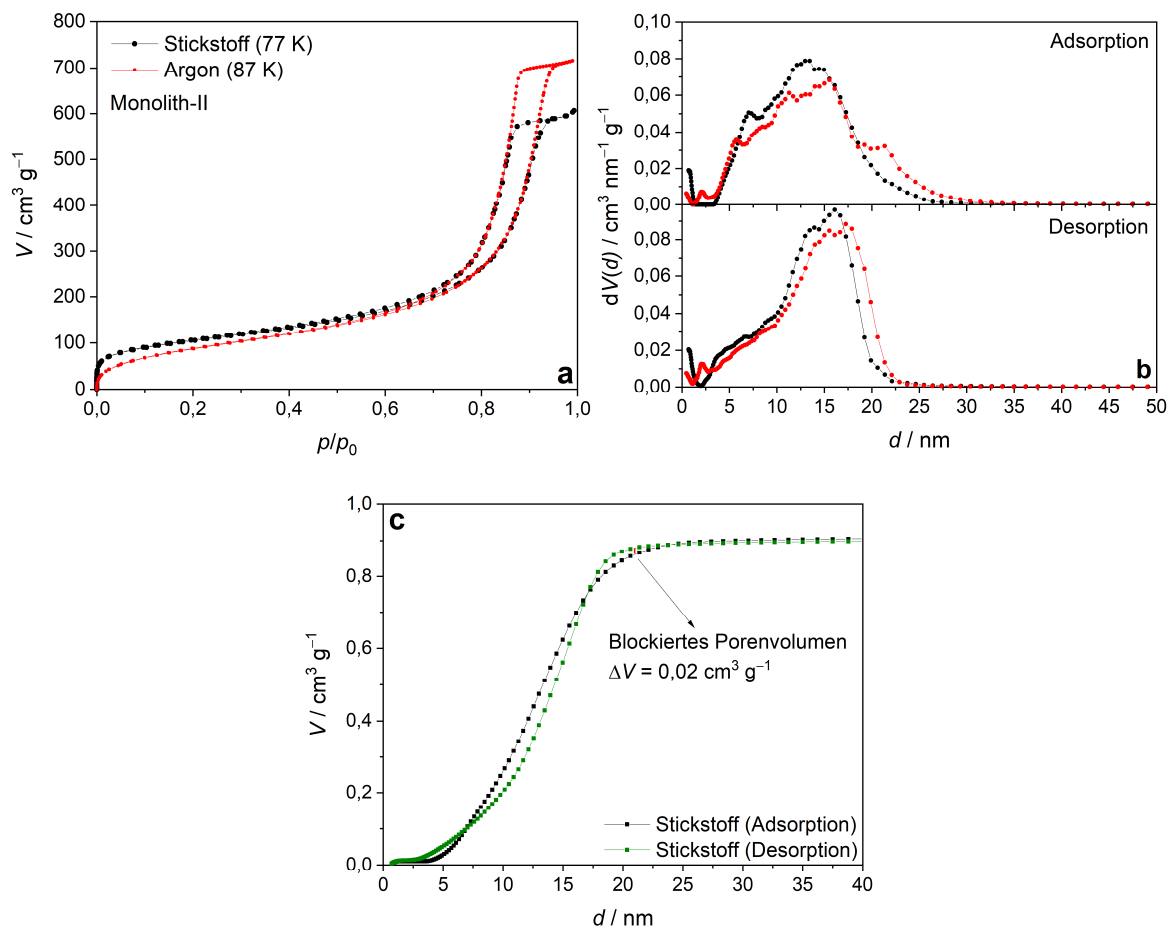


Abbildung 3.4: a) Stickstoff- und Argonisothermen von Monolith-II. b) Differenzielle Porenvolumina, ermittelt aus der Stickstoffisothermen (schwarz) und Argonisothermen (rot). In der oberen Hälfte ist die Porengrößenverteilung des jeweiligen Adsorptionsastes, in der unteren Hälfte die Porengrößenverteilung des jeweiligen Desorptionsastes abgebildet. c) Kumulative Porenvolumina (Stickstoffisotherme), berechnet anhand des Adsorptions- (schwarz) und Desorptionsastes (grün).

(BET) beträgt $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Argon) und $376 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Stickstoff) und ist somit, bedingt durch die größeren Mesoporen, kleiner als die spezifische Oberfläche von Monolith-I.

Um die Konnektivität der Mesoporen zu untersuchen, wurden mehrere *Hysteresis-Scanning-Kurven* (HSK) mit Argon bei 87 K gemessen (Abbildung 3.5). Sowohl für Monolith-I als auch für Monolith-II weicht der Verlauf der HSK von dem Verlauf der einhüllenden Isothermen ab. Die HSK beider Monolithe treffen erst bei niedrigeren Relativdrücken auf die jeweilige Desorptionsisotherme. Dennoch treffen diese nicht am unteren Punkt der Hysteresis aufeinander, was auf einen ausgeprägten *Pore-Blocking*- oder Perkolationsseffekt schließen würde. Es scheint, dass das Desorptionsverhalten der Mesoporen größtenteils nicht durch die verbindenden bzw. die umgebenden Mesoporen beeinflusst wird. Dennoch variiert die Steigung der einzelnen HSK untereinander, was aus der uneinheitlichen Vernetzung der Mesoporen resultiert. Die HSK lassen daher vermuten, dass das Desorptionsverhalten innerhalb der Mesoporen beider Monolithe aus der Überlagerung der genannten Effekte resultiert.

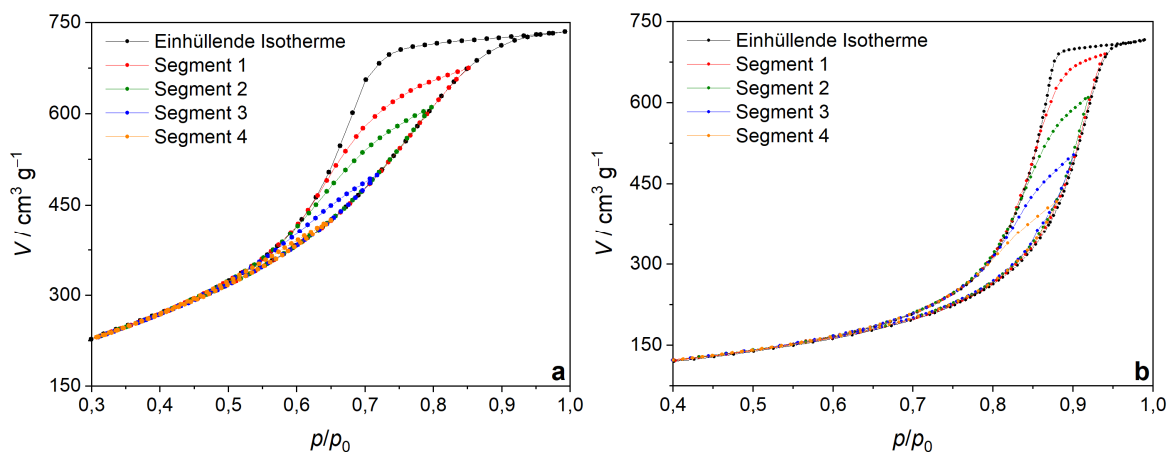


Abbildung 3.5: Argon-*Hysteresis-Scanning*-Kurven (HSK, 87 K) von Monolith-I (a) und Monolith-II (b). Die beiden Einhüllenden Isothermen sind in schwarz gezeichnet, während die eigentlichen HSK farblich dargestellt sind.

Die Porositätsparameter beider Monolithe sind im Folgenden aufgelistet (Tabelle 1). An dieser Stelle werden bereits die Porengrößen und die spezifischen Oberflächen, die anhand der SANS-Messungen errechnet wurden, vorweggenommen.

Tabelle 1: Porositätsparameter der beiden Monolith-I und -II, ermittelt aus den *ex-situ*-Stickstoff- und Argonsorptionsmessungen im Vergleich zu den *in-situ*-SANS-Daten.

	Monolith-I (N ₂)	Monolith-I (Ar)	Monolith-II (N ₂)	Monolith-II (Ar)
d_{Pore} / nm (NLDFT, Ads, Cyl)	6,8	6,7	13,0	14,1
d_{Pore} / nm (NLDFT, Des, Cyl)	6,4	6,5	13,3	14,1
d_{Pore} / nm (SANS)	7,1	-	15,5	-
$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	795 ± 25	659 ± 20	376 ± 20	300 ± 15
$S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (NLDFT, Ads, Cyl)	746 ± 25	694 ± 20	373 ± 20	330 ± 15
$S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (NLDFT, Des, Cyl)	747 ± 25	697 ± 20	376 ± 20	333 ± 15
$S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (SANS)	576		286	
$V_{Pore} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (NLDFT, Ads, Cyl)	$0,93 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,02$

3.2 Hysteresis-Scanning-Kurven eines templatierten SiO₂-Materials mit kugelförmigen Mesoporen

Neben den SiO₂-Monolithen wurde ein weiteres poröses SiO₂-Material hergestellt, das auf einer von Mascotto *et al.* und Cop *et al.* adaptierten Syntheseroute basiert.^[222,223] Dieses Material zeichnet sich durch eine ausgeprägte Mikroporosität sowie definierte, kugelförmige Mesoporen aus, wie die Autoren mittels Stickstoffphysisorption und Kleinwinkelröntgen- und Kleinwinkelneutronenstreuung nachweisen konnten. Die Bildung der Mikroporen resultiert dabei aus der Struktur des verwendeten Polymers (PIB-PEO-3000). Die REM-Aufnahmen (Abbildung 3.6) zeigen die kugelförmige Morphologie der Mesoporen. Die Form der gemessenen Isothermen deutet auf das Vorhandensein eines kavitationsbasierten Desorptionsmechanismus hin.^[46,222] Um diese Fragestellung genauer zu untersuchen, wurde

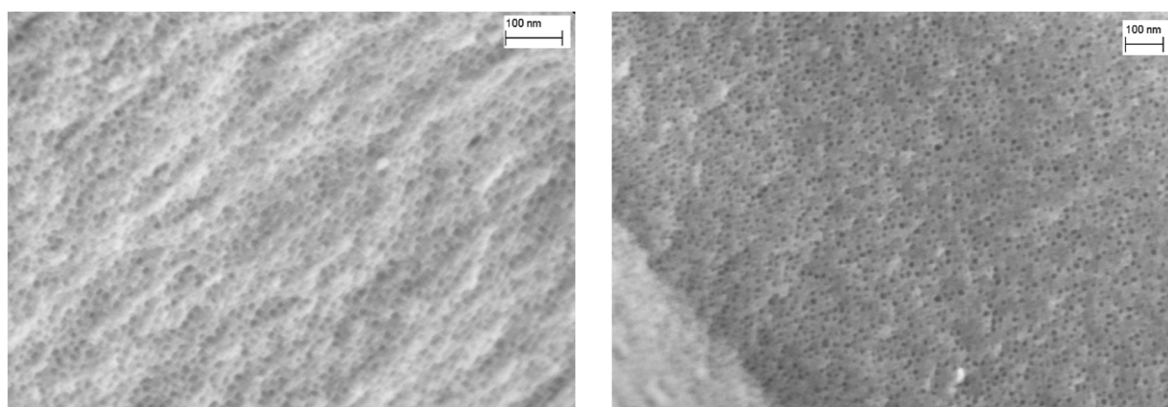


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen der kugelförmigen Mesoporenstruktur des templatierten SiO₂-Materials.

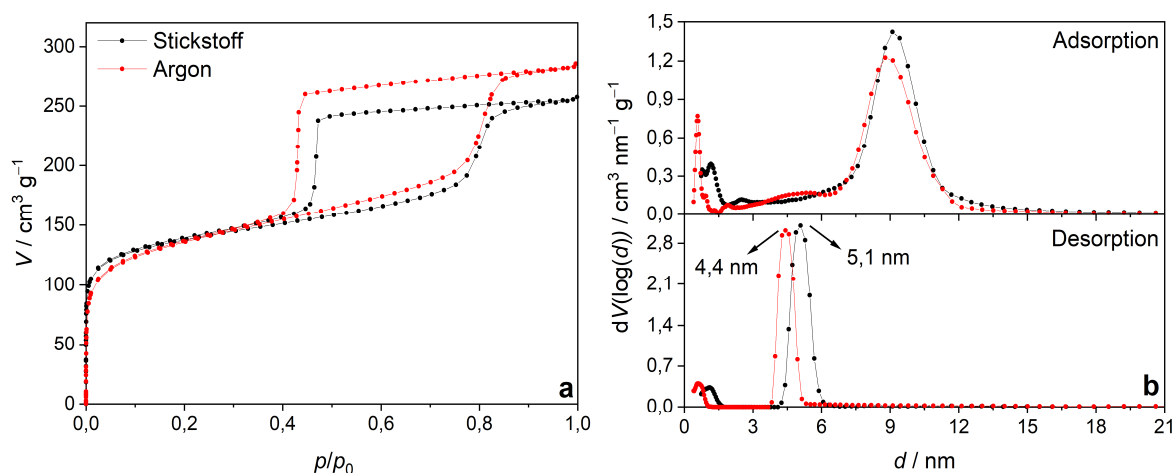


Abbildung 3.7: a) Stickstoff- und Argonisothermen des templierten SiO_2 -Materials. b) Differenzielle Porenvolumina des Adsorptions- (oben) und Desorptionsastes (unten) für beide Adsorptive (NLDFT, MPA = 5). Da für Stickstoff kein NLDFT-Kernel zur Verfügung steht, der die Auswertung anhand des Desorptionsastes mit einer zylindrischen und kugelförmigen Porenmorphologie beinhaltet, wurde für beide Adsorptive ein NLDFT-Kernel mit einem zylindrischen Porenmodell verwendet. Um die Mikro- und Mesoporen besser darstellen zu können sind die Porenvolumina logarithmisch aufgetragen.

das Material mittels Stickstoff- und Argonphysisorption untersucht (Abbildung 3.7). Die Desorptionsäste beider Isothermen zeigen eine nahezu instantane Entleerung der Mesoporen. Der Relativdruck, bei dem diese Entleerung auftritt, unterscheidet sich für Stickstoff ($p/p_0 = 0,45$) und Argon ($p/p_0 = 0,41$). Aus dem Vergleich der Porengrößenverteilungen des Adsorptions- und Desorptionsastes sowohl für Stickstoff als auch für Argon ist der Kavitationseffekt ersichtlich (Abbildung 3.7b). Während die Porengrößenverteilungen des Adsorptionsastes für beide Adsorptive identisch sind, weichen die Porengrößenverteilungen des Desorptionsastes voneinander ab. Diese sind aufgrund des Kavitationseffektes zu kleineren Porengrößen verschoben und dürfen nicht als die real-

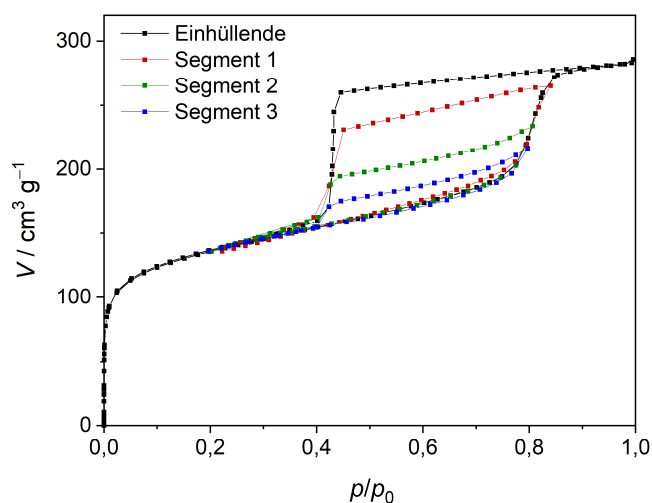


Abbildung 3.8: Argon-HSK des templierten SiO_2 -Materials mit kugelförmigen Mesoporen.

existierende Porengröße des Materials erachtet werden. Um abschätzen zu können, welcher Anteil der Mesoporen über den kavitationsbasierten Desorptionsmechanismus entleert, wurde eine Argon-HSK aufgenommen (Abbildung 3.8). Hierbei zeigen die einzelnen HSK einen parallelen Verlauf zur einhüllenden Desorptionsisothermen, wie es bereits Rasmussen *et al.* für andere templatierte SiO₂-Materialien demonstrierten.^[191] Daraus lässt sich schließen, dass das Desorptionsverhalten der größeren Mesoporen (> 5 nm) durch den Kavitationseffekt dominiert wird, wobei diese über die kleineren Mikro- und Mesoporen verbunden sind.

3.3 Charakterisierung der SiO₂-Monolithe mittels *in-situ*-SANS- und Stickstoffphysisorptionsexperimenten

Die beiden in Kapitel 3.1 beschriebenen SiO₂-Monolithe wurden zusätzlich mit Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten (SANS) untersucht, die *in-situ* mit Stickstoffphysisorptionsmessungen kombiniert wurde. Die *ex-situ*-Stickstoffmessung sowie die Messpunkte der *in-situ*-SANS-Messungen sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Aufgrund der begrenzten Messzeit und der langen Messdauer pro Messpunkt war es nicht möglich, von jedem einzelnen *ex-situ*-Messpunkt einen entsprechenden *in-situ*-Messpunkt zu generieren. Dennoch geben die *in-situ*-Messungen die zugrundeliegenden Stickstoffisothermen gut wieder. Für beide Monolithe wurden die *in-situ*-Messungen von dem evakuierten Zustand ($p/p_0 = 0$) aus begonnen. Nach jedem Adsorptionsschritt wurde die Einstellung eines

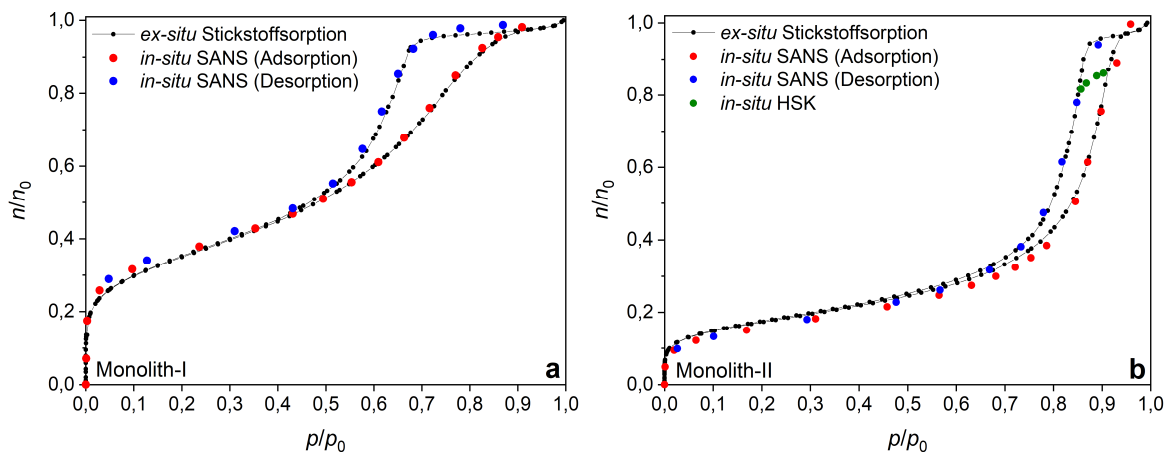


Abbildung 3.9: *Ex-Situ*-Stickstoffisothermen von Monolith-I (a) und Monolith-II (b). Die Messpunkte der *in-situ*-SANS-Messungen sind für beide Monolithe farblich gekennzeichnet (rot und blau). Für Monolith-II wurde zusätzlich eine *in-situ*-HSK aufgenommen (grün).

Gleichgewichtsdrucks berücksichtigt, ehe die SANS-Messung gestartet wurde. Nach dem Erreichen von $p/p_0 \approx 1$ wurde mit der Desorption begonnen, bis ein Relativdruck von $p/p_0 \leq 0,05$ erreicht werden konnte. Für Monolith-II erfolgte zusätzlich die Messung einer einzelnen HSK.

Im Folgenden werden zuerst die Streudaten der beiden Monolithe, beginnend mit Monolith-I, erörtert. Im Anschluss daran erfolgt die Diskussion der aus den Streudaten mittels CLD (Kapitel 2.6) berechneten Größen. Mit zunehmendem Relativdruck adsorbiert eine immer größer werdende Menge Stickstoff auf der Oberfläche des Monolithen. Da Stickstoff und SiO_2 eine vergleichbare Streulängendichte besitzen, verringert sich die Phasengrenze zwischen dem SiO_2 -Skelett und dem ungefüllten Porenraum.^[44] Die Intensität der Streukurven von Monolith-I (Abbildung 3.10a) erhöht sich, bis die Kapillarkondensation innerhalb der größeren Mesoporen beginnt. Dieses Verhalten ist durch das Vorhandensein kleinerer Meso- und Mikroporen erklärbar, da sich die mittlere Streulängendichte der Wandphase im Zuge der Kondensation erhöht, was einen größeren Streukontrast bewirkt.^[46]

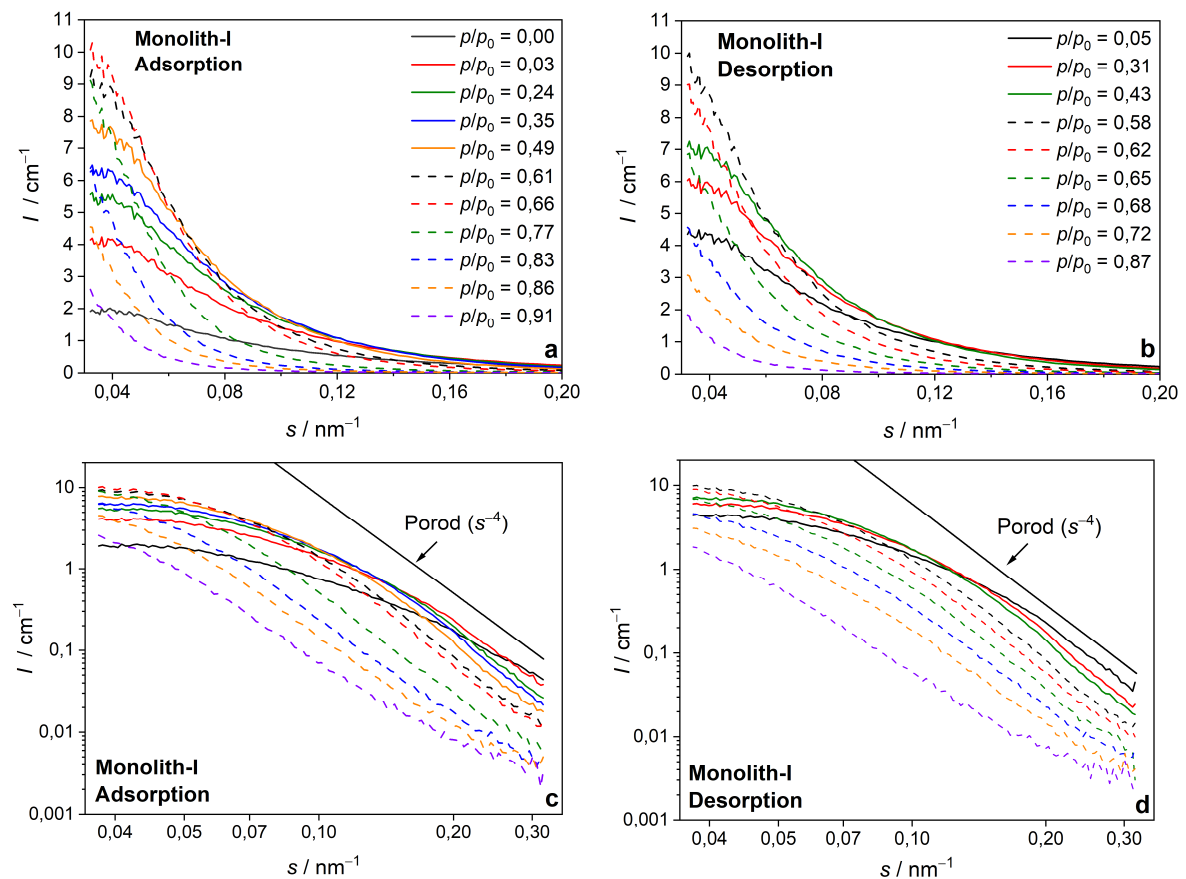


Abbildung 3.10: SANS-Streukurven des Adsorptions- (a) und Desorptionsastes (b) von Monolith-I. c) und d) Doppelt-logarithmische Auftragung der Streukurven. Die gestrichelten Kurven markieren den Beginn der Hysterese-kurve. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind einige Streukurven nicht abgebildet. Eine vollständige Darstellung aller gemessenen Streukurven befindet sich im Anhang (Abbildung 7.10).

Dies erhöht die relative Intensität der noch ungefüllten Poren, was die Streukurven im Bereich kleiner Streuvektoren (entspricht großen Mesoporen) zu höheren Intensitäten verschiebt. Im Bereich großer Streuvektoren (entspricht kleinen Mesoporen) nimmt die Intensität hingegen mit fortschreitender Adsorption ab. Das Vorhandensein kleinerer Mesoporen verdeutlichte bereits die *ex-situ*-Physisorptionsanalyse (Abbildung 3.3). Zu Beginn der Kapillarkondensation werden die ungefüllten Poren nun mit Stickstoff gefüllt, wodurch der Kontrast zwischen der Poren- und der Wandphase sukzessive minimiert wird. Für die Streukurven des Desorptionsastes gilt hingegen der umgekehrte Fall. Ausgehend von dem komplett gefüllten Zustand werden die Streukurven zu höheren Intensitäten verschoben, da nun die Poren aufgrund des sich verringernden Relativdrucks allmählich entleert werden. Sobald der Bereich der Hysteresekurve verlassen wird ($p/p_0 \approx 0,4-0,5$), stimmen die Streukurven des Adsorptions- und Desorptionsastes wieder überein, was die Validität der *in-situ*-Messpunkte aus Abbildung 3.9 demonstriert. Zusätzlich sind in Abbildung 3.10c und d beide Streukurven doppeltlogarithmisch aufgetragen. Alle Streukurven des Adsorptions- und Desorptionsastes folgen dem Porod-Verhalten, das heißt sie nähern sich für große Streuvektoren einem asymptotischen Verlauf (s^{-4}) an, was die eingangs erwähnte Annahme eines Zweiphasen-systems (Pore-Wand) bestätigt.

In analoger Weise sind in Abbildung 3.11 die Streukurven von Monolith-II, der im Vergleich zu Monolith-I größere Mesoporen besitzt, abgebildet. Auch hier erhöht sich die Intensität der Streukurven vor dem Beginn der Hysterese aufgrund der kleineren Meso- und Mikroporen, nimmt im Zuge der Kapillarkondensation jedoch ab. Durch die doppeltlogarithmische Auftragung wird ersichtlich, dass die Streukurven beider Sorptionsäste dem geforderten Porod-Verhalten eines Zweiphasensystems entsprechen. Die Streukurven beider Monolithe weisen aufgrund des ungeordneten Mesoporensystems keinerlei Reflexe auf. Diese Beobachtungen treffen ebenfalls für die Streukurven der HSK von Monolith-II zu (Abbildung 3.12). Die Streukurven liegen zwischen den entsprechenden Streukurven der einhüllenden Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Analog dazu folgen diese dem Porod-Verhalten bei größeren Streuvektoren.

Ein Parameter, der im weiteren Verlauf der Diskussion entscheidend sein wird, betrifft den Anteil der geschlossenen Porosität, der häufig bei verschiedenen Kohlenstoffmaterialien beobachtet wird.^[224,225] Diese ist mit Physisorptionsexperimenten allein nicht zu analysieren,

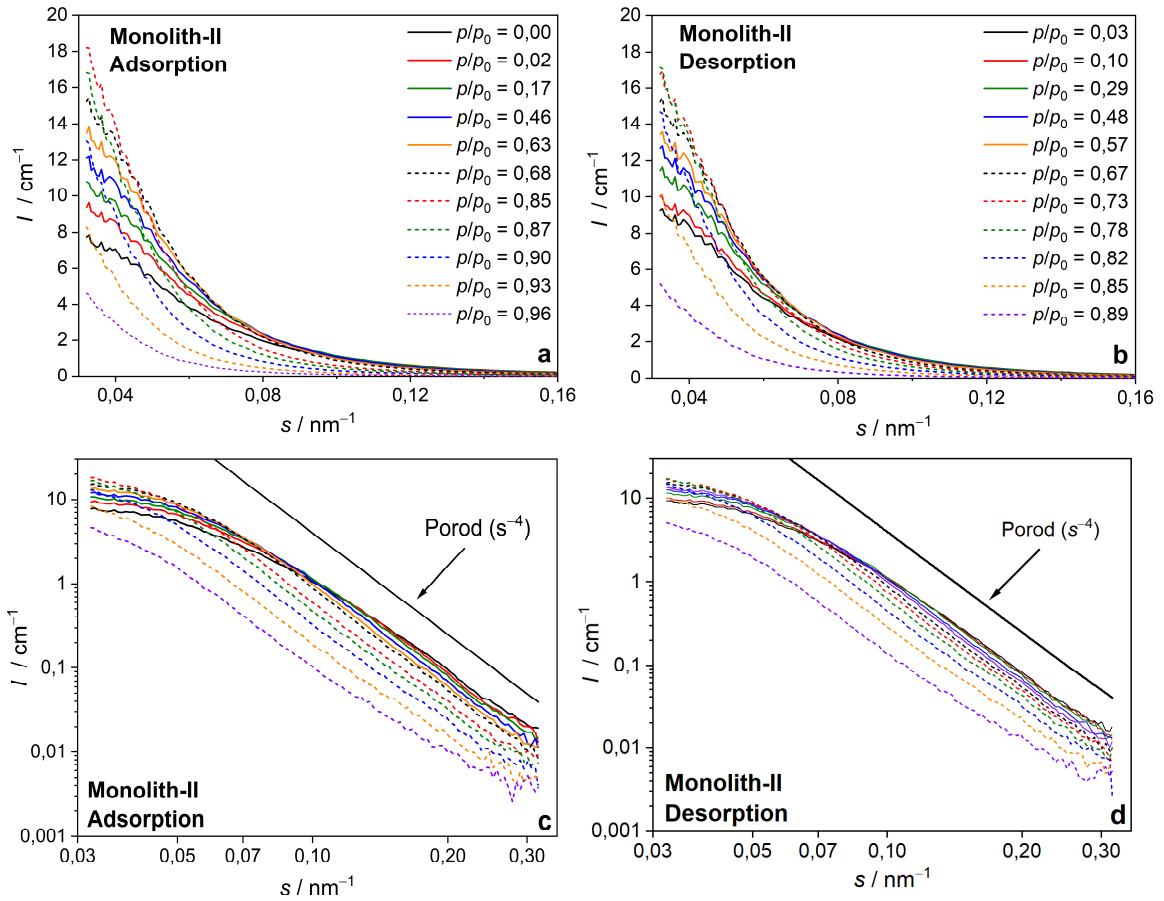


Abbildung 3.11: SANS-Streukurven des Adsorptions- (a) und Desorptionsastes (b) von Monolith-II. c) und d) Doppellogarithmische Auftragung der Streukurven. Die gestrichelten Kurven markieren den Beginn der Hysteresekurve. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind einige Streukurven der Adsorptionsmessung nicht dargestellt. Eine vollständige Darstellung aller gemessenen Streukurven befindet sich im Anhang (Abbildung 7.11).

da geschlossene Poren für das Adsorptiv unzugänglich sind. Mit der Kleinwinkelstreuung können diese Poren und deren Anteil an der Gesamtporosität jedoch bestimmt werden, da der Streukontrast dieser Poren während der gesamten Adsorptions- und Desorptionsmessung

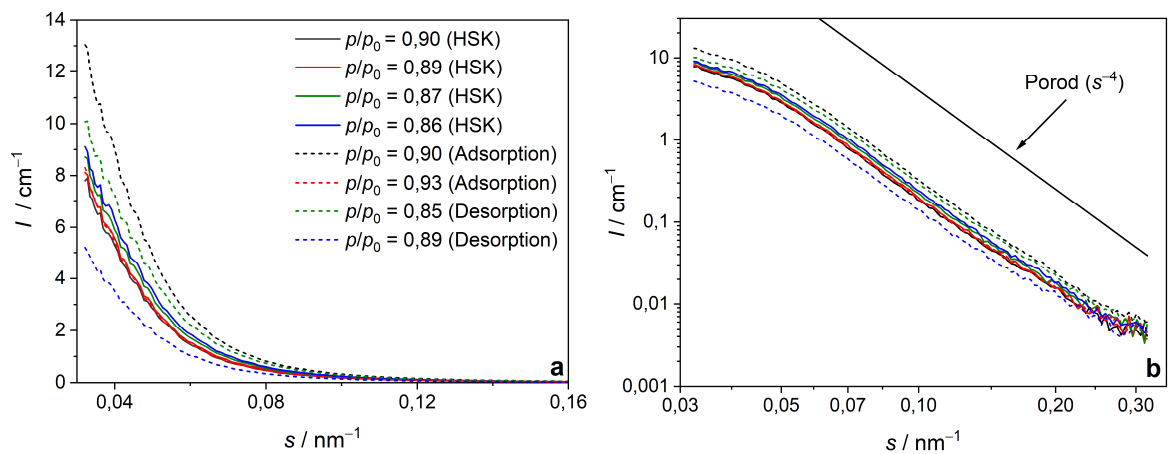


Abbildung 3.12: a) SANS-Streukurven der *in-situ*-HSK von Monolith-II verglichen mit den Streukurven der ein-hüllenden Isothermen. b) Doppellogarithmische Auftragung der Streukurven.

konstant bleibt. Dabei bietet die Porod-Invariante k eine Möglichkeit, den relativen Anteil der geschlossenen Poren zu berechnen. Diese kann nach Gleichung 12 berechnet werden und ist insbesondere von dem Streukontrast ρ und den Volumenanteilen φ der beiden Phasen abhängig (Kapitel 2.6). Da das Integral von Null bis Unendlich verläuft, muss die Funktion an den beiden Integrationsgrenzen manuell extrapoliert werden. Für ein perfektes *Kontrastmatching* und einen vollkommen gefüllten Porenraum beträgt der Wert von k gleich Null. Aufgrund dessen eignet sich die Porod-Invariante zur Berechnung der geschlossenen Porosität bei großen Relativdrücken. Sofern das Material über geschlossene Poren verfügt, verringert sich der Wert von k infolge der Adsorption, beträgt für den gefüllten Zustand jedoch nicht null, da die Phasengrenze innerhalb der geschlossenen Poren weiterhin einen Streukontrast verursacht. Dabei ist es möglich, sowohl die Porod-Invarianten des gefüllten (k_v) als auch des evakuierten (k_l) Zustandes zu berechnen:

$$k_v = V(\rho_A - \rho_B)^2 \varphi_{\text{unzug}} (1 - \varphi_{\text{unzug}}) \quad (16)$$

$$k_l = V(\rho_A - \rho_B)^2 \varphi_{\text{leer}} (1 - \varphi_{\text{leer}}) \quad (17)$$

φ_{unzug} entspricht dem Volumenanteil der unzugänglichen (geschlossenen) Poren und φ_{leer} dem Volumenanteil der Poren der evakuierten Probe. Da für diese Betrachtung lediglich die Volumenanteile der Phasen relevant sind, können beide Gleichungen zusammengefasst werden:

$$\frac{k_v}{k_l} = \frac{\varphi_{\text{unzug}} (1 - \varphi_{\text{unzug}})}{\varphi_{\text{leer}} (1 - \varphi_{\text{leer}})} \quad (18)$$

φ_{leer} setzt sich wiederum aus den Volumenanteilen der unzugänglichen und der zugänglichen (φ_{zug}) Poren zusammen:

$$\varphi_{\text{leer}} = \varphi_{\text{zug}} + \varphi_{\text{unzug}} \quad (19)$$

Aus diesem Zusammenhang folgt für den Quotienten der beiden Porod-Invarianten:

$$\frac{k_v}{k_l} = \frac{\varphi_{\text{unzug}} (1 - \varphi_{\text{unzug}})}{(\varphi_{\text{zug}} + \varphi_{\text{unzug}})(1 - (\varphi_{\text{zug}} + \varphi_{\text{unzug}}))} \quad (20)$$

Aufgelöst nach dem Volumenanteil der unzugänglichen Poren φ_{unzug} resultiert:

$$\varphi_{\text{unzug}} = \frac{-\sqrt{4\varphi_{\text{zug}}^2 k_l k_v + k_l^2 - 2k_l k_v + k_v^2} + 2\varphi_{\text{zug}} k_v + k_l - k_v}{2k_l - 2k_v} \quad (21)$$

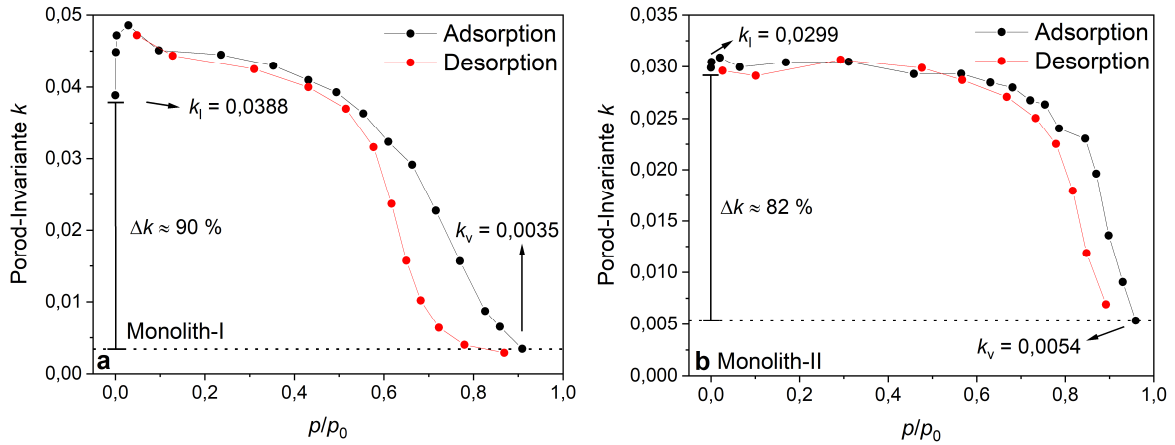


Abbildung 3.13: Porod-Invariante k von Monolith-I (a) und Monolith-II (b) in Abhängigkeit des Relativdrucks p/p_0 .

Durch die Bestimmung der Porosität der zugänglichen Poren und der Porod-Invarianten des evakuierten und gefüllten Zustandes ist folglich die Berechnung der geschlossenen Porosität ϕ_{unzug} möglich. Der Verlauf der Porod-Invarianten in Abhängigkeit des Relativdrucks ist für Monolith-I und -II in Abbildung 3.13 dargestellt. In beiden Fällen verringert sich die Porod-Invariante im Laufe der Adsorption und erreicht für den nahezu komplett gefüllten Zustand ein Minimum. Entscheidend ist jedoch der Vergleich zwischen den beiden Monolithen. So ist für Monolith-I der Absolutwert von k kleiner und die relative Abnahme größer. Aus Gleichung 21 resultiert eine geschlossene Porosität für Monolith-I von $\phi_{\text{unzug}} = 0,02$, wohingegen Monolith-II eine geschlossene Porosität von $\phi_{\text{unzug}} = 0,04$ aufweist. Eine abschließende Diskussion der geschlossenen Porosität wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels stattfinden.

Für die Analyse der ungeordneten Mesoporen beider Monolithe bietet sich das CLD-Konzept an (Kapitel 2.6). Für die Anwendung der CLD ist es erforderlich, dass die Streudaten dem Porod-Verhalten folgen. Für hohe Füllungsgrade (große Relativdrücke) ist diese Bedingungen jedoch nicht mehr gegeben, da der Streukontrast aufgrund der zum Großteil gefüllten Poren stark verringert ist. Für Monolith-I wurden daher alle Streukurven für $p/p_0 > 0,83$ (Adsorption) und $p/p_0 > 0,68$ (Desorption) von der CLD-Analyse ausgeschlossen.

Für die CLDs der Adsorptions- und Desorptionsmessung ist keine Oszillation erkennbar, was erneut die ungeordnete Mesoporenstruktur des Monolithen verdeutlicht (Abbildung 3.14). Für den evakuierten Zustand ergibt sich ein ausgeprägtes Maximum bei

ca. 1,2 nm. Mit der fortschreitenden Adsorption von Stickstoff verschieben sich die CLDs zu größeren Segmentlängen r . Zusätzlich resultiert daraus eine Verbreiterung der CLDs. Aufgrund der Verkleinerung des ungefüllten Porenraums ist es nun unwahrscheinlicher, dass die Wandsegmentlängen durch diesen unterbrochen werden. Die CLDs des Desorptionsastes stimmen bis zum unteren Ende der Hysteresekurve mit den CLDs des Adsorptionsastes überein. Innerhalb der Hysteresekurve weichen diese jedoch voneinander ab, da sich die Füllungsgrade und damit die Stoffmenge des adsorbierten Stickstoffs bei identischen Relativdrücken aufgrund der verzögerten Kondensation unterscheiden. Das Maximum der CLDs bei $p/p_0 = 0,77$ und $p/p_0 = 0,83$ spaltet sich in ein ausgeprägtes Maximum sowie eine breite Schulter auf (Abbildung 3.14a, vergrößerte Ansicht). Diese Aufspaltung wird bei den CLDs des Desorptionsastes, die identische Stoffmengen des adsorbierten Stickstoffs (n/n_0) aufweisen, nicht erhalten. Es handelt sich hierbei um eine bevorzugte Poren- oder Wandsegmentlänge. Dieser Umstand wird durch die Darstellung von $r g(r)$ gegen r verdeutlicht, der die realen Gegebenheiten bezüglich der Poren- und Wandgröße besser beschreibt. Durch die Multiplikation mit der Segmentlänge r wandelt sich die vormalis

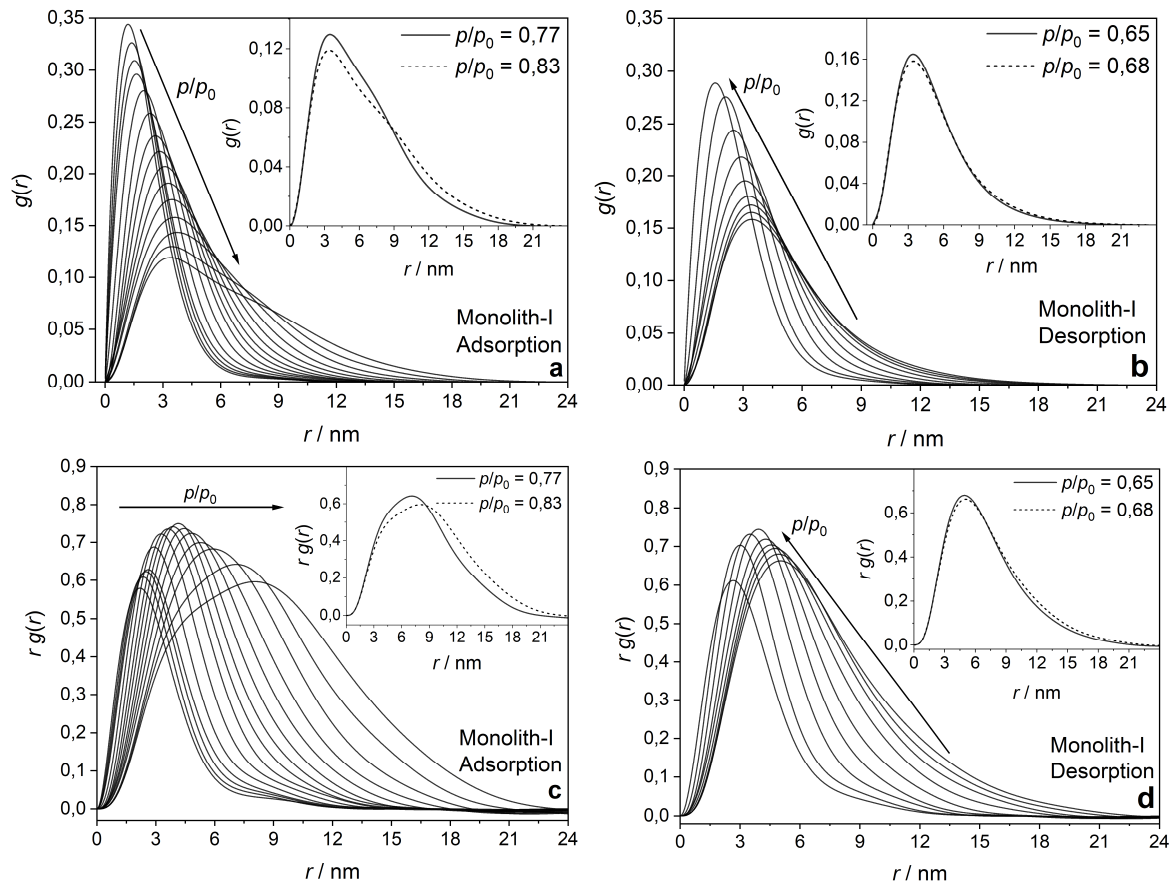


Abbildung 3.14: Segmentlängenverteilung $g(r)$ des Adsorptions- (a) und Desorptionsastes (b) von Monolith-I und die davon abgeleitete Auftragung $r g(r)$ (c und d).

schwach ausgeprägte Schulter in ein breites Maximum (8 nm) um, welches einer bevorzugten Poren- oder Wandgröße entspricht. Da die CLD sowohl die Poren- als auch die Wanddicken beinhaltet, ist die Separierung beider Größen voneinander an dieser Stelle nicht möglich.

Die CLD-Auswertung wurde ebenfalls für Monolith-II durchgeführt und ist in Abbildung 3.15 für den Adsorptions- und Desorptionsast aufgezeigt. Das Maximum der evakuierten Probe ist im Vergleich zu Monolith-I (1,2 nm) aufgrund der größeren Mesoporen zu größeren Segmentlängen verschoben (2,9 nm). Gleichzeitig verschieben sich die CLDs analog zu Monolith-I mit zunehmender Adsorption zu größeren Segmentlängen. Am unteren Ende der Hysteresekurve ($p/p_0 = 0,69$) bildet sich eine Schulter aus, die im weiteren Verlauf der Adsorption immer prägnanter wird. Zusätzlich ändert sich die Position des Maximums ($r \approx 3,5$ nm) bei hohen Relativdrücken ($p/p_0 \geq 0,88$) nicht. Diese Beobachtung ist durch die bei der Diskussion der Porod-Invarianten erörterten geschlossenen Mesoporen erklärbar. Die Streuung der Neutronen erfolgt weiterhin an der

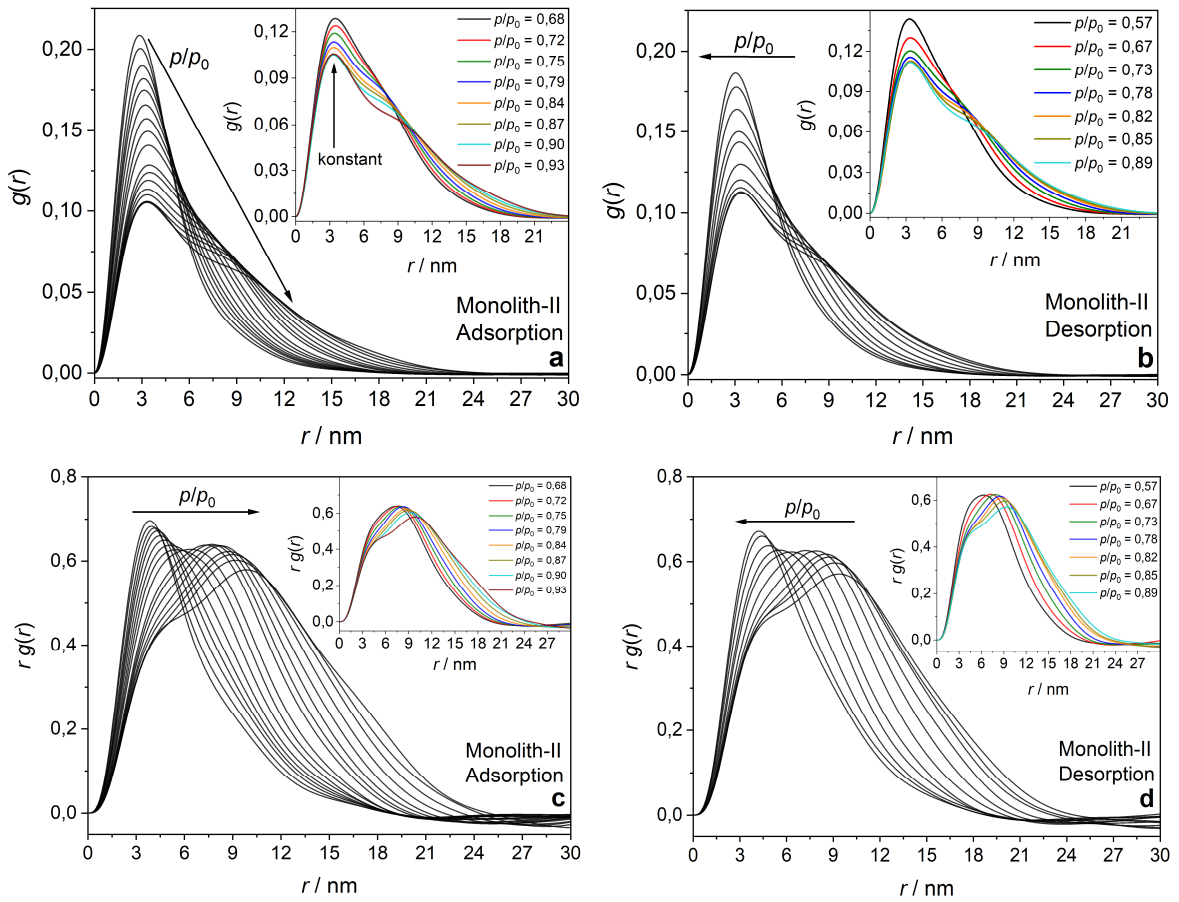


Abbildung 3.15: Segmentlängenverteilung $g(r)$ des Adsorptions- (a) und Desorptionsastes (b) von Monolith-II und die davon abgeleitete Auftragung $r g(r)$ (c und d).

Grenzfläche des SiO₂-Skeletts und der zugänglichen Mesoporen. Letztere werden jedoch im Zuge der Adsorption immer kleiner, sodass die resultierende Segmentlänge der ungefüllten Mesoporen immer größer, ihr Anteil an dem Streukontrast jedoch geringer wird. Da sich gleichzeitig die Wanddicke aufgrund des adsorbierten Stickstoffs vergrößert, führt dies zu einer Verschiebung und Verbreiterung der CLDs zu größeren Segmentlängen. Da innerhalb der geschlossenen Mesoporen jedoch kein Stickstoff adsorbieren und kondensieren kann, erfolgt hier weiterhin die Streuung auch bei hohen Relativdrücken.

Diese Erklärung ist ebenfalls für die CLDs des Desorptionsastes gültig, bei der ein konstantes Maximum bei $r \approx 3,5$ nm detektiert wird (Abbildung 3.15b). Die CLDs von Monolith-I zeigen hingegen kein konstantes Maximum, weshalb die geschlossenen Mesoporen einen größeren Beitrag an der gesamten Porosität bei Monolith-II besitzen. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Porod-Invarianten, im Rahmen dessen gezeigt werden konnte, dass die Porosität der geschlossenen Poren für Monolith-II ($\sim 4\%$) größer ist als für Monolith-I ($\sim 2\%$). Neben der rein qualitativen Beschreibung ist es mit der CLD-Analyse möglich, aus der durchschnittlichen Segmentlänge des Systems (Porod-Länge l_p , Kapitel 2.6) die Poren- und Wandgröße zu berechnen (Gleichung 22):

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_v} + \frac{1}{l_w} = \frac{1}{\varphi_{\text{ges}} l_w} = \frac{1}{(1 - \varphi_{\text{ges}}) l_v} \quad (22)$$

mit l_v als durchschnittliche Porengröße, l_w als durchschnittliche Wanddicke und φ_{ges} als Gesamtporosität der Monolithe. Aus diesem Zusammenhang kann somit für jeden Adsorptions- und Desorptionsschritt eine durchschnittliche Porengröße und Wanddicke berechnet werden. Die Gesamtporosität φ_{ges} setzt sich additiv aus der Porosität der zugänglichen (φ_{zug}) und unzugänglichen (φ_{unzug}) Poren zusammen. φ_{zug} ergibt sich aus dem Porenvolumen $V_{\text{pore,total}}$, das durch die *ex-situ*-Physisorptionsmessungen bestimmt wurde, und der SiO₂-Skelettdichte ρ_{Silica} , die aus der Helium-Pyknometrie erhalten wurde:

$$\varphi_{\text{zug}} = \frac{V_{\text{pore,total}}}{V_{\text{pore,total}} + \rho_{\text{Silica}}^{-1}} \quad (23)$$

Für Monolith-I ergibt sich:

$$\varphi_{\text{zug}} = \frac{0,93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}}{0,93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} + (2,28 \text{ g cm}^{-3})^{-1}} = 0,68$$

Für Monolith-II gilt:

$$\varphi_{\text{zug}} = \frac{0,91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}}{0,91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} + (2,32 \text{ g cm}^{-3})^{-1}} = 0,68$$

Kombiniert mit der geschlossenen Porosität der beiden Monolithe ($\varphi_{\text{unzug}} = 0,02$ für Monolith-I und $\varphi_{\text{unzug}} = 0,04$ für Monolith-II) resultiert für Monolith-I $\varphi_{\text{ges}} = 0,70$ und für Monolith-II $\varphi_{\text{ges}} = 0,72$. Weiter kann das Verhältnis zwischen der Oberfläche S_φ und der Porenvolumina über die Porosität φ_{ges} und l_p berechnet werden:

$$\frac{S_\varphi}{V} = \frac{4\varphi_{\text{ges}}(1 - \varphi)}{l_p} \quad (24)$$

Aus diesem Verhältnis ergibt sich die Oberfläche S des Materials, die mit den Daten der *ex-situ*-Physisorptionsmessungen verglichen werden kann:

$$S = \frac{\frac{S_\varphi}{V}}{\rho_{\text{Silica}} \cdot (1 - \varphi_{\text{ges}})} \quad (25)$$

Die aus Gleichung 22 berechneten Poren- und Wandgrößen sind für Monolith-I in Abbildung 3.16 dargestellt und werden im Folgenden diskutiert. Die Porengröße l_v der komplett evakuierten Probe (7,1 nm) stimmt trotz des geringen Anteils unzugänglicher Poren mit den durchschnittlichen Porengrößen überein, die anhand der *ex-situ*-Stickstoff- und Argonisothermen ermittelt wurden (Tabelle 1). Die Annahme eines zylindrischen Porenmodells scheint für Monolith-I gültig zu sein, da für die CLD-Analyse keine definierte Porengeometrie vorausgesetzt wird. Nach den ersten Adsorptionsschritten ($p/p_0 \approx 0,05$) fällt l_v stark ab. Dies ist auf die gleichzeitige Füllung der Mikroporen sowie der Monolagenadsorption in den Mesoporen zurückzuführen. Anschließend steigt l_v kontinuierlich über den gesamten Relativdruckbereich der Adsorptionsisothermen. Infolge der Monolagen-Multilagen-Adsorption und der darauf-folgenden Kapillarkondensation verkleinern sich die Mesoporen immer weiter. Da die CLD eine Mittelung über alle Segmentlängen darstellt, werden die größeren, noch ungefüllten Mesoporen nun stärker gewichtet, wodurch l_v sukzessive steigt. Die l_v -Werte der Desorptionsisothermen folgen hingegen einem anderem Verlauf. Ausgehend von dem gefüllten Zustand wird der Relativdruck reduziert, wobei die Werte für l_v zunächst steigen. Der Argumentation für die Beschreibung des Adsorptionsastes folgend müsste l_v auch für den Desorptionsast sinken (ausgehend von $p/p_0 \approx 1$), da im Verlauf der Desorption die größeren Mesoporen zuerst

entleert werden und somit den Wert von l_v maßgeblich bestimmen. Das für Monolith-I beobachtete Verhalten ist jedoch mit dem Effekt des *Pore-Blockings* erklärbar. Ausgehend von dem Zustand gefüllter Mesoporen wird der Druck schrittweise reduziert. Da die größeren Mesoporen durch kleinere Mesoporen verbunden sind und somit die Evaporation innerhalb dieser Mesoporen behindert wird, tragen diese nicht zu l_v bei. Nun werden die Porenhäule entleert, weshalb l_v zunächst unterhalb der entsprechenden Werte des Adsorptionsastes liegt. Da die Porenhäule jedoch ebenfalls eine gewisse Größenverteilung besitzen, entleeren diese nicht gleichzeitig. Wird der Druck nun weiter verringert, verkleinert sich die Diskrepanz zwischen den l_v -Werten des Adsorptions- und Desorptionsastes. Am unteren Ende der Hysterese ($p/p_0 \approx 0,5$) treffen beide Kurven wieder aufeinander, da der Füllungsgrad beider Isothermen übereinstimmt. Diese Argumentation wird durch die *ex-situ*-Stickstoff- und Argonmessungen gestützt. Hier konnte anhand der kumulativen Porenvolumina des Adsorptions- und Desorptionsastes bereits ein *Pore-Blocking*-Effekt nachgewiesen werden. Der Verlauf von l_w zeigt die zunehmende Wandstärke im Zuge der Adsorption. Durch die ähnliche Streulängendichte von SiO_2 und Stickstoff wächst die Wandstärke mit jeder weiteren adsorbierten Schicht Stickstoff. Ab dem Beginn der Hysterese (kurve ($p/p_0 \approx 0,5$)) steigt l_w stark an, da die einsetzende Füllung der Mesoporen zu einer Vergrößerung der Wanddicke führt. Bei hohen Relativdrücken ($p/p_0 \geq 0,8$) beträgt die Wandstärke des SiO_2 -Skeletts bereits mehr als 100 nm und deutet somit auf die fortgeschrittene Kondensation des Stickstoffs innerhalb der Mesoporen hin. Aus Gleichung 25 berechnet sich die Oberfläche von Monolith-I anhand der SANS-Messung zu $576 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($p/p_0 = 0$). Dieser Wert ist deutlich kleiner als die BET-Oberfläche der *ex-situ*-Stickstoffmessung ($795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), was auf die spezifische Wechselwirkung des Stickstoffmoleküls (Quadrupolmoment) mit den polaren Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche zurückzuführen ist. Dennoch ist auch die BET-Oberfläche der *ex-situ*-Argonmessung ($659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) größer. Argon besitzt hingegen kein Quadrupolmoment, weshalb spezifische Wechselwirkungen mit der Oberfläche ausgeschlossen werden können. Die Abweichung ist zum einen auf den Detektorabstand zurückzuführen, der den experimentell zugänglichen q bzw. s -Bereich einschränkte. Die Streudaten der kleineren Poren ($< 3 \text{ nm}$) mussten deshalb extrapoliert werden und weisen folglich eine erhöhte Unsicherheit auf. Zum anderen besitzt Monolith-I sowohl Mikro- als auch kleinere Mesoporen. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben wurde ist die BET-Gleichung nicht ohne Weiteres auf solche Systeme anwendbar.^[201] Obwohl die für die Auswertung nach der BET-

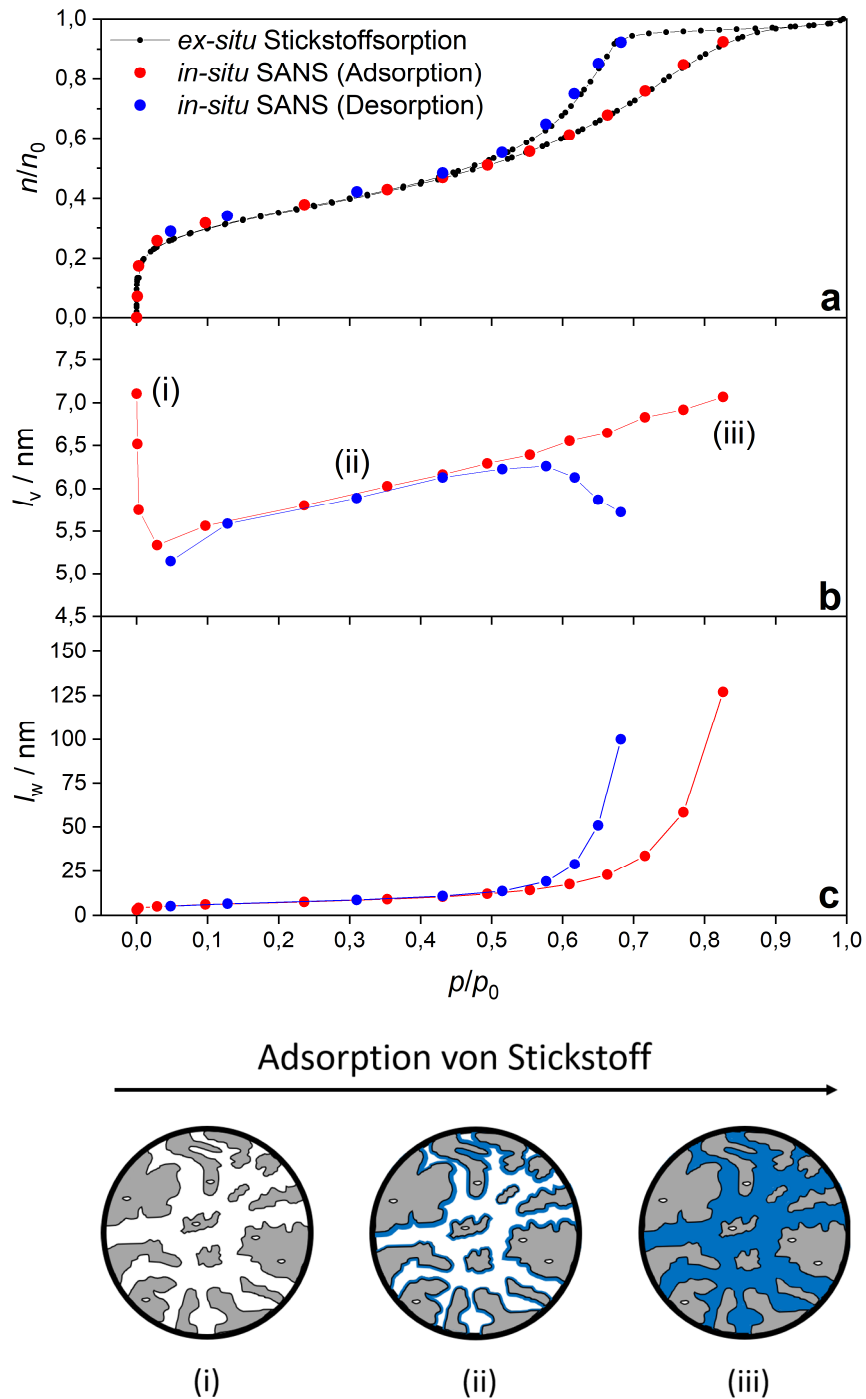


Abbildung 3.16: a) Ex-situ-Stickstoffisotherme von Monolith-I und die dazugehörigen Messpunkte der *in-situ*-SANS-Messung. b) Durchschnittliche Porengröße l_v des Adsorptions- und Desorptionsastes. c) Durchschnittliche Wandstärke l_w des Adsorptions- und Desorptionsastes. d) Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses, der die in b) markierten Schritte (i bis iii) illustriert.

Methode benötigten Messpunkte innerhalb des empfohlenen Relativdruckbereichs liegen ($p/p_0 = 0,05-0,3$), könnte die geringe Mikroporosität die Abweichung teilweise erklären.

Eine analoge Darstellung der l_v - und l_w -Werte für Monolith-II befindet sich in Abbildung 3.17. Zu Beginn der Adsorption sinken die l_v -Werte im Zuge der Füllung der kleinsten Poren und der Mono- und Multilagenadsorption. Am unteren Ende der Hysteresekurve ($p/p_0 \approx 0,68$) steigt l_v kurz, ehe es in einen konstanten Verlauf übergeht. Im

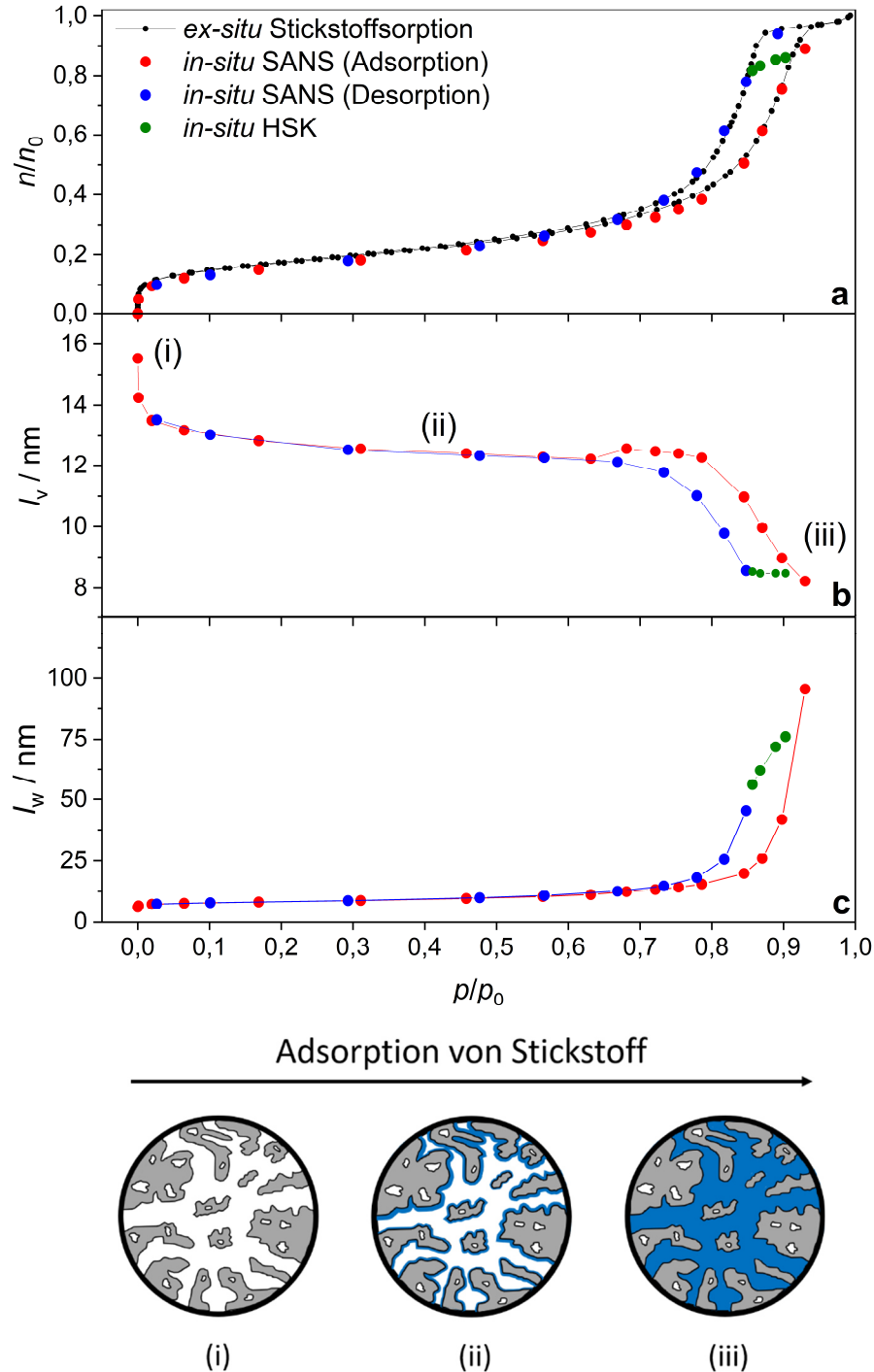


Abbildung 3.17: a) *Ex-situ*-Stickstoffisotherme von Monolith-II und die dazugehörigen Messpunkte der *in-situ*-SANS-Messung. b) Durchschnittliche Porengröße l_v des Adsorptions- und Desorptionsastes. c) Durchschnittliche Wandstärke l_w des Adsorptions- und Desorptionsastes. d) Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses, der die in Abbildung b) markierten Schritte (i bis iii) illustriert.

Laufe der darauffolgenden Adsorptionsschritte sinkt l_v hingegen wieder. Um diesen Verlauf zu erklären, müssen die geschlossenen Poren einen großen Einfluss auf das Streuverhalten von Monolith-II ausüben, wie es die vorangegangene Diskussion der Porod-Invarianten und der CLDs bereits andeutete. Am unteren Ende der Hysteresekurve steigt l_v aufgrund der beginnenden Kapillarkondensation, da die mittlere Segmentlänge der noch ungefüllten Poren zunimmt. Wird der Relativdruck nun weiter erhöht, kondensiert immer mehr Stickstoff innerhalb der Mesoporen, wodurch l_v (wie bei Monolith-I) steigen sollte. Gleichzeitig erfolgt jedoch eine konstante Streuung an den kleineren, geschlossenen Poren. Im Bereich der Hysteresekurve laufen folglich beide Effekte gegeneinander. Aus Abbildung 3.15 ist ersichtlich, dass diese Poren im Mittel eine Größe zwischen 3 und 4 nm aufweisen sollten. Im Verhältnis zu ihrer Größe besitzen sie daher eine große Oberfläche, woraus ein hoher Streukontrast resultiert. Dies bewirkt, dass l_v immer stärker von den geschlossenen Poren bestimmt wird. Letztlich sinken die Werte für l_v am Wendepunkt der Hysteresekurve sogar. Dasselbe Verhalten beeinflusst den Verlauf des Desorptionsastes, wobei zusätzlich das schwach ausgeprägte *Pore-Blocking* zum Tragen kommt. Der Verlauf von l_w stimmt hingegen gut mit den Beobachtungen für Monolith-I überein. Dieser steigt insbesondere im Bereich der Hysteresekurve kontinuierlich an. Aus der CLD der Adsorptionsmessung bei $p/p_0 = 0,94$ lässt sich die Porengröße der unzugänglichen Poren abschätzen. An diesem Punkt sind die Mesoporen zum Großteil gefüllt, weshalb die entsprechende CLD-Kurve eine Überlagerung der unzugänglichen Poren, der größeren, noch nicht gefüllten Mesoporen sowie der Segmentlänge der Wand darstellt. Durch eine simulierte Gauß-Verteilung ist es möglich, den Anteil der unzugänglichen Poren an der gesamten CLD abzuschätzen und hieraus die mittlere Porengröße zu berechnen (Anhang: Abbildung 7.12). Aus der Gauß-Verteilung berechnet sich die Porod-Länge l_p zu 3,38 nm. Zusammen mit der Porosität der unzugänglichen Poren, die anhand der Porod-Invarianten bestimmt wurde (Abbildung 3.13, $\phi_{\text{unzug}} \approx 4\%$), ergibt sich eine mittlere Porengröße der unzugänglichen Poren von $l_v = 3,52$ nm, welche mit dem konstanten Maximum der CLD übereinstimmt. Des Weiteren wurde versucht, durch eine Subtraktion der simulierten Gauß-Verteilung von jeder einzelnen CLD des Adsorptionsastes die l_v - und l_w -Werte des zugänglichen Porenraums getrennt zu analysieren. Der Verlauf der berechneten Werte stimmte jedoch mit den Ergebnissen aus Abbildung 3.17 überein (Anhang: Abbildung 7.13). Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Anteil der geschlossenen Poren nicht exakt mit Hilfe der Gauß-Verteilung ermittelt werden kann, da diese Poren wahrscheinlich eine

gewisse Größenverteilung aufweisen. Eine analoge Berechnung ist für Monolith-I nicht möglich, da das Maximum der CLD schwächer ausgeprägt ist und folglich keine sinnige Gauß-Verteilung simuliert werden kann. Die l_v -Werte des *in-situ*-SANS-HSK liegen genau zwischen den l_v -Werten des Adsorptions- und Desorptionsasts, wobei sich diese im Verlauf der Desorption kaum verringern ($l_v \approx 8,4$ nm), da das Desorptionsverhalten der größeren Mesoporen durch den Effekt des *Pore-Blocking* teilweise gehindert wird.

Aus den SANS-Messungen berechnet sich eine Oberfläche von $286 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Monolith-II, welche etwas kleiner ist als die BET-Oberfläche der *ex-situ*-Argonmessung ($299 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Aufgrund der verringerten Anzahl der Mikro- und kleineren Mesoporen ist die BET-Gleichung für Monolith II besser anwendbar als für Monolith I, welcher eine größere relative Abweichung zwischen den Oberflächen der SANS-Messung und der *ex-situ*-Argonmessung aufweist. Abschließend stellt sich die Frage, weshalb beide Monolithe, obgleich in unterschiedlichem Maße, unzugängliche Poren besitzen. Um diese Problematik zu erörtern, muss auf die in Kapitel 2.1 beschriebene Synthese der Monolithe zurückgegriffen werden. Die Bildung der Mesoporen erfolgt durch einen kontinuierlichen Ätzprozess durch das bei der thermischen Zersetzung des Harnstoffs gebildete Ammoniak (Kapitel 2.1). Das SiO_2 -Skelett geht dabei lokal in Lösung und scheidet sich an anderer Stelle wieder an der Oberfläche ab. Beide Reaktionen geschehen im Zuge der hydrothermalen Behandlung kontinuierlich. Im Vergleich zu Monolith II (95°C) wurde Monolith I bei niedrigeren Temperaturen (80°C) und einer verkürzten Reaktionszeit hydrothermal behandelt, weshalb die durchschnittliche Mesoporengröße von Monolith II größer ist. Möglicherweise ist der Beitrag der verlängerten Reaktionszeit für die Bildung der unzugänglichen Poren entscheidend. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine zunächst zugängliche Pore durch den Abscheidungsprozess wieder verschlossen wird

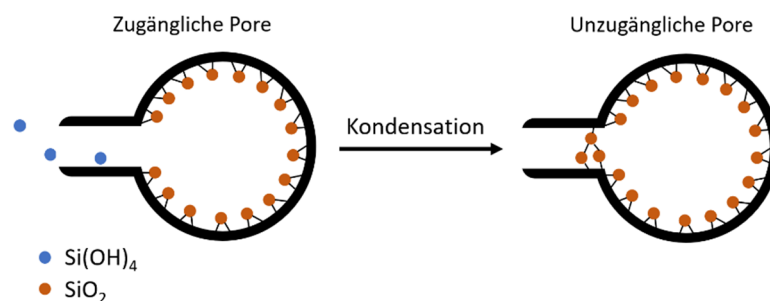


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Bildung unzugänglicher Poren. In Lösung befindliche Si(OH)_4 Einheiten scheiden sich innerhalb des Porenhalses ab und verbinden sich durch eine Kondensationsreaktion mit der Oberfläche, infolgedessen die Pore verschlossen wird.

(Abbildung 3.18). Durch den in der Pore befindlichen Ammoniak ist es zwar möglich, die unzugängliche Pore von Innen wieder zu öffnen. Jedoch ist die Verbindungsfläche des Porenhalses, verglichen mit der Oberfläche der unzugänglichen Pore, relativ klein. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die gelösten SiO_2 -Einheiten innerhalb der unzugänglichen Pore an dieser Oberfläche abscheiden, ist folglich größer. Nichtsdestotrotz sind weitere Experimente nötig, um die Validität dieses Mechanismus zu untersuchen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Desorptionsverhalten beider Monolithe teilweise durch den Effekt des *Pore-Blockings* gehindert ist. Ein kavitationsbasierter Mechanismus ist dagegen auszuschließen. Diese Beobachtung wird sowohl durch die *ex-situ*-Stickstoff- und Argonphysisorptionsmessungen als auch von den *in-situ*-SANS-Messungen gestützt. Des Weiteren weisen beide Monolithe geschlossene Poren auf, die die Interpretation der Streudaten beeinflussen und allein aus den *ex-situ*-Physisorptionsmessungen nicht zu bestimmen sind. Der Effekt des *Pore-Blockings* manifestiert sich ebenfalls in den I_V -Kurven und unterstützt somit die Ergebnisse der *ex-situ*-Physisorptionsmessungen. Die *in-situ*-Nutzung der Physisorptions- und SANS-Messungen demonstriert folglich die vorteilhafte Kombination beider Techniken. Die gewonnenen Erkenntnisse ergänzen die intensive Materialcharakterisierung der Monolithe, wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde. [32,78,84,85,226–228]

3.4 Funktionalisierung der SiO₂-Monolithe im Durchfluss

Dieses Kapitel widmet sich der Funktionalisierung der SiO₂-Monolithe-I und -II mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS), um diese als heterogene Katalysatoren in einem Durchflussreaktor zu verwenden. Zuerst werden die Ummantelung und Funktionalisierung der Monolithe beschrieben. Im Anschluss daran wird ihr Einsatz im Rahmen der durchflusskatalysierten Knoevenagel-Kondensation besprochen, wobei die Katalysatortests auch weiterführende Fragestellungen wie beispielsweise die Langzeitstabilität des Katalysators beinhalten.

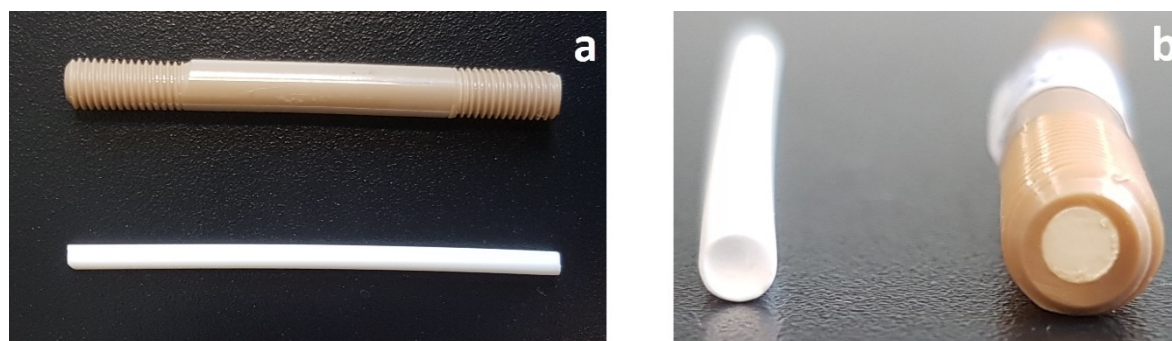


Abbildung 3.19: Aufnahmen eines mit PEEK ummantelten und eines kalzinierten Monolithen in der Seiten- (a) und Frontalansicht (b).

Zunächst ist es erforderlich, die zylindrischen Monolithe mit einem geeigneten Material zu ummanteln, um diese mit einem Pumpensystem zu verbinden. Aufgrund seiner mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit eignet sich Polyetheretherketon (PEEK) als Ummantelungsmaterial.^[59] Für den Ummantelungsprozess wurden die zylindrischen Monolithe in ein PEEK-Röhrchen gegeben, welches mit einem PTFE-Schrumpfschlauch umhüllt wurde.^[229] Die Ummantelung findet bei höheren Temperaturen in einem Ofen statt. Durch die Temperaturerhöhung verringert sich die Viskosität des PEEK-Röhrchens. Da sich gleichzeitig der PTFE-Schrumpfschlauch zusammenzieht und so einen radialen Druck auf das nun etwas viskosere PEEK ausübt, wird dieses gleichmäßig an den Monolithen gepresst, infolgedessen eine dichte Verbindungen zwischen beiden Materialien entsteht (Abbildung 3.19). Für den Einsatz als Durchflussreaktor ist eine dichte Verbindung essenziell, da die Reaktionslösung nur so gleichmäßig durch den gesamten Monolithen strömt. Bei einer unzureichenden Verbindung zwischen dem PEEK-Mantel und dem Monolithen würde die Reaktionslösung hingegen an den Seiten des Monolithen vorbeifließen, was einen verminderten Umsatz des Katalysators zur Folge hätte. Bedingt durch die hohen Temperaturen des Ummantelungsprozesses (362 °C) ist die

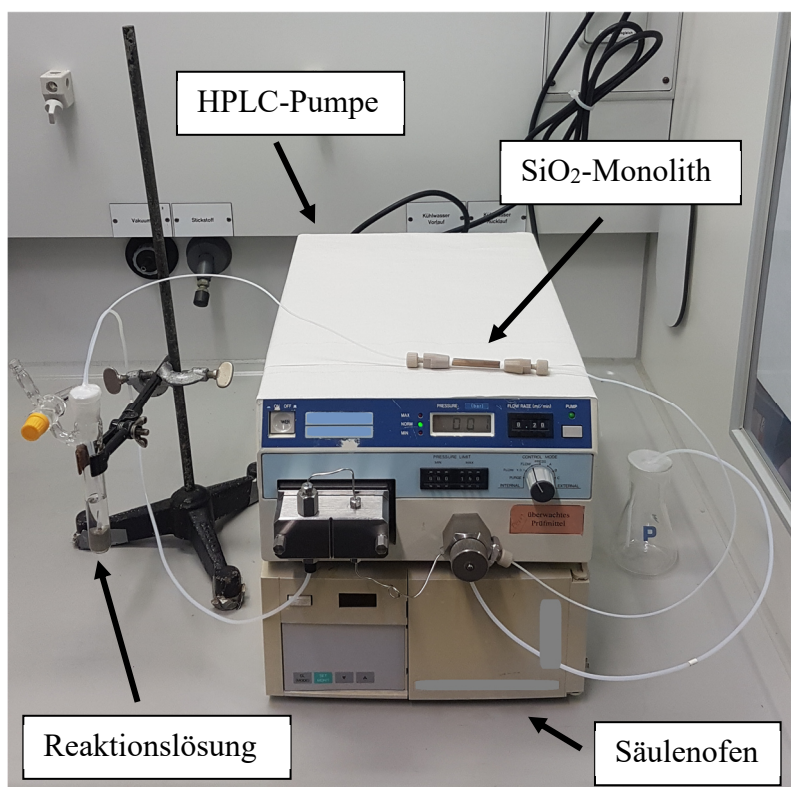


Abbildung 3.20: Reaktionsaufbau für die kontinuierliche Funktionalisierung der Monolithe im Durchfluss mit APTMS. Die Präkursorlösung wird mit einer HPLC-Pumpe durch einen ummantelten Monolithen gepumpt und am Ende wieder in die Reaktionslösung geleitet, wodurch eine kontinuierliche Funktionalisierung möglich ist.

Funktionalisierung der Monolithe mit einem Organokatalysator nur durch eine post-synthetische Funktionalisierung möglich (siehe Kapitel 2.2). Prinzipiell können die ummantelten Monolithe durch das Eintauchen in eine Lösung, die den Katalysatorpräkursor enthält, funktionalisiert werden. Hierbei besteht jedoch die Gefahr einer inhomogenen Katalysatorverteilung, da die Reaktionslösung lediglich über Diffusionswege in die Monolithe gelangt. Eine Alternative dazu bietet die Funktionalisierung im Durchfluss an. Die ummantelten Monolithe werden dazu mit einer HPLC-Pumpe verbunden, welche die Präkursorlösung kontinuierlich durch die Monolithe pumpt.^[60] Die Reaktionsapparatur ist in Abbildung 3.20 dargestellt und zeigt die Funktionalisierung eines Monolithen bei Raumtemperatur. Für die Funktionalisierung bei höheren Temperaturen ist es möglich, die Monolithe in einem Säulenofen zu platzieren. Da die Monolithe, verglichen mit dem Innenraum des Ofens, relativ klein sind, wird eine ausreichende Temperierung der Präkursorlösung bereits vor dem Eintritt in die Monolithe gewährleistet. Vor jeder Funktionalisierung wurde APTMS in wasserfreiem Ethanol oder Toluol gelöst, um eine vorzeitige Hydrolyse und Polykondensation des Präkursors zu vermeiden. APTMS ist ein Standardreagenz, um basische Aminopropylgruppen auf diversen Trägermaterialien zu

immobilisieren (siehe Kapitel 2.2). Die Präkursorlösung wurde daraufhin mit Hilfe der HPLC-Pumpe durch die Monolithe gepumpt. Die austretende Lösung wurde zurück in die Präkursorlösung geleitet, um eine kontinuierliche Funktionalisierung im Durchfluss zu realisieren. Abschließend wurden die Monolithe mit einer ausreichenden Menge des entsprechenden Lösungsmittels gespült, um nicht reagiertes APTMS zu entfernen.

Im Rahmen der kontinuierlichen Durchflussfunktionalisierung sind verschiedene Katalysatorverteilungen denkbar. Zum einen ist eine homogene, longitudinale Funktionalisierung entlang des gesamten Monolithen möglich. Zum anderen kann es zur Bildung eines ausgeprägten Gradienten kommen, bei dem ein Teilstück des Monolithen bevorzugt funktionalisiert wird. Um die Homogenität der Funktionalisierung zu untersuchen, wurden alle ummantelten Monolithe in drei gleichgroße Teile zersägt, das SiO_2 herausgekratzt und die Katalysatorbeladung unabhängig voneinander mit elementaranalytischen Messungen bestimmt. Zusätzlich erfolgte die Charakterisierung der Teilstücke mittels Argonphysisorption, um den Einfluss der Funktionalisierung auf die Porosität zu ermitteln. Aufgrund der geringen Probenkapazität des Physisorptionsmessgeräts beschränkt sich die sorptionsbasierte Charakterisierung lediglich auf das Anfangs- und Endstück eines jeden Monolithen. In den folgenden beiden Kapiteln werden die Ergebnisse für die Funktionalisierung in Ethanol und Toluol dargestellt und erörtert, wobei der Fokus auf der longitudinalen und teilweise auf der radialen Homogenität der Katalysatorverteilung liegt.

3.4.1 Immobilisierung von APTMS in Ethanol

Zuerst wird die Funktionalisierung von Monolith-I mit APTMS in Ethanol betrachtet. Monolith-I besitzt im Vergleich zu Monolith-II eine kleinere mittlere Mesoporengröße, weshalb der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Porosität hier besonders ausgeprägt sein sollte. Seine große spezifische Oberfläche ($S_{\text{BET}}(\text{Ar}) = 659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ermöglicht zudem die Immobilisierung großer Mengen des Aminopropylkatalysators. Da die Funktionalisierung mit APTMS zu einem Massenzuwachs des Materials führt, muss für die Auswertung der Physisorptionsdaten die Masse des SiO_2 -Trägermaterials berücksichtigt werden, um diese mit den Physisorptionsdaten des unfunktionalisierten Ausgangsmaterials vergleichen zu können.^[68] Mit Gleichung 26 wird die eingewogene Masse des funktionalisierten Materials (und damit die Isotherme) auf die Masse des Trägermaterials normiert:

$$m_{\text{normiert}} = m_{\text{roh}} \cdot (1 - (X_{\text{Kat}} \cdot M_{\text{Kat}})) \quad (26)$$

m_{normiert} : Normierte Masse des funktionalisierten Materials, m_{roh} : Eingewogene Masse des funktionalisierten Materials, X_{Kat} : Katalysatorbeladung, M_{Kat} : Molekulargewicht eines immobilisierten Katalysatormotivs.

Für das Molekulargewicht des Katalysators wird ein Wert von $M_{\text{Kat}} = 0,117 \text{ g mmol}^{-1}$ angenommen, der leicht über dem Molekulargewicht einer vollständig hydrolysierten und angebundenen APTMS-Einheit liegt. Diese Anpassung ist notwendig, da die Verhältnisse der Stickstoff- und Kohlenstoffmassenprozente, die aus den Elementaranalysemessungen erhalten wurden, für die funktionalisierten Monolithe oftmals von dem idealen Verhältnis ($\text{C:N} = 3$) abweichen. Häufig erhält man dagegen ein Massenverhältnis von $\text{C:N} = 4\text{--}5$. Diese Diskrepanz ist durch noch vorhandene Reste des Lösungsmittels erklärbar. Obwohl alle Proben vor jeder elementaranalytischen Messung bei vermindertem Druck und 100°C ausgeheizt wurden, ist es dennoch möglich, dass geringe Mengen des Lösungsmittels im Material verbleiben. Aufgrund des basischen Charakters der Aminopropylgruppe wurde auf eine Temperaturerhöhung verzichtet, um etwaige Änderungen der Materialeigenschaften (Beladung und Anbindung des Katalysators) zu vermeiden. Daher wurde die Molekularmasse des immobilisierten Katalysators so angepasst, dass eine nicht hydrolysierte Methoxygruppe an jedem immobilisierten Katalysatormotiv verbleibt. Aus Gleichung 26 ist ersichtlich, dass die normierten Massen stets zu kleineren Werten korrigiert werden müssen. Dies ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der adsorbierten Volumina, da diese auf die Masse des SiO_2 bezogen werden. Daraus resultiert sowohl eine Vergrößerung der

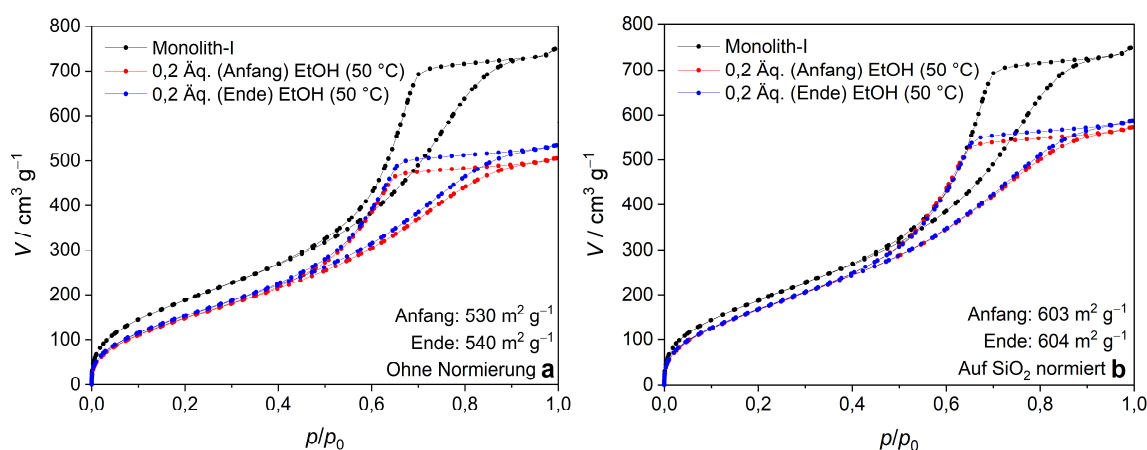


Abbildung 3.21: Einfluss der Normierung auf die relative Lage der Argonisothermen. a) Ursprüngliche Argonisothermen des funktionalisierten Monolithen-I. b) Normierte Argonisothermen des funktionalisierten Monolithen.

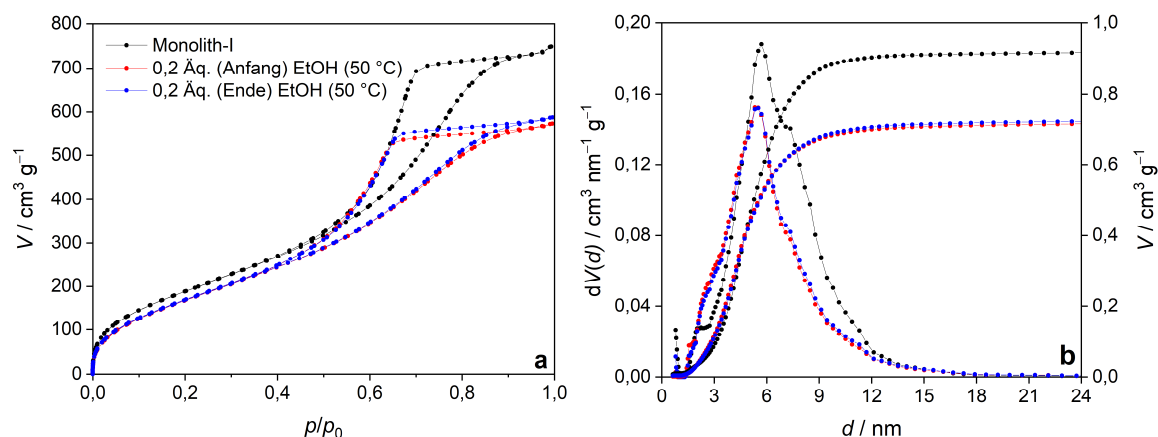


Abbildung 3.22: a) Argonisothermen des mit 0,2 Äq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

spezifischen Oberfläche als auch des Porenvolumens. Abbildung 3.21 veranschaulicht dies an einem Beispiel. Hier sind die nicht-normierten Isothermen eines funktionalisierten Monolithen abgebildet. Nach der Normierung auf die Masse des SiO_2 verringert sich die Differenz zwischen beiden Isothermen. Zusätzlich bewirkt die Normierung eine Erhöhung der Oberfläche und des Porenvolumens. Bei der Funktionalisierung von Monolith I mit 0,2 Äquivalenten (Äq.) APTMS ist das Vorhandensein eines geringen Funktionalisierungsgradienten erkennbar (Abbildung 3.22). Die Bezeichnung der Äquivalentmenge bezieht sich auf die rechnerische Anzahl der APTMS-Moleküle, die pro Silanolgruppe immobilisiert werden können. Beispielsweise bedeutet eine Äquivalentmenge von 0,2 Äq., dass fünf Silanolgruppen im Mittel mit einem APTMS-Molekül reagieren, was ungefähr einer Oberflächenkonzentration von einem Molekül APTMS pro nm^2 entspricht.^[90] Für den Anfang des Monolithen errechnet sich aus dem Stickstoffgehalt eine Katalysatorbeladung von $1,01 \text{ mmol g}^{-1}$, wohingegen die Mitte ($0,91 \text{ mmol g}^{-1}$) und das Ende ($0,78 \text{ mmol g}^{-1}$) eine etwas geringere Beladung aufweisen. Die kumulativen und differenziellen Porenvolumina stimmen dabei für das Anfangs- und Endstück überein. Diese Beobachtung ist für den gesamten Mesoporenraum gültig. Selbst für die kleinsten Poren im Bereich von ca. 2 nm sind beide Größenverteilungen nahezu deckungsgleich. Um zu demonstrieren, dass diese annähernd homogene, longitudinale Funktionalisierung nicht nur auf die geringe Äquivalentmenge zurückzuführen ist, wurden zwei weitere Monolithe mit 0,5 Äq. und 1,0 Äq. APTMS funktionalisiert. Selbst bei den erhöhten APTMS-Äquivalentmengen bleibt die homogene Funktionalisierung entlang der Monolithe erhalten. So sind die Argonisothermen des Anfangs- und Endstücks bei der Verwendung von 0,5 Äq. APTMS identisch (Abbildung 3.23). Die daraus ermittelten kumulativen und

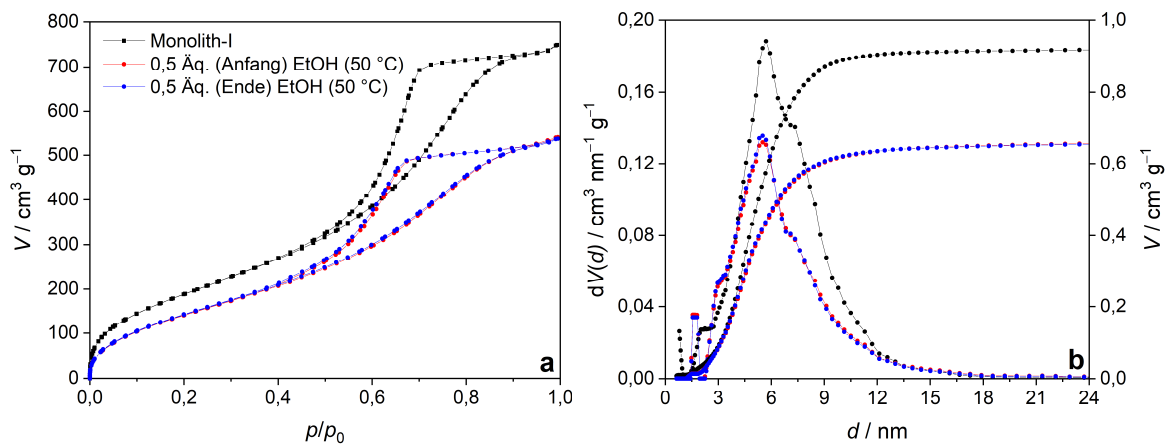


Abbildung 3.23: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

differenziellen Porenvolumina spiegeln die homogene Funktionalisierung der beiden Teilstücke wider. Verglichen mit der Porengrößenverteilung des unfunktionalisierten Monolithen ist der Verlust des Porenvolumens im Bereich 5–11 nm stark ausgeprägt, was auf die Verkleinerung der Mesoporen aufgrund der Oberflächenfunktionalisierung mit APTMS zurückzuführen ist. Im Bereich der kleineren Mesoporen (3–5 nm) gleichen die Volumina der funktionalisierten Monolithen derjenigen des unfunktionalisierten Monolithen, da die nun funktionalisierten, ehemals größeren Mesoporen einen kleineren Durchmesser besitzen. Unterhalb von 2 nm nimmt das Porenvolumen ab, was aus dem unzureichenden Fit des NLDFT-Kernels resultiert. In diesem Bereich weicht das berechnete Volumen von den Messwerten ab. Infolgedessen setzt der Algorithmus der Auswertesoftware die berechneten Volumina auf null. Diese bei kleinen Porengrößen häufig auftretende Diskrepanz zwischen den Messwerten und den berechneten Werten des NLDFT-Kernels wird in Kapitel 3.5 an einem Beispiel detailliert erörtert werden (Abbildung 3.45). Die Katalysatorbeladungen der drei Teilstücke verdeutlichen die longitudinale Homogenität der Katalysatorverteilung (Tabelle 2). Für das Anfangs- und Endstück berechnet sich diese zu $1,60 \text{ mmol g}^{-1}$ und $1,47 \text{ mmol g}^{-1}$. Das mittlere Teilstück besitzt eine Katalysatorbeladung von $1,56 \text{ mmol g}^{-1}$. Dieses Teilstück wurde ebenfalls mittels TG-MS untersucht (Anhang: Abbildung 7.27), infolgedessen sich eine vergleichbare Katalysatorbeladung von $1,48 \text{ mmol g}^{-1}$ berechnet. Bei einer Verdopplung der APTMS-Äquivalentmenge von 0,5 Äq. auf 1,0 Äq. bleibt die homogene Funktionalisierung entlang des gesamten Monolithen bestehen (Abbildung 3.24). Auch hier stimmen die Argonisothermen des Anfangs- und Endstücks überein, auch wenn diese aufgrund der etwas größeren Katalysatorbeladung zu kleineren adsorbierten Volumina verschoben sind. Das

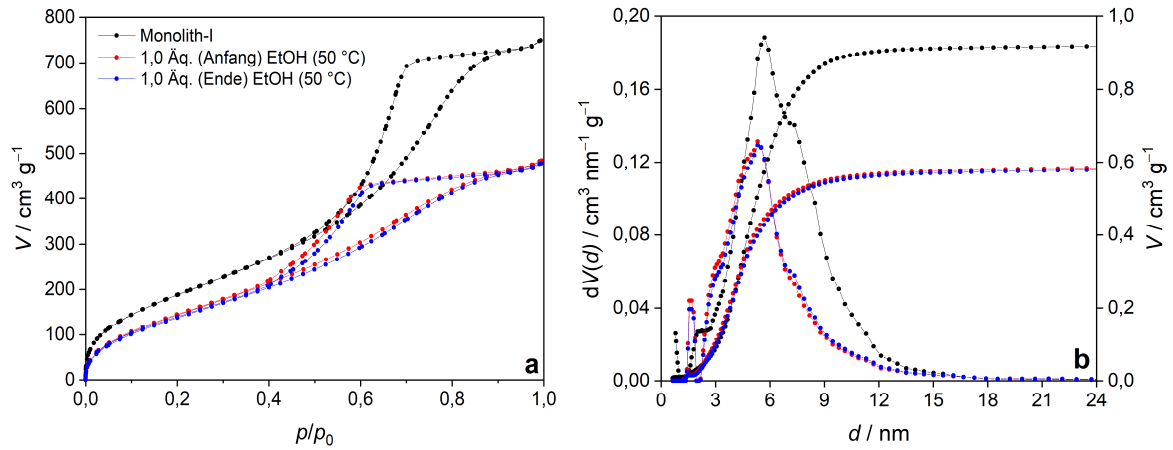


Abbildung 3.24: a) Argonisothermen des mit 1,0 Äq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Anfangs- und Endstück weist jeweils eine Katalysatorbeladung von 2,03 mmol g⁻¹ und 1,97 mmol g⁻¹, das mittlere Teilstück eine Beladung von 1,88 mmol g⁻¹ auf.

Durch die Variation der APTMS-Äquivalentmenge ist es folglich möglich, die Katalysatorbeladung (und damit die Katalysatoroberflächenkonzentration X_{OF}) der aminofunktionalisierten Monolithe innerhalb eines gewissen Bereichs einzustellen. Beide Größen sind zusammen mit den spezifischen Oberflächen und den Porenvolumina der in Ethanol funktionalisierten Monolithe-I in Tabelle 2 aufgelistet. Mit zunehmender Katalysatorbeladung verringern sich sowohl die spezifischen Oberflächen als auch die Porenvolumina, wie es häufig für funktionalisierte Materialien beobachtet wird.^[99,115]

Tabelle 2: Katalysatorbeladung X_{Kat} , spezifische Oberfläche S_{BET} , Oberflächenkonzentration des Katalysators X_{OF} und Porenvolumina V_{Pore} der in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithe-I. Die Oberflächenkonzentrationen berechnen sich aus den Katalysatorbeladungen dividiert durch die spezifische Oberfläche des unfunktionalisierten Monolithen (659 m² g⁻¹). Die Porenvolumina wurden mittels NLDFT-Methode bestimmt (Argon auf Zeolithen/SiO₂, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Äq. APTMS	Teilstück	X_{Kat} / mmol g⁻¹	S_{BET} / m² g⁻¹	X_{OF} / μmol m⁻²	V_{Pore} / mL g⁻¹
Monolith-I	-	-	658 ± 20	-	0,92 ± 0,03
0,2	Anfang	1,01 ± 0,04	603 ± 30	1,5 ± 0,1	0,71 ± 0,04
0,2	Mitte	0,91 ± 0,04	-	1,4 ± 0,1	-
0,2	Ende	0,78 ± 0,04	604 ± 30	1,2 ± 0,1	0,72 ± 0,04
0,5	Anfang	1,60 ± 0,04	516 ± 35	2,4 ± 0,1	0,66 ± 0,04
0,5	Mitte	1,56 ± 0,04	-	2,4 ± 0,1	-
0,5	Ende	1,47 ± 0,04	521 ± 35	2,2 ± 0,1	0,66 ± 0,04
1,0	Anfang	2,03 ± 0,04	531 ± 35	3,0 ± 0,1	0,59 ± 0,04
1,0	Mitte	1,88 ± 0,04	-	2,9 ± 0,1	-
1,0	Ende	1,97 ± 0,04	508 ± 30	3,0 ± 0,1	0,58 ± 0,04

Es stellt sich die Frage, ob die Größe der Mesoporen, und damit verbunden die Diffusionsgeschwindigkeit der Präkursorlösung, die Homogenität der Funktionalisierung beeinflusst. Zu diesem Zweck wurde Monolith-II analog mit APTMS im Durchfluss funktionalisiert, da dieser eine größere mittlere Mesoporengröße besitzt. Aufgrund dessen verringert sich die spezifische Oberfläche auf ca. $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, weshalb im Vergleich zu Monolith-I geringere Katalysatormengen immobilisiert werden können. In Anlehnung an die Funktionalisierung der Monolith-I-Proben wurde für Monolith-II ebenfalls die APTMS-Äquivalentmenge variiert. Die Argonisothermen und die daraus berechneten kumulativen und differenziellen Porenvolumina sind für die Funktionalisierung mit 0,2 Äq. APTMS in Abbildung 3.25 abgebildet und zeigen eine homogene Funktionalisierung innerhalb des Mesoporenbereichs sowie entlang des gesamten Monolithen. Für die drei Teilstücke berechnen sich die Katalysatorbeladungen zu $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$ (Anfang), $0,40 \text{ mmol g}^{-1}$ (Mitte) und $0,45 \text{ mmol g}^{-1}$ (Ende). Aufgrund der verringerten Katalysatorbeladung und der größeren Mesoporen ist die Abnahme des Porenvolumens weniger stark ausgeprägt als bei Monolith I. Durch den Einsatz von 0,5 Äq. APTMS erhöht sich die Katalysatorbeladung auf $0,82 \text{ mmol g}^{-1}$ (Anfang), $0,87 \text{ mmol g}^{-1}$ (Mitte) und $0,78 \text{ mmol g}^{-1}$ (Ende). Aufgrund dessen verringern sich die differenziellen und kumulativen Porenvolumina deutlich, wobei dieser Effekt besonders im Mesoporengrößenbereich zwischen 5 und 20 nm ausgeprägt ist (Abbildung 3.26). Vergleicht man die Isothermen des Anfangs- und Endstücks miteinander, ist erneut eine homogene, longitudinale Funktionalisierung erkennbar. Um den Einfluss eines hohen Überschusses des Katalysatorpräkursors zu untersuchen, wurde Monolith-II mit 1,0 Äq. APTMS modifiziert (Anhang: Abbildung 7.4). Obwohl die Menge an APTMS

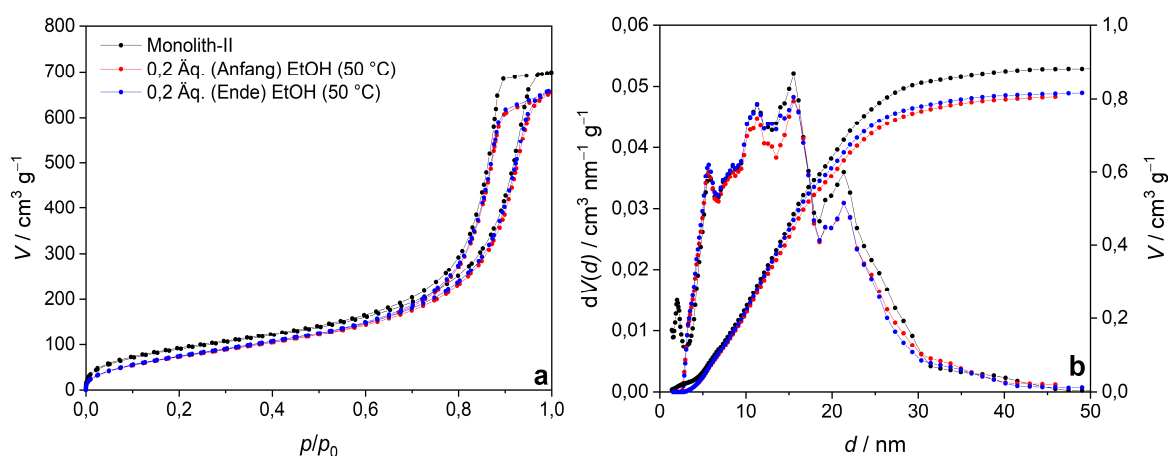


Abbildung 3.25: a) Argonisothermen des mit 0,2 Äq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

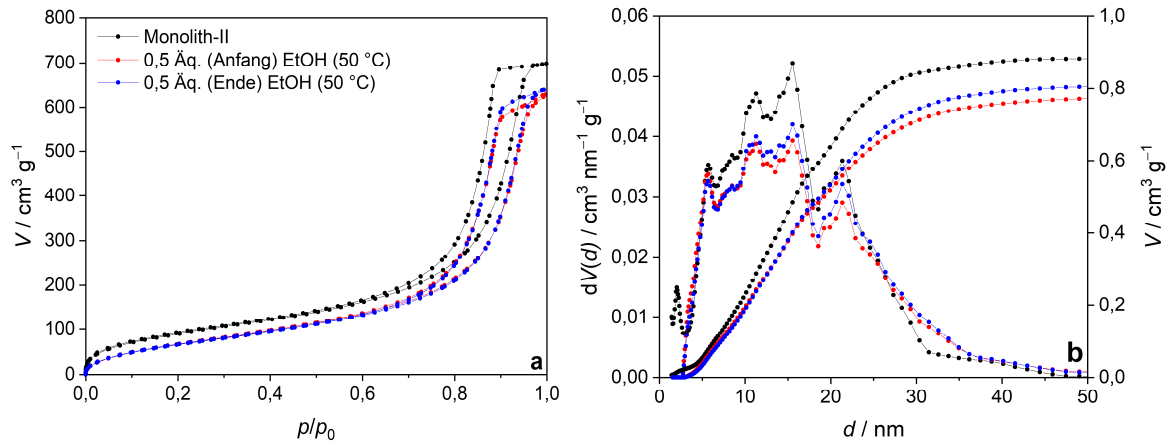


Abbildung 3.26: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Materials. b) Differenzielle und kumulative Auftragung berechneten Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell. MPA = 5).

verdoppelt wurde, weist dieser Monolith eine ähnliche Katalysatorbeladung verglichen mit dem mit 0,5 Äq. APTMS funktionalisierten Monolithen auf. Abschließend sind in Tabelle 3 die wichtigsten Parameter der funktionalisierten Monolithen-II aufgelistet. Hierbei ist zu erkennen, dass die spezifischen Oberflächen und die Porenvolumina mit zunehmender Beladung abnehmen, was mit den bereits erörterten Ergebnissen der funktionalisierten Monolith I-Proben übereinstimmt.

Tabelle 3: Katalysatorbeladung X_{Kat} , spezifische Oberfläche S_{BET} , Oberflächenkonzentration des Katalysators X_{OF} und Porenvolumina V_{Pore} der in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithe-II. Die Oberflächenkonzentrationen berechnen sich aus den Katalysatorbeladungen dividiert durch die spezifische Oberfläche des unfunktionalisierten Monolithen (300 m² g⁻¹). Die Porenvolumina wurden mittels NLDFT-Methode bestimmt (Argon auf Zeolithen/SiO₂, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Äq. APTMS	Teilstück	$X_{\text{Kat}} / \text{mmol g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} / \mu\text{mol m}^{-2}$	$V_{\text{Pore}} / \text{mL g}^{-1}$
Monolith-II	-	-	300 ± 15	-	0,91 ± 0,04
0,2	Anfang	0,47 ± 0,04	264 ± 20	1,0 ± 0,1	0,80 ± 0,05
0,2	Mitte	0,40 ± 0,04	-	1,3 ± 0,1	-
0,2	Ende	0,45 ± 0,04	271 ± 20	0,9 ± 0,1	0,82 ± 0,05
0,5	Anfang	0,82 ± 0,04	246 ± 20	2,7 ± 0,1	0,77 ± 0,05
0,5	Mitte	0,87 ± 0,04	-	2,9 ± 0,1	-
0,5	Ende	0,78 ± 0,04	245 ± 20	2,6 ± 0,1	0,81 ± 0,05
1,0	Anfang	0,76 ± 0,04	253 ± 20	2,5 ± 0,1	0,79 ± 0,05
1,0	Mitte	0,72 ± 0,04	-	2,4 ± 0,1	-
1,0	Ende	0,77 ± 0,04	246 ± 20	2,6 ± 0,1	0,77 ± 0,05

Als Zwischenfazit lässt sich konstatieren, dass die Funktionalisierung der beiden Monolithe – unabhängig von der Mesoporengröße – mit APTMS in Ethanol eine homogene, longitudinale Katalysatorverteilung ermöglicht, wie es schematisch in Abbildung 3.27 dargestellt ist. Die Homogenität der Immobilisierung ist dabei unabhängig von der APTMS-Äquivalentmenge. Dennoch kann die Katalysatorbeladung und -oberflächenkonzentration durch die Variation der APTMS-Konzentration beeinflusst werden. Eine Diskussion dieser Ergebnisse wird im nächsten Kapitel im Rahmen der Funktionalisierung in Toluol gegeben.

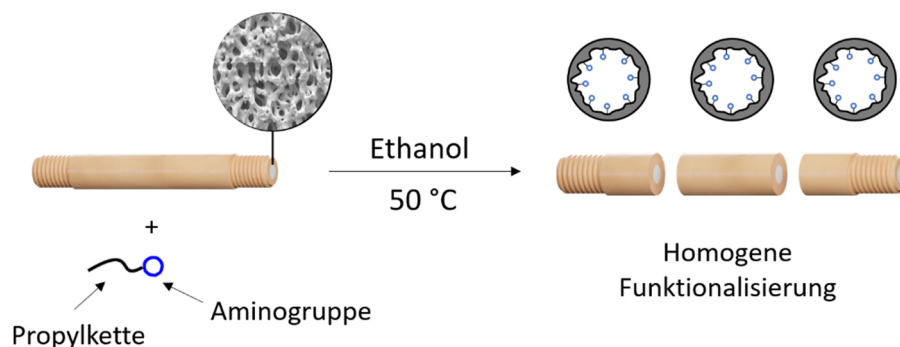


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der homogenen, longitudinalen Funktionalisierung eines Monolithen mit APTMS in Ethanol.

Um zusätzlich zur longitudinalen auch die radiale Homogenität zu untersuchen, wurde ein funktionalisierter Monolith-I (0,5 Äq. APTMS in Ethanol, 50 °C) mittels Time-of-Flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) analysiert.^[230] Dafür wurde der Monolith in fünf gleichgroße Teile zersägt und an jeder Schnittfläche drei Punkte abgerastert (dargestellt als unterschiedlich umrahmte Quadrate in Abbildung 3.28a). Dabei wurden neben der Mitte zwei weiter nach außen gewandte Punkte untersucht, um die radiale Verteilung des Katalysators zu ermitteln. Deutlich erkennbar ist der scharfe Kontrast zwischen der Ummantelung (PEEK, dargestellt in dunkelrot) und dem Monolithen (dargestellt in grau). Beide Materialien zeichnen sich durch charakteristische Ionen in der ToF-SIMS-Analyse aus. Für den Monolithen ist dabei das Si^+ -Ion spezifisch, wohingegen das C_2H_5^+ -Ion ausschließlich innerhalb des PEEK-Mantels detektiert wird. Abbildung 3.28b zeigt schematisch einen Querschnitt des funktionalisierten Monolithen, wobei die Schnittflächen der fünf Teilstücke einzeln gekennzeichnet sind. Die relative Ionenkonzentration des CNH_4^+ -Ions wurde in Form eines Farbverlaufs zwischen den Teilstücken extrapoliert, da lediglich die Schnittflächen untersucht wurden. In Übereinstimmung mit den Daten der Elementaranalyse verdeutlicht die ToF-SIMS-Messung sowohl die longitudinale als auch radiale Funktionalisierung des Monolithen. Das für die

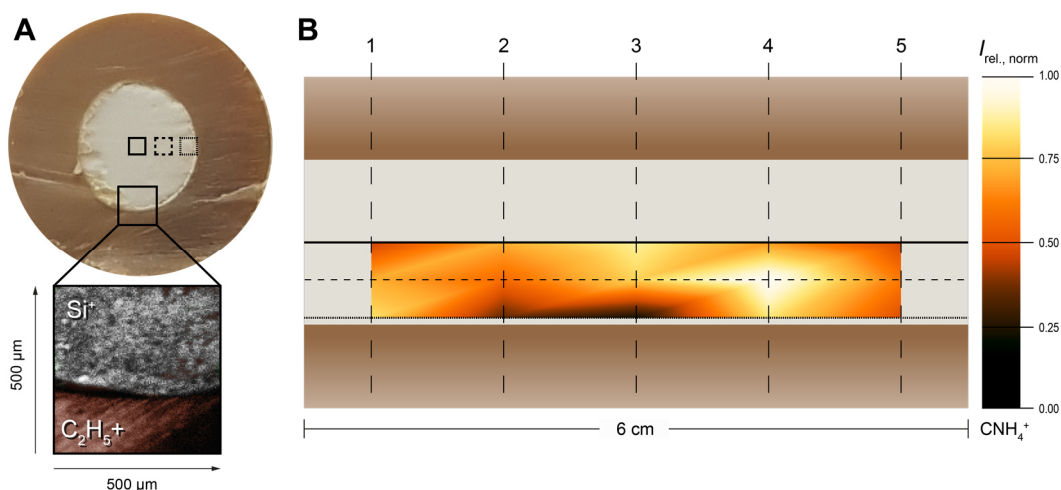


Abbildung 3.28: a) Aufnahme eines Teilstücks des ummantelten Monolithen. Anhand der relativen Intensität der Si^+ - und C_2H_5^+ -Ionen ist eine klare Unterscheidung zwischen der SiO_2 -Matrix und dem PEEK-Mantel möglich. b) Lokale Ionenintensität des CNH_4^+ -Ions. Da lediglich die Schnittflächen der Teilstücke untersucht wurden, musste die relativen Ionenintensitäten der Zwischenräume extrapoliert werden (dargestellt als Farbverlauf).

Aminopropylgruppe charakteristische CNH_4^+ -Ion wird an nahezu jeder Stelle des Monolithen gefunden. Die Struktur dieses Fragmentions konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Höchstwahrscheinlich liegt diesem Ion ein kompliziertes Fragmentierungsmuster der Aminopropylgruppe zugrunde. Einzig der äußere Bereich des dritten Teilstücks (Abbildung 3.28b, Position 3) zeigt eine geringe Intensität des CNH_4^+ -Ions. Dies könnte durch eine unzureichende Ummantelung des Monolithen an dieser Stelle verursacht worden sein. Obwohl die Ummantelung mit PEEK im Gesamten sehr homogen erfolgt, sind kleinere Inhomogenitäten nicht auszuschließen. Aufgrund dessen könnte an dieser Stelle eine kleine „Lücke“ zwischen dem Monolithen und dem PEEK-Mantel entstanden sein, wodurch die APTMS-Lösung während der Funktionalisierung teilweise an dem Monolithen vorbeiströmen würde. Dies würde zudem die etwas erhöhte Ionenintensität des vierten Teilstücks erklären. Sofern die Verbindung zwischen dem Monolithen und dem PEEK-Mantel an dieser Stelle ausreichend dicht ist, würde die APTMS-Lösung wieder komplett durch den Monolithen fließen, was eine erhöhte Funktionalisierung dieses Teilstücks zur Folge hätte. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass die Untersuchung der Funktionalisierungshomogenität mittels ToF-SIMS dem Charakter eines *Proof of Concept* entspricht. Es sind weiterführende Experimente vonnöten, um insbesondere die radiale Funktionalisierung der Monolithen besser zu untersuchen.

3.4.2 Immobilisierung von APTMS in Toluol

Ausgehend von den Ergebnissen des letzten Kapitels wurde die Funktionalisierung der Monolithe mit APTMS in Toluol durchgeführt, um den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Homogenität der Katalysatorverteilung zu ermitteln. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, konnten Sharma *et al.* zeigen, dass bei der Funktionalisierung im Batch-Reaktor das Lösungsmittel die lokale Verteilung der Aminopropylgruppen beeinflusst.^[63,64] Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde derselbe apparative Aufbau wie bei den Experimenten mit Ethanol verwendet (Abbildung 3.20). Als Erstes wird die Immobilisierung von 0,2 Äq. APTMS in Toluol bei 80 °C für Monolith II betrachtet. Aus der Funktionalisierung von Monolith-I mit 0,2 Äq. APTMS in Ethanol resultierte eine homogene, longitudinale Verteilung des Katalysators (Abbildung 3.22). In diesem Fall ist das Anfangsstück des Monolithen geringfügig stärker funktionalisiert als das Endstück ($\Delta X = 0,2 \text{ mmol g}^{-1}$). Bei der Funktionalisierung in Toluol entsteht hingegen ein ausgeprägter Funktionalisierungsgradient zwischen dem Anfangs- und Endstück des Monolithen. Die normierten Argonisothermen der beiden Teilstücke weichen deutlich voneinander ab (Abbildung 3.29). Die Isotherme des Anfangsstücks ist zu signifikant kleineren adsorbierten Volumina verschoben, während die Isotherme des Endstücks derjenigen des unfunktionalisierten Materials ähnelt. Die differenziellen und kumulativen Porenvolumina verdeutlichen diese Diskrepanz. Während für das Endstück keine Reduzierung des Porenvolumens nachgewiesen werden kann, sind die Volumina des Anfangsstücks deutlich verringert. Die Verkleinerung der Poren im Zuge der Funktionalisierung ist für den gesamten Mesoporenbereich erkennbar. Die ausgeprägte,

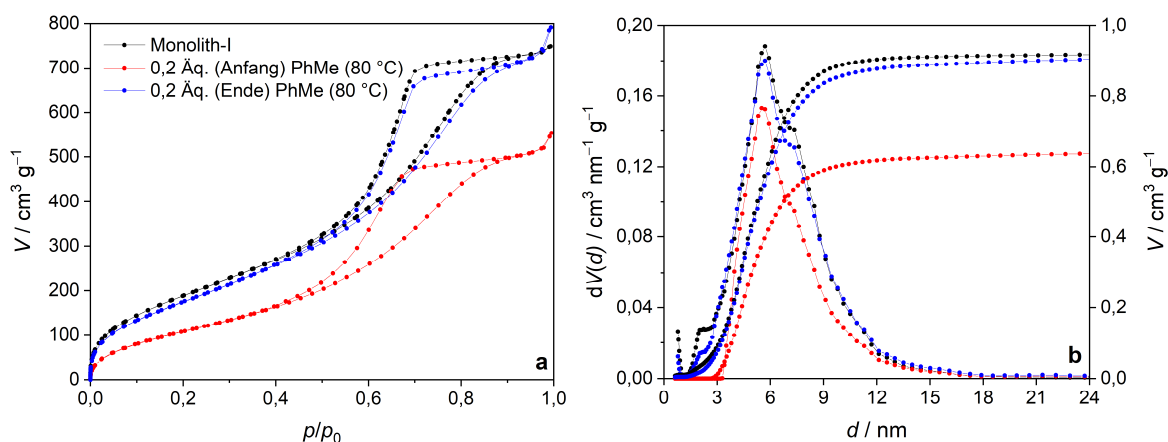


Abbildung 3.29: a) Argonisothermen des mit 0,2 Äq. APTMS in Toluol (80 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Poren-volumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

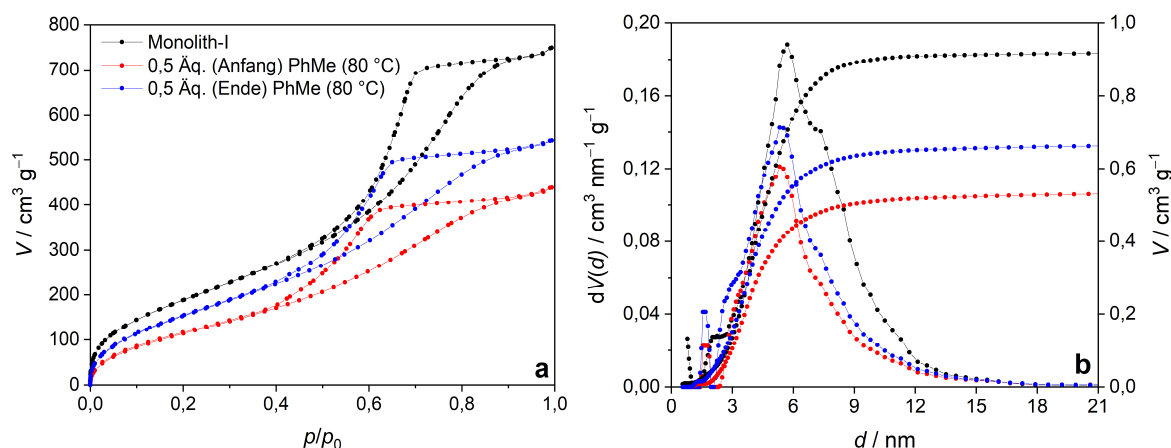


Abbildung 3.30: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Toluol (80 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Poren-volumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

longitudinale Funktionalisierungsinhomogenität zeigt sich besonders anhand der Katalysatorbeladungen. Aus den Elementaranalysemessungen errechnet sich die Katalysatorbeladung des Anfangsstücks zu $1,83 \text{ mmol g}^{-1}$. Für das Ende des Monolithen ist der Stickstoffgehalt bereits zu gering, um mit der Elementaranalyse detektiert zu werden. Jedoch weist das Endstück einen im Vergleich zum unfunktionalisierten Monolithen erhöhten Kohlenstoffgehalt auf. Wie bereits bei der Normierung der Physisorptionsergebnisse erörtert ist es denkbar, dass geringe Mengen des Lösungsmittels in dem Material verbleiben, was den geringen Kohlenstoffgehalt erklären könnte. Für das mittlere Teilstück des Monolithen berechnet sich hingegen eine Katalysatorbeladung von $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$. In Kombination mit den Physisorptionsexperimenten lässt sich schlussfolgern, dass die Immobilisierung des Präkursors überwiegend am Anfang des Monolithen stattgefunden haben muss.

Daraus leitet sich die Fragestellung ab, ob dieser Gradient durch die APTMS-Konzentration beeinflusst werden kann. Denkbar ist beispielsweise, dass eine Erhöhung der Präkursormenge eine homogenere Verteilung des Katalysators bewirkt, da der Anfang des Monolithen bereits mit immobilisierten Aminopropylgruppen gesättigt ist. Um dies zu untersuchen, wurde Monolith-I mit 0,5 Äq. APTMS funktionalisiert. Anhand der Argonisothermen (Abbildung 3.30) ist ebenfalls ein Gradient erkennbar, obgleich dieser schwächer ausgeprägt ist als bei der Verwendung von 0,2 Äq. APTMS. Durch die erhöhte APTMS-Äquivalentmenge ist jedoch die Funktionalisierung des Endstücks möglich. Aus den differenziellen und kumulativen Porenvolumina ist zudem eine inhomogene Funktionalisierung des Mesoporenraums erkennbar. Die adsorbierten Volumina des

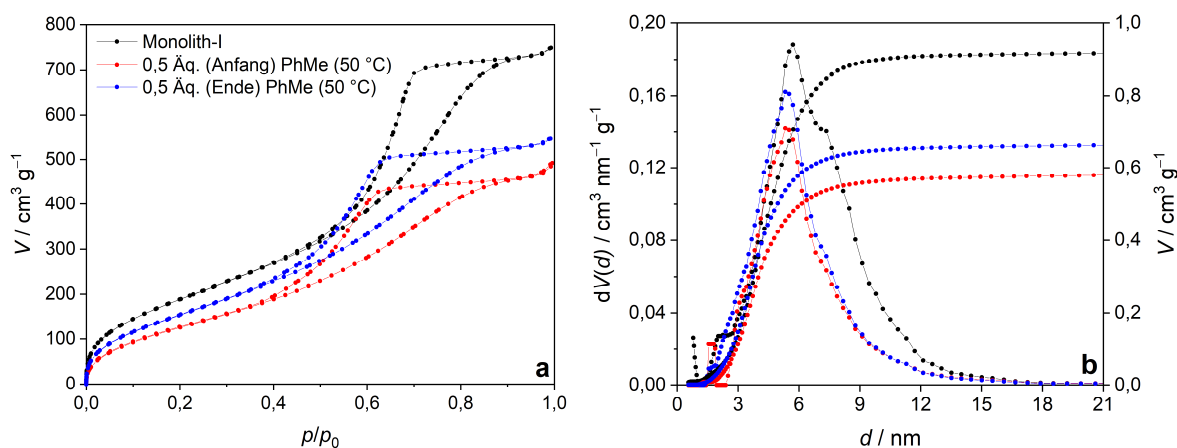


Abbildung 3.31: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Toluol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Poren-volumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Endstücks sind durchweg höher als diejenigen des Anfangsstücks. Dies spiegelt sich in den entsprechenden Katalysatorbeladungen wider. Diese verringern sich sukzessive vom Anfang ($2,43 \text{ mmol g}^{-1}$) über die Mitte ($1,48 \text{ mmol g}^{-1}$) bis zum Ende ($1,26 \text{ mmol g}^{-1}$) des Monolithen. Eine weitere Erhöhung der APTMS-Äquivalentmenge auf 1,0 Äq. beeinflusst den Gradienten hingegen kaum (Anhang: Abbildung 7.2). Dabei variiert die Katalysatorbeladung nur geringfügig (siehe Tabelle 4). Um den Einfluss der Temperatur auf die Funktionalisierungshomogenität zu untersuchen, wurde Monolith-I zusätzlich mit 0,5 Äq. APTMS bei 50 °C funktionalisiert. Bei der Funktionalisierung von Monolith-I mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol bei 50 °C konnte eine gleichmäßige Katalysatorverteilung entlang des gesamten Monolithen erzielt werden (Abbildung 3.23). Durch die Reduzierung der Temperatur von 80 °C auf 50 °C bleibt der Funktionalisierungsgradient in Toluol hingegen bestehen. Die Argonisothermen und die Porenvolumina (Abbildung 3.31) sind vergleichbar mit den entsprechenden Sorptionsdaten der Funktionalisierung bei 80 °C. Durch die verringerte Temperatur variiert die jeweilige Katalysatorbeladung der Teilstücke etwas (Anfang: $1,98 \text{ mmol g}^{-1}$, Mitte: $1,64 \text{ mmol g}^{-1}$, Ende: $1,08 \text{ mmol g}^{-1}$). Diese Ergebnisse demonstrieren den ausgeprägten Einfluss des Lösungsmittels auf die Funktionalisierungshomogenität, was erneut aus der Fähigkeit des Lösungsmittels zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen resultiert.^[63] Der aprotische Charakter des Toluols begünstigt die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den APTMS-Molekülen untereinander, weshalb diese in Form kleinerer Ansammlungen auf der Oberfläche immobilisiert werden. Zusätzlich ist es denkbar, dass die Neigung zur Immobilisierung für die APTMS-Moleküle in Ethanol aufgrund der Stabilisierung durch die Wasserstoffbrückenbindungen vermindert wird, woraus letztlich

eine homogene Funktionalisierung resultiert. Diese Stabilisierung entfällt ebenfalls in Toluol, weswegen die Immobilisierung sehr inhomogen erfolgt. Es ist folglich möglich, durch einen Wechsel des Lösungsmittels (von Ethanol zu Toluol) die longitudinale Funktionalisierungshomogenität maßgeblich zu steuern. Tabelle 4 listet zusammenfassend die Katalysatorbeladungen, die spezifische Oberflächen, die Oberflächenkonzentration und die Porenvolumina der in Toluol funktionalisierten Monolithe-I auf. Analog zu den unterschiedlichen Funktionalisierungen in Ethanol führen größere Katalysatorbeladung zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens.

Tabelle 4: Katalysatorbeladung X_{Kat} , spezifische Oberfläche S_{BET} , Oberflächenkonzentration des Katalysators X_{OF} und Porenvolumina V_{Pore} der in Toluol (80 °C und 50 °C) funktionalisierten Monolithe-I. Die Oberflächenkonzentrationen berechnen sich aus den Katalysatorbeladungen dividiert durch die spezifische Oberfläche des unfunktionalisierten Monolithen ($659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Die Porenvolumina wurden mittels NLDFT-Methode bestimmt (Argon/ SiO_2 , Adsorptionsisotherme, zylindrisches Porenmodell, MPA = 5).

Äq. APTMS	Teilstück	$X_{\text{Kat}} /$ mmol g^{-1}	$S_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} /$ $\mu\text{mol m}^{-2}$	$V_{\text{Pore}} /$ mL g^{-1}
Monolith-I	-	-	658 ± 20	-	$0,92 \pm 0,03$
0,2	Anfang	$1,83 \pm 0,04$	396 ± 30	$2,8 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,04$
0,2	Mitte	$0,34 \pm 0,04$	-	$0,5 \pm 0,1$	-
0,2	Ende	$0,01 \pm 0,04$	619 ± 35	$0,0 \pm 0,1$	$0,92 \pm 0,04$
0,5	Anfang	$2,43 \pm 0,04$	420 ± 30	$3,6 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,04$
0,5	Mitte	$1,48 \pm 0,04$	-	$2,2 \pm 0,1$	-
0,5	Ende	$1,26 \pm 0,04$	557 ± 30	$1,9 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,04$
1,0	Anfang	$2,13 \pm 0,04$	426 ± 30	$3,2 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,04$
1,0	Mitte	$1,57 \pm 0,04$	-	$2,4 \pm 0,1$	-
1,0	Ende	$1,58 \pm 0,04$	514 ± 30	$2,4 \pm 0,1$	$0,64 \pm 0,04$
0,5 ^a	Anfang	$1,98 \pm 0,04$	461 ± 30	$3,0 \pm 0,1$	$0,58 \pm 0,04$
0,5 ^a	Mitte	$1,64 \pm 0,04$	-	$2,5 \pm 0,1$	-
0,5 ^a	Ende	$1,08 \pm 0,04$	557 ± 30	$1,6 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,04$

^a Temperatur auf 50 °C verringert.

Analog dazu wurde Monolith-II mit verschiedenen APTMS-Äquivalentmengen in Toluol bei 80 °C und 50 °C funktionalisiert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den entsprechenden Ergebnissen für Monolith I überein, weswegen auf diese lediglich verkürzt eingegangen wird. Die Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen befinden sich im Anhang. Die Funktionalisierung mit 0,2 Äq. APTMS zeigt für Monolith-II den größten Funktionalisierungsgradienten zwischen dem Anfang und dem Ende des Monolithen (Anhang: Abbildung 7.5). Aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche verringert sich die Katalysatorbeladung auf $1,11 \text{ mmol g}^{-1}$. Auch für Monolith-II ist es nicht

möglich, das Endstück zu funktionalisieren. Für das mittlere Teilstück errechnet sich die Katalysatorbeladung zu $0,11 \text{ mmol g}^{-1}$. Eine Erhöhung der eingesetzten Menge des Katalysatorpräkursors auf 0,5 und 1,0 Äq. APTMS führt zu einer vollständigen Funktionalisierung des Monolithen. Dennoch weisen beiden funktionalisierten Monolithen einen ausgeprägten Funktionalisierungsgradienten auf (siehe Tabelle 5). In einem weiteren Experiment wurde die Temperaturabhängigkeit der Funktionalisierungshomogenität für Monolith II untersucht. Dazu wurden 0,5 Äq. APTMS in Toluol bei $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ immobilisiert. Die Ergebnisse bestätigen die Aussagen, die analog für Monolith-I getroffen wurden. Es zeigt sich ein Funktionalisierungsgradient zwischen dem Anfangs- ($1,23 \text{ mmol g}^{-1}$) und Endstück ($0,81 \text{ mmol g}^{-1}$) des Monolithen, wobei die Katalysatorbeladungen derjenigen des bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ funktionalisierten Monolithen ähneln. Ebenfalls übt die Flussrate keinen Einfluss auf die Funktionalisierungshomogenität aus. Dazu wurden zwei Monolithe-II mit 0,5 Äq. APTMS ($80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) jeweils bei $0,5$ und $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ funktionalisiert (Standard: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$). Hierbei stimmen die Katalysatorbeladungen mit dem bei $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ funktionalisierten Monolithen überein (Anhang: Tabelle 21).

Tabelle 5: Katalysatorbeladung X_{Kat} , spezifische Oberfläche S_{BET} , Oberflächenkonzentration des Katalysators X_{OF} und Porenvolumina V_{Pore} der in Toluol ($80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) funktionalisierten Monolithe-II. Die Oberflächenkonzentrationen berechnen sich aus den Katalysatorbeladungen dividiert durch die spezifische Oberfläche des unfunktionalisierten Monolithen ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Die Porenvolumina wurden mittels NLDFT-Methode bestimmt (Argon/ SiO_2 , Adsorptionsisotherme, zylindrisches Porenmodell, $\text{MPA} = 5$).

Äq. APTMS	Teilstück	$X_{\text{Kat}} /$ mmol g^{-1}	$S_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} /$ $\mu\text{mol m}^{-2}$	$V_{\text{Pore}} /$ mL g^{-1}
Monolith-II	-	-	300 ± 15	-	$0,91 \pm 0,03$
0,2	Anfang	$1,11 \pm 0,04$	205 ± 15	$3,7 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,04$
0,2	Mitte	$0,11 \pm 0,04$	-	$0,4 \pm 0,1$	-
0,2	Ende	$0,00 \pm 0,04$	286 ± 15	$0,0 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,04$
0,5	Anfang	$1,32 \pm 0,04$	195 ± 15	$4,4 \pm 0,1$	$0,71 \pm 0,04$
0,5	Mitte	$0,99 \pm 0,04$	-	$3,3 \pm 0,1$	-
0,5	Ende	$0,75 \pm 0,04$	221 ± 15	$2,5 \pm 0,1$	$0,79 \pm 0,04$
1,0	Anfang	$1,80 \pm 0,04$	161 ± 15	$6,0 \pm 0,1$	$0,64 \pm 0,04$
1,0	Mitte	$1,60 \pm 0,04$	-	$5,3 \pm 0,1$	-
1,0	Ende	$1,32 \pm 0,04$	207 ± 15	$4,4 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,04$
0,5 ^a	Anfang	$1,23 \pm 0,04$	216 ± 15	$4,1 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,04$
0,5	Mitte	$0,98 \pm 0,04$	-	$3,3 \pm 0,1$	-
0,5 ^a	Ende	$0,81 \pm 0,04$	253 ± 15	$2,7 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,04$

^a Temperatur auf $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verringert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass, verglichen mit den Funktionalisierungsexperimenten in Ethanol, die Verwendung von Toluol insgesamt zu einer erhöhten Katalysatorbeladung führt (schematische Darstellung in Abbildung 3.32). Dies geschieht jedoch auf Kosten einer deutlich inhomogeneren, longitudinalen Funktionalisierung beider Monolithen. Insbesondere der Einsatz geringer APTMS-Äquivalentmengen (0,2 Äq.) ermöglicht es sowohl für Monolith-I als auch für Monolith-II Teilstücke der Monolithen nahezu selektiv zu funktionalisieren, wobei diese ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der longitudinalen Katalysatorverteilung bisher in der Literatur nicht diskutiert wurde.^[60,177] In welchem Maße die Funktionalisierungsgradienten die katalytischen Eigenschaften beeinflussen, wird in Kapitel 3.4.4 erörtert. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass die zum Teil stark ausgeprägten Funktionalisierungsgradienten keinen intrinsischen Nachteil dieser Materialien darstellen. So ist es beispielsweise denkbar, durch eine selektive Funktionalisierung des vorderen Teilstücks einen einzigen SiO₂-Monolithen mit zwei unterschiedlichen Katalysatormotiven räumlich getrennt voneinander zu funktionalisieren. Nach der Immobilisierung von APTMS lässt sich der Monolith einfach von deren anderen Seite her funktionalisieren, ohne dabei die Oberflächenfunktionalisierung der anderen Hälfte zu beeinflussen. Dabei beschränken sich die Anwendungsbeispiele nicht nur auf katalytische Reaktionen. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde eignen sich (amino-)funktionalisierte Materialien, um Schwermetalle aus Abwasser zu entfernen.^[123,231,232] Durch die

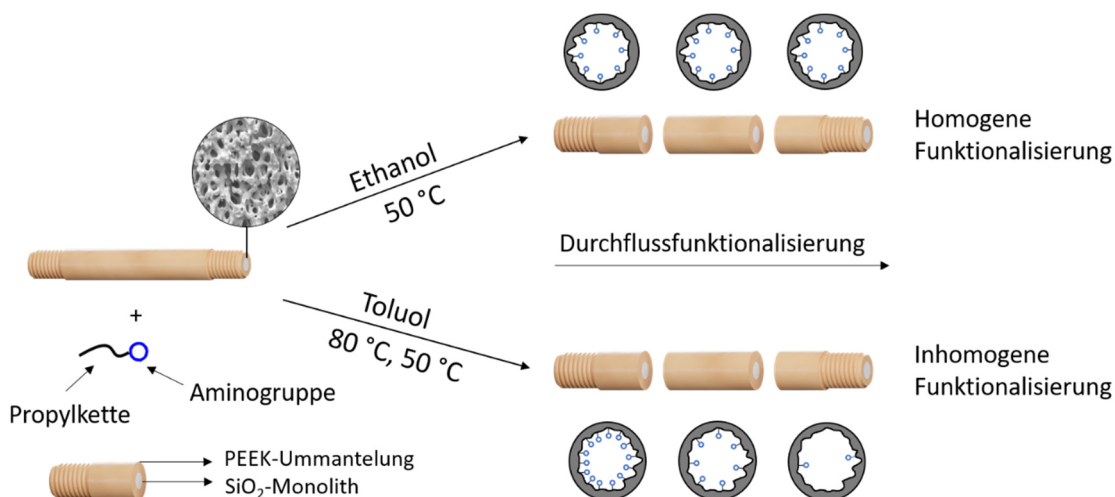


Abbildung 3.32: Zusammenfassung der Funktionalisierungsexperimente in Ethanol und Toluol. Der Einsatz von Ethanol bewirkt einer homogene Funktionalisierung von Monolith-I und -II mit APTMS. Im Falle von Toluol ergeben sich jedoch, unabhängig von der Menge des Katalysatorpräkursors, der Temperatur, der Mesoporengröße und der Flussrate, stark ausgeprägte Funktionalisierungsgradienten, die sich durch eine bevorzugte Funktionalisierung des vorderen Teilstücks äußern.

Funktionalisierung in Toluol lassen sich beispielsweise zwei verschiedene organische Gruppen immobilisieren, deren funktionelle Gruppen unterschiedliche Säure- bzw. Basenstärken aufweisen. Dadurch ließen sich mit einem einzigen Monolithen verschiedene Metallionen selektiv filtern.

3.4.3 Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie

Neben der Physisorption und der Elementaranalyse wurden die aminofunktionalisierten Monolithe mittels Infrarotspektroskopie (IR) untersucht, da der Organokatalysator charakteristische Banden im infraroten Spektrum besitzt. Eine Sondertechnik stellt hierbei die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformationsspektroskopie (DRIFT) dar. Diese ist für funktionalisierte SiO₂-Materialien prädestiniert, da sie die Detektion der an der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen ermöglicht.^[108,111] In Abbildung 3.33 ist das DRIFT-Spektrum eines unfunktionalisierten und eines aminofunktionalisierten Monolithen abgebildet. Im Zuge der Funktionalisierung erscheint eine Vielzahl zusätzlicher Banden, die der Aminopropylgruppe zugeordnet werden können. Charakteristisch für das primäre Amin sind die beiden Streckschwingungen bei 3370 cm⁻¹ und 3300 cm⁻¹. Diese erscheinen aufgrund der Bande des adsorbierten Wassers relativ schwach, sind aber dennoch prägnant. Die Proben wurden vor jeder Messung bei 100 °C unter vermindertem Druck ausgeheizt. Wie bereits erwähnt wurde, musste auf höhere Ausheiztemperaturen verzichtet werden, um eine Veränderung des Materials zu vermeiden, weshalb eine vollständige Entfernung des

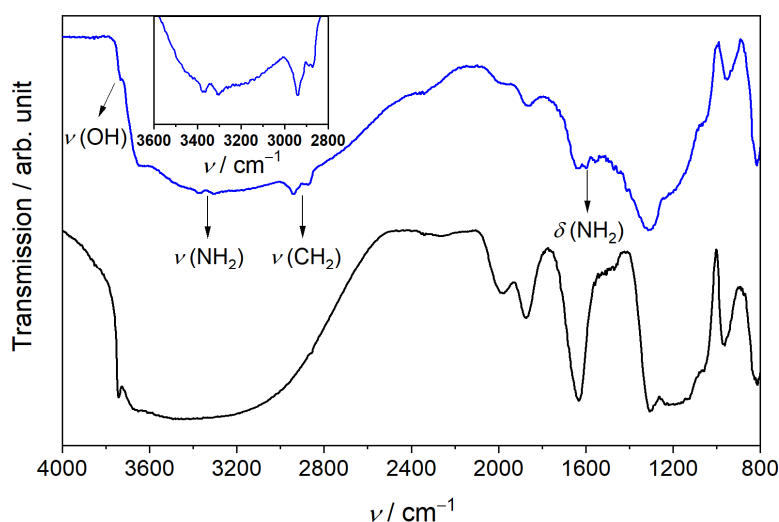


Abbildung 3.33: DRIFT-Spektrum eines aminofunktionalisierten Monolithen (blau, 0,5 Äq. in Ethanol, 50 °C, Monolith-I) im Vergleich zu einem unfunktionalisierten Monolithen (schwarz).

adsorbierten Wasser nicht möglich war. Zusätzlich ist dem Amin die (relativ schwache) Deformationsschwingung bei 1580 cm^{-1} zuzuordnen. Die markanten Banden zwischen 2850 cm^{-1} und 2950 cm^{-1} sind charakteristisch für die CH-Streckschwingungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe, wie sie in Form der Propylgruppe des Katalysators vorliegen. Es zeigt sich zudem, dass die Bande der Silanolgruppe (3750 cm^{-1}) für das funktionalisierte Material deutlich schwächer ist als für den unfunktionalisierten Monolithen, was auf eine erfolgreiche Anbindung der Aminopropylgruppe schließen lässt. Einen rein qualitativen Nachweis der Aminogruppen liefert die Reaktion mit Ninhydrin. Ninhydrin reagiert mit primären Aminen zu einem intensiv violett gefärbten Feststoff.^[233] Ein in Ethanol funktionalisierter Monolith wurde mit einem Dremel in zwei Hälften geschnitten. Anschließend wurde eine Hälfte des geteilten Monolithen in eine auf 70 °C erwärmte Ninhydrinlösung getaucht, worauf sich der farblose Monolith intensiv violett färbte (Abbildung 3.34). Um die violette Färbung besser kenntlich zu machen, wurden geringe Mengen der Ninhydrin-Lösung an den Rand der nicht eingefärbten Seite geträufelt.



Abbildung 3.34: Querschnitt eines mit einer Ninhydrinlösung eingefärbten aminofunktionalisierten SiO_2 -Monolithen.

3.4.4 Katalysetests der aminofunktionalisierten SiO_2 -Monolithe im Durchfluss

Die funktionalisierten Monolithe wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation getestet (Abbildung 3.35). Hierzu

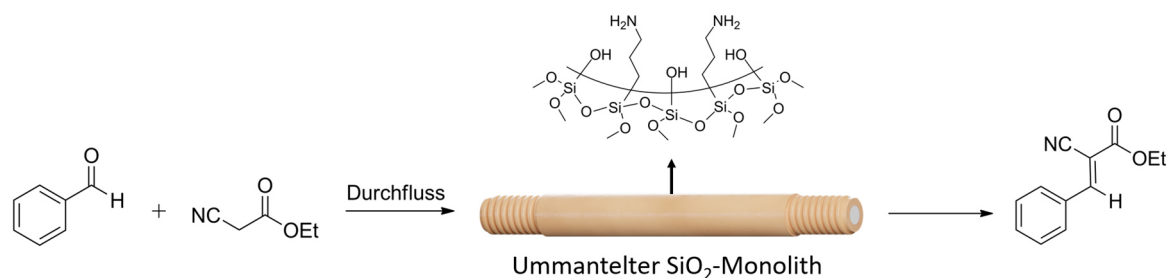


Abbildung 3.35: Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat im Durchfluss, katalysiert durch einen aminofunktionalisierten Monolithen.

wurden die Monolithe mit einer HPLC-Pumpe verbunden, sodass die Reaktionslösung mit einer konstanten Flussrate durch die Monolithe strömen konnte. Als Edukte wurden destilliertes Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat verwendet. Die Konzentration der beiden Edukte, sofern nicht anders angegeben, betrug für alle Testreaktionen $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ in Ethanol. Diese Konzentration wurde gewählt, da das Kondensationsprodukt bei einer nahezu quantitativen Umsetzung noch in Ethanol löslich ist. Bei einer zu hohen Konzentration besteht die Gefahr, dass das Produkt innerhalb des Reaktors und der Pumpenschläuche ausfällt, infolgedessen die Reaktion zum Erliegen kommt. Diese Problematik wird im Rahmen des *Produktscreenings* erneut aufgegriffen. Die Ausbeuten sind in Abhängigkeit der Flussrate F für die funktionalisierten Monolithe-I in Abbildung 3.36 dargestellt. Zusätzlich wird in den folgenden Kapiteln der Begriff der katalytischen Aktivität verwendet. Damit ist jedoch nicht die Aktivität des Katalysators gemeint, die normalerweise aus kinetischen Messungen ermittelt wird. Um den Einfluss einer inhomogenen, longitudinalen Funktionalisierung auf die Katalyse zu untersuchen, wurden zwei Monolithe-I mit APTMS in Ethanol und Toluol funktionalisiert. Monolith-I-A wurde in Toluol bei $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,5 \text{ } \mu\text{eq.}$ APTMS funktionalisiert, woraus ein großer Funktionalisierungsgradient zwischen dem Anfangs- ($2,0 \text{ mmol g}^{-1}$) und Endstück ($1,1 \text{ mmol g}^{-1}$) resultiert (siehe Tabelle 4). Für Monolith-I-A ergibt sich folglich eine gemittelte Beladung von $1,57 \text{ mmol g}^{-1}$ ($X_{\text{OF}} = 2,4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Monolith-I-B wurde ebenfalls bei $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,5 \text{ } \mu\text{eq.}$ APTMS umgesetzt. Die Funktionalisierung erfolgte jedoch in Ethanol, weshalb eine homogene Katalysatorbeladung von $1,54 \text{ mmol g}^{-1}$ entlang des gesamten SiO_2 -Monolithen erhalten werden konnte ($X_{\text{OF}} = 2,3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$, Tabelle 2). Da die Länge der ummantelten Monolithe und damit die Masse des Trägermaterials synthesebedingt etwas variieren, muss die absolute Katalysatormenge für jeden Monolithen einzeln berechnet werden. Zusammen mit der Katalysatorbeladung (in mmol g^{-1}) ist daraus die absolute Katalysatormenge (in mmol) innerhalb der Monolithe ermittelbar. Diese sind in Abbildung 3.36 in den Klammern angegeben. Vergleicht man die flussratenabhängigen Ausbeuten beider Monolithen-I-A und -I-B miteinander, so zeigen sich lediglich geringe Unterschiede, die allesamt im Fehlerbereich der Quantifizierung liegen. Mit beiden Reaktoren lassen sich bei niedrigen Flussraten ($0,05 \text{ mL min}^{-1}$) hohe Ausbeuten ($\sim 90\%$) des Kondensationsprodukts erzielen. Die Ausbeuten verringern sich durch eine Erhöhung der Flussrate, da die Kontaktzeit der Edukte mit der Oberfläche reduziert wird. Dieser Vergleich zeigt, dass die longitudinale Homogenität der Katalysatorbeladung die Produktivität der beiden Monolithe nicht

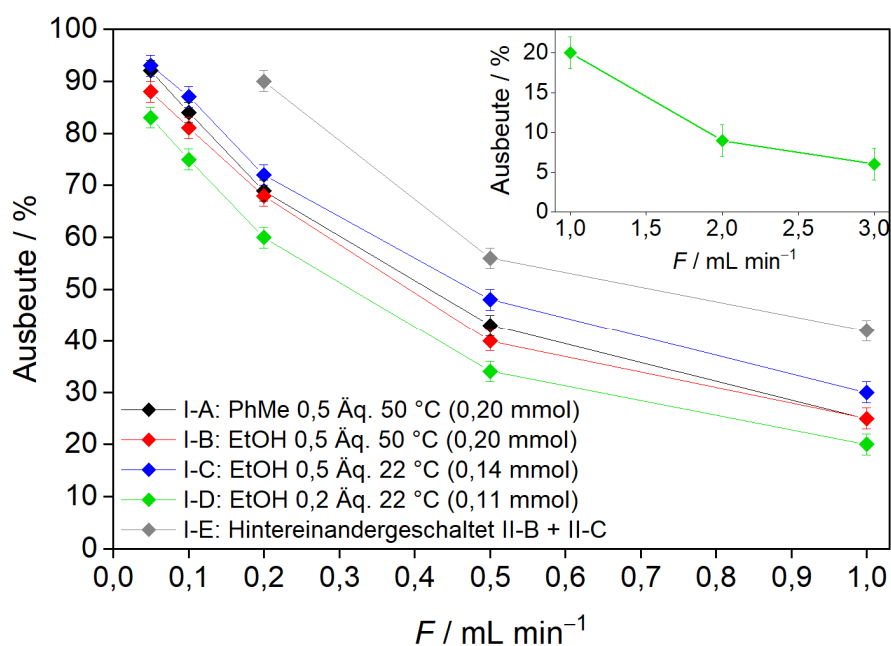


Abbildung 3.36: Ausbeuten des Knoevenagel-Kondensationsprodukts für die verschiedenen amino-funktionalisierten Monolith-I-Reaktoren in Abhängigkeit der Flussrate.

beeinflusst. Es scheint vielmehr die Absolutmenge des Katalysators entscheidend zu sein, die für beide Monolithe identisch ist. Wie Sharma *et al.* und Kane *et al.* zeigen konnten, bestimmt zusätzlich die lokale Verteilung des Katalysators dessen katalytische Eigenschaften (siehe Kapitel 2.3).^[63,160] Da dieser Effekt lediglich im Batchreaktor nachgewiesen werden konnte, wurde die Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppen eines funktionalisierten Monolithen verringert, um den Einfluss der kooperativen Katalyse zu untersuchen. Wie die Ergebnisse der letzten beiden Kapiteln zeigten, sind zu diesem Zweck die APTMS-Äquivalentmenge oder die Temperatur zu verringern. Monolith-I-C wurde analog zu Monolith-I-B in Ethanol mit 0,5 Äq. APTMS funktionalisiert. Hierbei wurde jedoch die Temperatur während der Funktionalisierung auf 22 °C reduziert. Infolgedessen verringert sich die Katalysatorbeladung (1,14 mmol g⁻¹) sowie die Oberflächenkonzentration (1,7 µmol m⁻²) homogen entlang des gesamten Monolithen. Die Argonphysisorptionsmessungen zeigen erneut die gleichmäßige Funktionalisierung des Anfangs- und Endstücks (Anhang, Abbildung 7.1). Der Vergleich mit Monolith-I-A und -I-B demonstriert, dass, obwohl die Katalysatormenge innerhalb des Monolithen-I-C um fast 30% verringert wurde (0,14 mmol), dieser dennoch höhere Ausbeuten erzielt als Monolith-I-A und -I-B. Diese auf den ersten Blick kontraintuitive Beobachtung – die Verringerung der Katalysatormenge bewirkt eine höhere katalytische Aktivität – lässt sich jedoch mit der erwähnten kooperativen Katalyse erklären. Aufgrund

der geringeren Oberflächenkonzentration befindet sich in direkter Umgebung der Aminopropylgruppen statistisch gesehen eine erhöhte Anzahl der Silanolgruppen, welche durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen Benzaldehyd aktivieren und damit die Katalyse begünstigen (Kapitel 2.3). Um die Oberflächenkonzentration weiter zu verringern, wurde Reaktor-I-D mit 0,2 Äq. APTMS in Ethanol bei 22 °C funktionalisiert, wodurch eine nahezu homogene Beladung und longitudinale Verteilung des Katalysators von $0,90 \text{ mmol g}^{-1}$ ($X_{\text{OF}} = 1,4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$) erhalten wurde (Tabelle 2). Aufgrund der reduzierten Katalysator-beladung verringert sich die Katalysatormenge innerhalb des Monolithen auf 0,11 mmol. Wie in Abbildung 3.36 dargestellt erzielt Monolith-I-D die geringsten Ausbeuten aller funktionalisierten Monolithe. Daraus lässt sich schließen, dass die Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppen bereits bei Monolith-I-C ausreichend groß ist, um den kooperativen Effekt bestmöglich auszunutzen. Wird diese, wie bei Monolith-I-D, noch weiter verringert, verändert dies die lokale Umgebung der Aminopropylgruppen wenig, da diese immer noch von einer ausreichenden Anzahl Silanolgruppen umgeben sind. Vielmehr bewirkt die verringerte Katalysatormenge innerhalb des Monoliths eine verminderte katalytische Leistung, da bei gleichbleibender Konzentration der Edukte weniger immobilisierte Aminopropylgruppen zur Verfügung stehen. Zusätzlich wurde die Flussrate für Monolith-I-D weiter auf $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ erhöht. Die Ausbeuten verringern sich dabei von 20% ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) und 9% ($2,0 \text{ mL min}^{-1}$) auf 6% ($3,0 \text{ mL min}^{-1}$).

Die Rückdrücke sind für alle vier Monolithe sehr niedrig. Diese steigen annähernd linear mit der Flussrate, beginnend bei 1 bar ($0,05 \text{ mL min}^{-1}$) über 7 bar ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) bis zu 28 bar ($3,0 \text{ mL min}^{-1}$). Um die Ausbeuten noch weiter zu erhöhen, wurden Monolith-I-B und -I-C miteinander verbunden, wodurch ein sogenanntes „*Numbering-Up*“-Setup realisiert wurde.^[234–236] Hierbei zeigt sich, dass die Ausbeuten im Vergleich zu den beiden einzelnen Monolithen signifikant gesteigert werden können. Bereits bei hohen Flussraten ($0,2 \text{ mL min}^{-1}$) sind Ausbeuten von knapp 92% möglich. Gleichzeitig steigen die Rückdrücke um den Faktor zwei. Durch die Verbindung beider Monolithe lassen sich 1,1 g (5,4 mmol) bei einer Flussrate von $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ und 2,5 g (12,6 mmol) des Kondensationsprodukts bei einer Flussrate von $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ pro Stunde synthetisieren. Der Einsatz mehrerer hintereinandergeschalteter Monolithe ist folglich eine vielversprechende Möglichkeit, die Ausbeuten und damit die Effizienz der Durchflussreaktoren zu erhöhen, ohne gleichzeitig zu große Rückdrücke zu erzeugen.

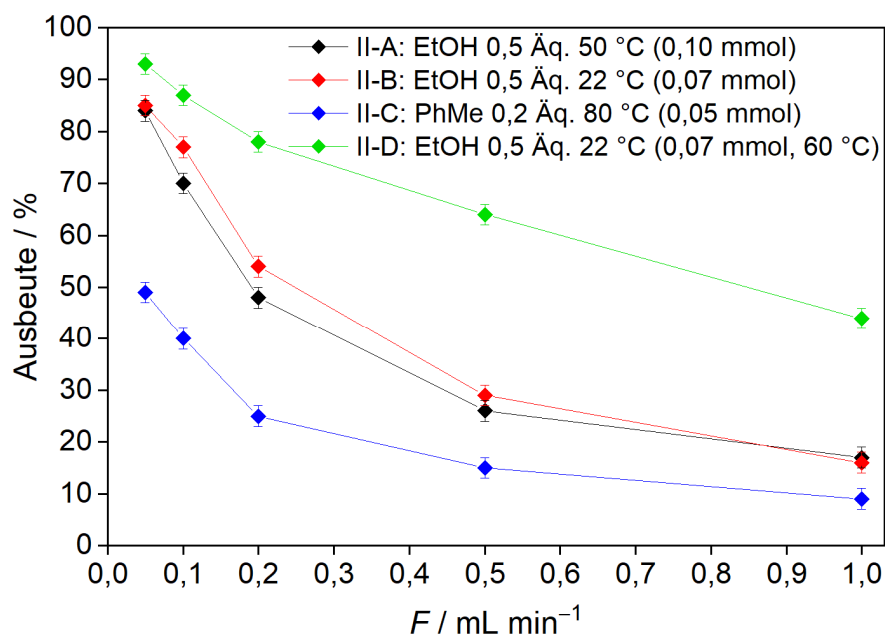


Abbildung 3.37: Ausbeuten des Knoevenagel-Kondensationsprodukts für die verschiedenen amino-funktionalisierten Monolith-II-Reaktoren in Abhängigkeit der Flussrate.

Zusätzlich wurden mehrere Reaktoren auf der Basis von Monolith-II in der Knoevenagel-Kondensation getestet. In Anlehnung an die Ergebnisse der funktionalisierten Monolithe-I wurde versucht, durch die Oberflächenkonzentration die katalytischen Eigenschaften der Materialien zu optimieren. Zu diesem Zweck wurde ein Monolith (II-A) mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol bei 50 °C funktionalisiert. Die Funktionalisierung ist somit vergleichbar mit Monolith-I-B. Aufgrund der geringeren spezifischen Oberfläche von Monolith-II ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) im Vergleich zu Monolith-I ($659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist die Katalysatorbeladung jedoch insgesamt geringer. Monolith-II-A besitzt eine gleichmäßig verteilte Katalysatorbeladung von $0,82 \text{ mmol g}^{-1}$ ($X_{\text{OF}} = 2,7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$, Tabelle 3), anhand derer sich die absolute Katalysatormenge innerhalb des Monolithen zu 0,10 mmol berechnet. Im direkten Vergleich wurde ein weiterer Monolith-II mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol funktionalisiert (II-B), wobei die Reaktionstemperatur auf 22 °C reduziert wurde. Die Katalysatorbeladung beträgt für Monolith-II-B $0,49 \text{ mmol g}^{-1}$ ($1,7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Die absolute Katalysatormenge innerhalb des Monolithen reduziert sich dadurch auf 0,07 mmol, wobei diese ebenfalls gleichmäßig longitudinal verteilt ist (Anhang, Abbildung 7.3). Trotz der reduzierten Katalysatormenge sind die Ausbeuten von Monolith-II-B aufgrund der geringeren Oberflächenkonzentration des Katalysators vergleichbar mit denjenigen von Monolith-II-A (Abbildung 3.37). Monolith-II-C wurde mit 0,2 Äq. APTMS in Toluol bei 80 °C funktionalisiert. Für das Anfangsstück des Monolithen ergibt sich daraus eine Katalysatorbeladung von $1,10 \text{ mmol g}^{-1}$ ($3,7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Das Endstück des Monolithen bleibt hingegen komplett

unfunktionalisiert (Tabelle 5). Aus diesen Daten errechnet sich eine gemittelte Katalysatormenge innerhalb des Reaktors von 0,05 mmol, die etwas unterhalb der Katalysatormenge von Monolith-II-B liegt (0,07 mmol). Unter der Verwendung von Monolith-II-C werden deutlich geringere Ausbeuten als bei Monolith-II-A und -II-B erzielt. Die Ausbeuten verringern sich im Mittel um 50% (relativ), was anhand der reduzierten Katalysatormenge innerhalb des Monolithen (II-C) erklärt werden kann. Um zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss zu untersuchen, wurde Monolith-II-B bei 60 °C statt bei 22 °C betrieben. Dadurch lässt sich die Ausbeute für jede Flussrate erhöhen. Monolith-II-B erzielt bereits bei 0,5 mL min⁻¹ eine Ausbeute von ca. 70%. Die Ausbeuten nähern sich bei niedrigeren Flussraten den Ausbeuten von Monolith-II-A und -II-B an, da die Verweilzeit der Edukte auf der Oberfläche im Mittel nun so groß ist, dass die Reaktion bereits bei 22 °C ausreichend schnell voranschreitet. Im Vergleich zeigt sich, dass mit den funktionalisierten Monolithen-I höhere Ausbeuten bei identischen Reaktionsparametern (Temperatur, Flussrate, Konzentration der Edukte) erzielt werden als mit den funktionalisierten Monolithen-II. Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der geringeren Katalysatorbeladung der funktionalisierten Monolithe-II begründet. Zwar konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der Katalysatorbeladung nicht zwangsläufig eine höhere katalytische Aktivität des Katalysators bedingt, da ebenfalls die Oberflächenkonzentration des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Materials ausübt. Zwischen Monolith-I und Monolith-II ist die Differenz hinsichtlich der Katalysatorbeladung jedoch besonders ausgeprägt. Im Mittel ist die Katalysatorbeladung für Monolith-I bei identischen Funktionalisierungsbedingungen doppelt so groß wie für Monolith-II, was letztlich die erhöhte katalytische Leistung bewirkt.

Um die unterschiedlichen Katalysatormengen zu berücksichtigen, ist es erforderlich, die Ausbeuten auf eine bestimmte Größe, beispielsweise die Oberfläche oder die Masse des Katalysators, zu normieren.^[237,238] Die Katalyseergebnisse der funktionalisierten Monolithe wurden hingegen auf die Katalysatormenge normiert, die sich am besten mit der Wechselzahl (engl. *Turnover Frequency*, TOF) ausdrücken lässt.^[239] Diese ist definiert als die Stoffmenge des Reaktionsprodukts (hier, des Kondensationsprodukts) n_{Produkt} dividiert durch die Stoffmenge des Katalysators innerhalb des Reaktors (n_{Kat}) und die Reaktionsdauer (t_{Reaktion}). Analog lässt sich die TOF aus dem Produkt der Eduktkonzentration (c_{Produkt}) und der Flussrate F dividiert durch n_{Kat} berechnen (Gleichung 27):

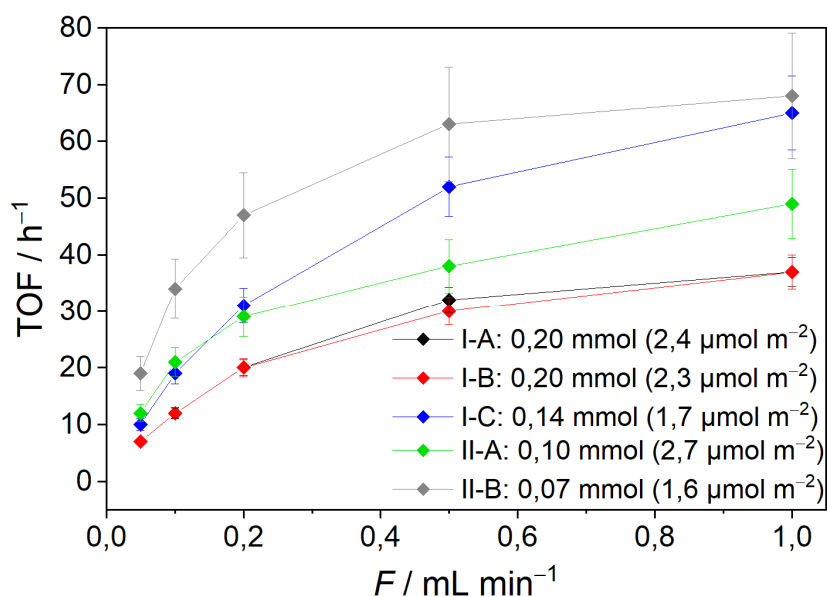


Abbildung 3.38: Flussratenabhängige TOFs einiger funktionalisierter Monolithe-I und -II.

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Kat}} t_{\text{Reaktion}}} = \frac{c_{\text{Produkt}} F}{n_{\text{Kat}}} \quad (27)$$

Die TOF erlaubt es somit, die unterschiedlichen Katalyseergebnisse besser miteinander zu vergleichen. Zusätzlich ist sie durch den Term t_{Reaktion} auf die Reaktionszeit normiert. In Abbildung 3.38 sind die TOFs einiger der funktionalisierten Monolithe-I und -II gegen die Flussrate aufgetragen. Hier sind zwei unterschiedliche Trends zu erkennen. Aufgrund der vergleichbaren Katalysatorbeladungen und Ausbeuten ähneln sich die TOFs für Monolith-I-A und -I-B. Demgegenüber stehen die bei jeder Flussraten größeren TOFs des Monolithen-I-C. Gleichbedeutend ist die Aussage, dass dieser pro Katalysatormotiv eine größere Anzahl Edukte zu dem Kondensationsprodukt umsetzt. Monolith-I-C ist, obwohl dieser eine geringere Katalysatorbeladung als Monolith-I-A und -I-B aufweist, effizienter, was aus der kooperativen Katalyse resultiert. Das Gleiche Verhalten ist für die beiden Monolithe-II-A und -II-B gültig. Auch hier führt die verringerte Oberflächenkonzentration zu höheren TOF-Werten, was einem erhöhten Umsatz pro Katalysatormotiv entspricht. Weiter ist es möglich, den Einfluss der Mesoporengröße auf die katalytische Leistung zu untersuchen. Um den Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenkonzentration des Katalysators zu berücksichtigen, bietet sich der Vergleich zwischen den Monolithen-I-A, -I-B und -II-A sowie -I-C und -II-B an. In beiden Fällen zeigen die funktionalisierten Monolithe-II (größere Mesoporen) höhere TOF-Werte als die funktionalisierten Monolithe-I (kleinere Mesoporen). Bei Monolith-I-C und -II-B ist diese Aussage jedoch nur für die kleineren Flussraten gültig ($< 0,5 \text{ mL min}^{-1}$), da aufgrund der geringen Katalysatormenge der Fehler der berechneten

TOF-Werte relativ groß ist. Es scheint, als begünstigen die größeren Mesoporen die Katalyse. Zuschreiben lässt sich dies der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten in die Mesoporen. Diese verringert sich mit abnehmendem Porendurchmesser, was den Transport der Reaktionslösung zu den Aminopropylgruppen und von diesen weg behindert.^[48,240]

Abgesehen von den hintereinandergeschalteten Monolithen generiert Monolith-I-C die höchsten Ausbeuten, weswegen dieser für das folgende *Produktscreening* verwendet wurde. Bisher hat sich die Diskussion der funktionalisierten Monolithe-I und -II auf die Reaktion von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat fokussiert, um grundlegende Reaktionsparameter der Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss zu optimieren. Für den weiteren Einsatz der aminofunktionalisierten Monolithe als heterogene Durchflussreaktoren ist jedoch die Synthese verschiedener Produkte notwendig. Hierbei besteht jedoch das Problem, dass sich die Löslichkeit der verschiedenen Edukte, und damit verbunden auch die Löslichkeit der Produkte, zum Teil stark unterscheiden. Bei der heterogenen Katalyse im Batchreaktor ist dies nur von untergeordneter Bedeutung. Im Gegenteil: Fällt das Produkt während der Reaktion aus, verschiebt sich das chemische Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von Le Chatelier auf die Produktseite, was die Produktbildung begünstigt. Dieser Umstand ist grundsätzlich auch für die heterogene Durchflusskatalyse gültig, birgt jedoch einen entscheidenden Nachteil. Fällt eine Komponente während der Reaktion aus, führt dies leicht zu einer Verstopfung der nur wenigen mm dicken Schläuche, wodurch die gesamte Durchflusskatalyse zum Erliegen kommt. Fällt die entsprechende Komponente innerhalb des Reaktors aus, kommt dies häufig einem Totalverlust des Reaktors gleich. Aus diesem Grund wurden sowohl die Eduktkonzentration als auch die Lösungsmittelzusammensetzung den verschiedenen Aldehyden angepasst (Tabelle 6). Alle Reaktionen wurden mit Reaktor-I-C und einer Flussrate von $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ bei 22 °C durchgeführt. Es zeigt sich, dass lediglich die Knoevenagel-Kondensation mit Benzaldehyd in reinem Ethanol durchgeführt werden kann. Bei allen anderen Derivaten des Benzaldehyds ist es nötig, die Zusammensetzung des Lösungsmittels auf Ethanol:Toluol 50:50 (Volumenprozent) zu ändern. Damit ist eine leichte Abnahme der Reaktivität verbunden, wie der Vergleich der ersten beiden Einträge in Tabelle 6 zeigt. Während die Reaktion in reinem Ethanol noch eine Ausbeute von 87% erzielt, verringert sich diese durch die Zugabe von Toluol auf 72%. Bereits für andere Lösungsmittel wurde dieser Effekt beschrieben und ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung des Imins zurückzuführen.^[155,241] Die relative Ausbeute erhöht sich jedoch durch die

Verringerung der Eduktkonzentration (Eintrag 3). Die Variation der Edukte zeigt, dass Monolith-I-C ebenfalls für die Katalyse anderer Aldehyde geeignet ist. So lassen sich für das Methyl- und das Methoxyderivat hohe Ausbeuten von über 90% erhalten, sofern die Konzentration der Lösung verringert wird. Der Einsatz als heterogener Durchflussreaktor erscheint dagegen für das chloresubstituierte Benzaldehyd schwierig. Hierbei lassen sich lediglich Ausbeuten von 28% (0,5 mol L⁻¹) und 44% (0,2 mol L⁻¹) erzielen. Dies ist jedoch keine intrinsische Schwäche des Reaktors, sondern lässt sich mit der verringerten Reaktivität des Chlorderivats erklären. Bereits bei der Synthese des Chlor-Kondensationsprodukts im Batchreaktor musste die Menge des Katalysators im Vergleich zu den anderen Aldehydderivaten verdoppelt werden, um das Produkt in einem angemessenen Zeitraum zu synthetisieren. Zusätzlich wurde ein sterisch anspruchsvoller Aldehyd verwendet (Eintrag 10). Bei diesem Phenylderivat musste die Eduktkonzentration weiter auf 0,1 mol L⁻¹ verringert werden, um einer Verstopfung des Reaktors durch das ausfallende Produkt vorzubeugen. Auch für dieses sterisch anspruchsvolle Molekül lassen sich hohe Ausbeuten von 80% erhalten.

Tabelle 6: Produktscreening der durch Monolith-I-C katalysierten Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss. Alle Reaktionen wurden bei 22 °C und einer Flussrate von 0,1 mL min⁻¹ durchgeführt.

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array} + \text{NC}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et} \xrightarrow[0,1 \text{ mL min}^{-1}]{\text{SiO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} $					
	R	c / mol L ⁻¹	Lösungsmittel	Ausbeute / %	TOF / h ⁻¹
1	C ₆ H ₅	0,5	EtOH	87 ± 2	19 ± 4
2	C ₆ H ₅	0,5	EtOH / PhMe	72 ± 2	15 ± 3
3	C ₆ H ₅	0,5	EtOH / PhMe	85 ± 2	7 ± 2
4	4-Me-C ₆ H ₅	0,5	EtOH / PhMe	75 ± 2	16 ± 3
5	4-Me-C ₆ H ₅	0,2	EtOH / PhMe	92 ± 2	8 ± 2
6	4-OMe-C ₆ H ₅	0,5	EtOH / PhMe	58 ± 2	12 ± 3
7	4-OMe-C ₆ H ₅	0,2	EtOH / PhMe	97 ± 2	8 ± 2
8	4-Cl-C ₆ H ₅	0,5	EtOH / PhMe	28 ± 2	6 ± 1
9	4-Cl-C ₆ H ₅	0,2	EtOH / PhMe	44 ± 2	4 ± 1
10	4-Ph-C ₆ H ₅	0,1	EtOH / PhMe	80 ± 2	3 ± 1

Neben der Möglichkeit, verschiedene Produkte mit einem einzigen Reaktor zu synthetisieren, ist die Langzeitstabilität des Katalysators eine entscheidende Eigenschaft eines Durchflussreaktors.^[242] Dabei ist es wünschenswert, den Reaktor möglichst lange ohne erkennbaren Aktivitätsverlust betreiben zu können. Um dies zu untersuchen, wurde erneut ein Monolith-I mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol bei 22 °C funktionalisiert, um einen „neuen“

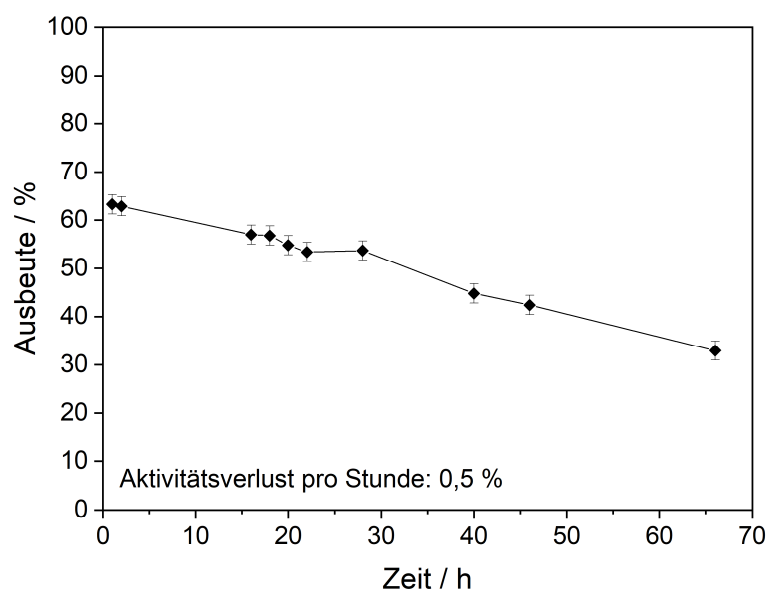


Abbildung 3.39: Langzeittest des Monolithen-I-C. Betrachtet wird die Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat bei 22 °C und einer Flussrate von 0,2 mL min⁻¹.

Reaktor-I-C nachzubilden. Eine Lösung aus Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat (0,5 mol L⁻¹) wurde bei einer Flussrate von 0,2 mL min⁻¹ bei 22 °C durch diesen Monolithen gepumpt. Nach unterschiedlichen Zeitabständen wurden Aliquote entnommen, um den zeitlichen Verlauf der Ausbeute zu bestimmen. Die bisher in der Literatur genannten Beispiele widmen der Langzeitstabilität eine untergeordnete Rolle. Dabei werden lediglich Zeiträume von ungefähr 24 Stunden betrachtet.^[60] Um die Anwendbarkeit der funktionalisierten Monolithe weiter zu untersuchen, wurde die Zeitspanne des Langzeittests auf 66 Stunden erhöht. Erst dadurch ist es möglich, die Langzeitstabilität des funktionalisierten Monolithen sinnvoll zu diskutieren. Hierbei zeigt sich, dass der Monolith alle 20 Stunden ca. 10% seiner Leistung verliert (Abbildung 3.39). So können nach 66 Stunden noch 33% von vormals 63% Ausbeute erhalten werden, wobei der Aktivitätsverlust annähernd linear erfolgt. Zahlreiche Studien legen nahe, dass die Deaktivierung des Katalysators durch eine kovalente Anbindung des Ethylcyanoacetats verursacht wird (Abbildung 3.40).^[155,241,243] Durch den nukleophile Angriff des primären Amins entsteht eine stabile Amidbindung, die gleichzeitig den Katalysator deaktiviert (Katalysatorvergiftung).

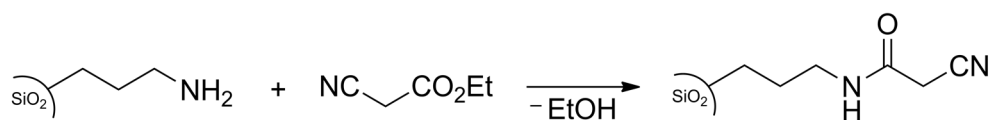


Abbildung 3.40: Von Wirz *et al.* postulierte Deaktivierung des immobilisierten Katalysators durch die irreversible Ausbildung einer Amidbindung mit Ethylcyanoacetat.^[241]

Die postkatalytische Untersuchung des Materials mittels DRIFT zeigt im IR-Spektrum eine neue Bande (2216 cm^{-1}), die der Cyanogruppe zugeordnet werden kann (Abbildung 3.41). Gleichzeitig verschwinden die Banden des primären Amins (3370 cm^{-1} und 3300 cm^{-1}). Dass die Banden des Amins komplett verschwinden, ist hingegen unwahrscheinlich, da das Material die Reaktion auch nach 66 Stunden noch katalysiert. Vielmehr ist deren Intensität zu gering, um sich von der breiten Schwingungsbande des adsorbierten Wasser abzusetzen. Bei 2983 cm^{-1} kann eine zusätzliche Bande detektiert werden, die höchstwahrscheinlich aus der Streckschwingung der CH_2 -Einheit des kovalent gebundenen Ethylcyanoacetats resultiert. Für die Regenerierung des aminofunktionalisierten Monolithen wurden 1M und 2,5M Salzsäurelösungen (in Ethanol) mit $0,1\text{ mL min}^{-1}$ bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ durch diesen gepumpt, um das Amid säurekatalysiert zu spalten. Die Analyse mittels DRIFT zeigte jedoch, dass das Amid unter den sauren Bedingungen nicht gespalten werden konnte. Weitere Ansätze zur Regenerierung des Amins, z. B. die Reduktion des Amids mit Metallen und metallorganischen Verbindungen oder die Erhöhung der HCl-Konzentration, wurden

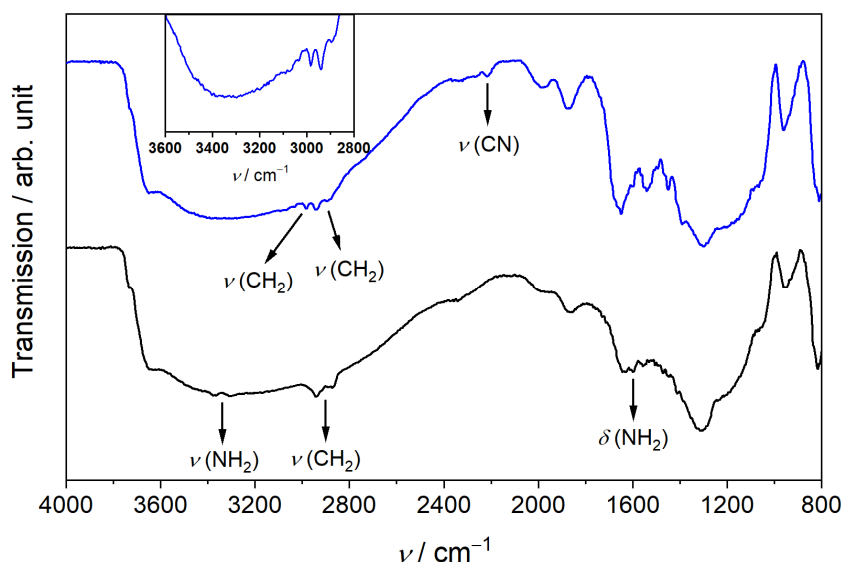


Abbildung 3.41: DRIFT-Spektrum eines aminofunktionalisierten Monolithen (0,5 Äq. in Ethanol, $50\text{ }^\circ\text{C}$, Monolith-I) vor dem Langzeittest (schwarz) und postkatalytisch (blau). Zu erkennen ist der signifikante Verlust der NH -Streckschwingungen des primären Amins, wohingegen die CH -Streckschwingungen der Propylkette erhalten bleiben.

hingegen nicht durchgeführt, da hierbei die Gefahr bestand, dass die zumeist reaktiven Chemikalien das Pumpensystem der HPLC-Apparatur beschädigen könnten.^[244,245]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in den beiden vorherigen Kapiteln dargestellten Funktionalisierungsgradienten keinen Einfluss auf den Umsatz der Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss haben. Vielmehr ist die Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppe entscheidend, wobei mit Monolith-I aufgrund der größeren Katalysatormenge insgesamt höhere Ausbeuten erzielt werden können als mit Monolith-II. Das *Produktscreening* demonstriert den vielversprechenden Einsatz der Monolithe auch für andere Aldehyde. Dennoch ist für die Etablierung der Reaktoren im Rahmen der Durchflusskatalyse die Regenerierung des Katalysators essenziell, um diese kontinuierlich betreiben zu können.

3.5 Charakterisierung und Funktionalisierung der LiChrospher®-Partikel

3.5.1 Charakterisierung der unfunktionalisierten LiChrospher®-Partikel

Als zweites Trägermaterial wurden neben den SiO₂-Monolithen kommerziell erhältliche SiO₂-Partikel (LiChrospher®) der Firma Merck verwendet. Diese werden aufgrund ihrer hohen Mesoporosität und einheitlichen Partikelform und -größe in der HPLC in Form gepackter Säulen verwendet und sollten daher ein gutes Vergleichssystem zu den Monolithen bilden.^[68,246] Aufgrund des Patentschutzes sind keine Einzelheiten bezüglich der Synthese der Partikel bekannt. Aus REM-Aufnahmen wird jedoch ersichtlich, dass die Partikel aus mehreren kleineren Partikel zusammengesetzt sind (Abbildung 3.42). Aus den Querschnittsaufnahmen ist zusätzlich die vollporöse Struktur der Partikel zu erkennen. Es wurden drei unterschiedliche Partikelchargen mit Physisorptionsexperimenten analysiert und mit APTMS funktionalisiert, wobei sich die Chargen hinsichtlich ihrer Mesoporosität unterscheiden. Im Folgenden werden die Herstellerbezeichnungen der Materialien

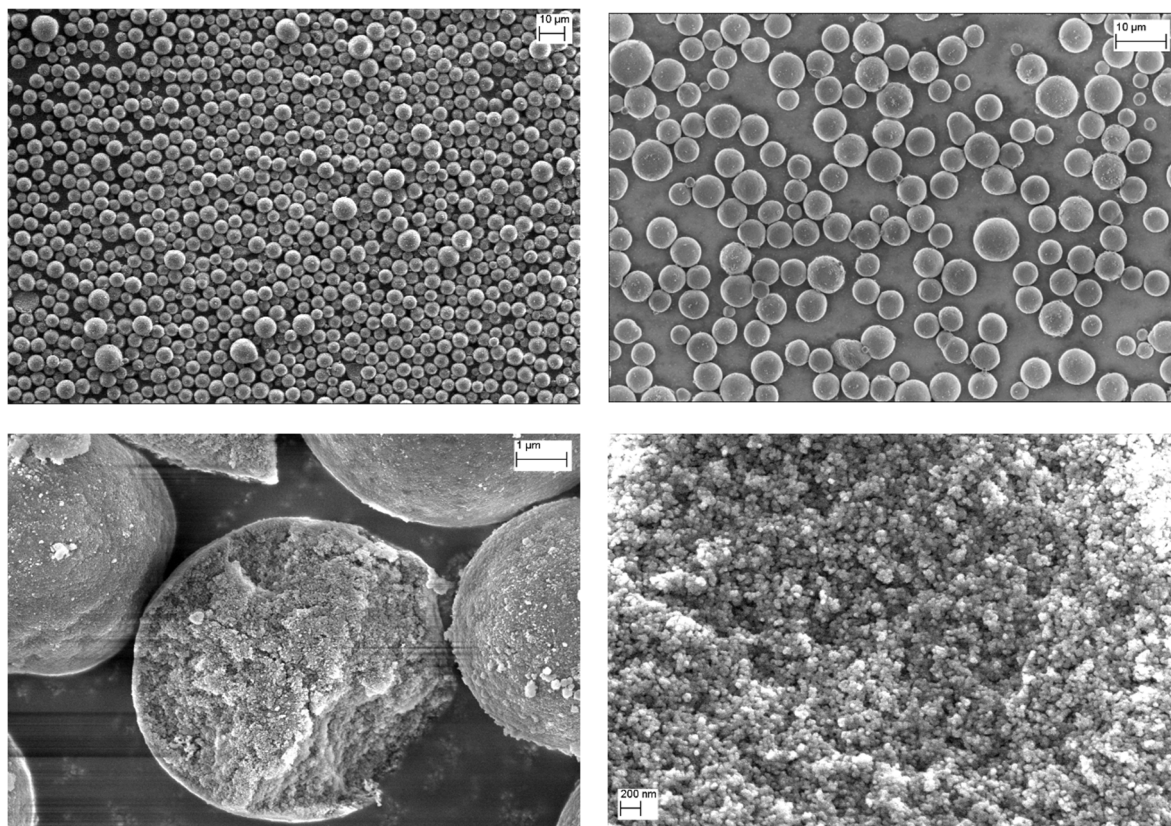


Abbildung 3.42: REM-Aufnahmen der LiChrospher®-Partikel. Neben der einheitlichen Partikelform und -größe ist zusätzlich die vollporöse Innenstruktur eines zerstörten Partikels zu erkennen.

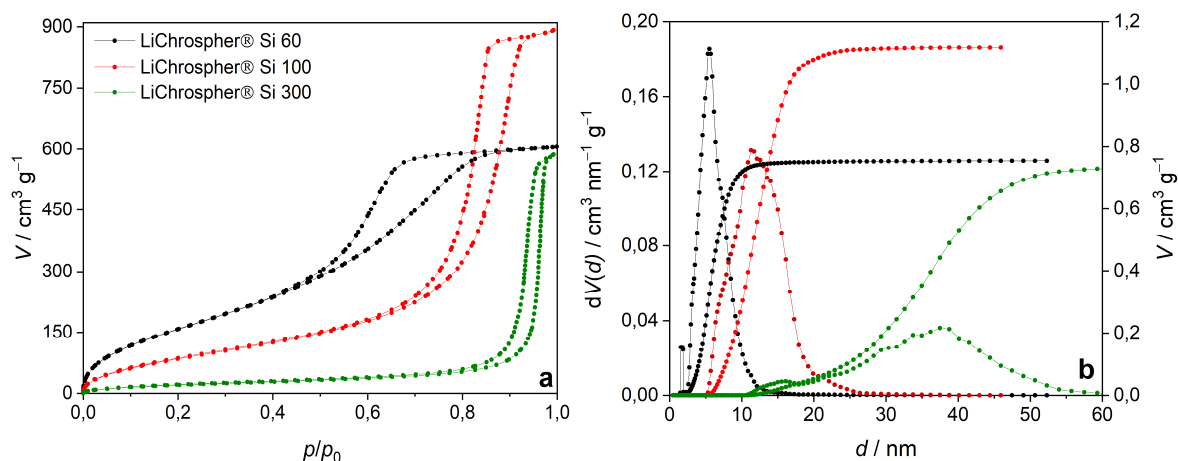


Abbildung 3.43: a) Argonisothermen der drei LiChrospher®-Chargen und die daraus ermittelten kumulativen und differenziellen Porenvolumina (b, NLDFT, Adsorptionsast, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

verwendet. Diese beziehen sich in etwa auf die durchschnittliche Mesoporengröße (in Ångström) und lauten LiChrospher® Si 60, Si 100 und Si 300. Alle drei Chargen weisen identische Partikelgrößen (5–7 μm) auf, woraus ein vergleichbarer Massentransport im partikulären Zwischenraum resultiert, der für die späteren katalytischen Reaktionen im Durchfluss erforderlich sein wird. Abbildung 3.43 zeigt die Argonisothermen der drei Chargen mitsamt den entsprechenden Porengrößenverteilungen. Die Argonisothermen aller drei Chargen können Typ IV(a) gemäß der IUPAC-Klassifikation zugeordnet werden, der charakteristisch für mesoporöse Systeme ist.^[179] Eine eindeutige Klassifikation der Hysteresekurven ist hingegen schwierig. Der Adsorptionsast der LiChrospher® Si 60-Partikel ähnelt dem einer H2(a) Hysteresekurve, was auf eine uneinheitliche Verteilung der Mesoporengröße schließen lässt. Infolge der bereits relativ früh beginnenden Hysterese ($p/p_0 \approx 0,5$) muss das Material kleinere Mesoporen besitzen, was anhand der differenziellen und kumulativen Porenvolumina bestätigt wird. Aus dieser Auftragung ergibt sich eine Mesoporengrößenverteilung im Bereich 3–14 nm mit einer durchschnittlichen Mesoporengröße von 6,3 nm. Der Desorptionsast lässt sich hingegen dem Typ H2(b) zuordnen, was auf einen Kavitations- oder *Pore-Blocking*-Effekt hinweist. Aufgrund der relativ kleinen Mesoporengröße besitzen die LiChrospher® Si 60-Partikel eine spezifische Oberfläche von $578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Argon), welche vergleichbar mit derjenigen von Monolith-I ist ($659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Die Hysteresekurve der LiChrospher® Si 100-Partikel ähnelt dem Typ H1, besitzt jedoch eine etwas geringere Steigung der Sorptionsäste innerhalb der Hysteresekurve. Im Vergleich zu den LiChrospher® Si 60-Partikeln vergrößert sich die durchschnittliche Mesoporengröße

auf 12,6 nm. Zusätzlich besitzt diese Charge eine breitere Porengrößenverteilung. Aus der Argonisothermen berechnet sich die spezifische Oberfläche der LiChrospher® Si 100-Partikel zu $318 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, welche wiederum mit der spezifischen Oberfläche von Monolith-II vergleichbar ist ($299 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Die Hysteresekurve der LiChrospher® Si 300-Partikel ähnelt ebenfalls dem Typ H1. Aufgrund der erst bei hohen Relativdrücken beginnenden Hysterese ($p/p_0 \geq 0,85$) besitzen die Partikel jedoch keine schmale Porengrößenverteilung. Im Vergleich zu den LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikeln weisen die LiChrospher® Si 300-Partikel die größte mittlere Mesoporengröße ($d_{\text{pore}} = 37,3 \text{ nm}$) und die breiteste Mesoporengrößenverteilung auf. Daraus resultiert eine im Vergleich zu den anderen beiden Chargen geringe spezifische Oberfläche von $72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Argon). Die Mesoporenvolumina sind hingegen für die LiChrospher® Si 60- ($0,75 \text{ mL g}^{-1}$) und Si 300-Partikel ($0,78 \text{ mL g}^{-1}$) nahezu identisch, wohingegen die LiChrospher® Si 100-Partikel ein größeres Mesoporenvolumen besitzen ($1,12 \text{ mL g}^{-1}$).

Um die Mesoporen der Partikel genauer analysieren zu können, bietet es sich (wie bei den Monolithen) an, jede der drei Chargen mit einem weiteren Adsorptiv (Stickstoff) zu untersuchen. Für die LiChrospher® Si 60-Partikel zeigt dieser Vergleich (Abbildung 3.44) übereinstimmende Porengrößenverteilungen der Stickstoff- und Argonmessung für den Adsorptions- und Desorptionsast (Abbildung 3.44b), weshalb das Desorptionsverhalten nicht durch einen Kavitationseffekt beeinflusst sein kann. Vergleicht man hingegen die Porengrößenverteilungen der Adsorptions- und Desorptionsisothermen, lässt sich unabhängig von dem jeweiligen Adsorptiv auf das Vorhandensein eines *Pore-Blocking*-Effektes schließen. Anhand der Adsorptionsisothermen sind noch Porengrößen bis ca. 14 nm sowohl für Stickstoff als auch für Argon erkennbar. Im Vergleich dazu zeigen die Porengrößenverteilungen des Desorptionsastes erst ab ca. 9 nm einen signifikanten Anstieg des Porenvolumens. Dieser Aspekt wird durch die kumulativen Porenvolumina verdeutlicht. Hier ist eine signifikante Abweichung zwischen den Porenvolumina der Adsorptions- und Desorptionsästen ersichtlich (Abbildung 3.44c und d). Aus dieser Differenz errechnet sich das blockierte Porenvolumen zu $V = 0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, sowohl für die Stickstoff- als auch für die Argonisotherme. Im Bereich kleinerer Mesoporen ($< 3 \text{ nm}$) erscheint für die Argonmessung ein lokales Maximum. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine real existierende

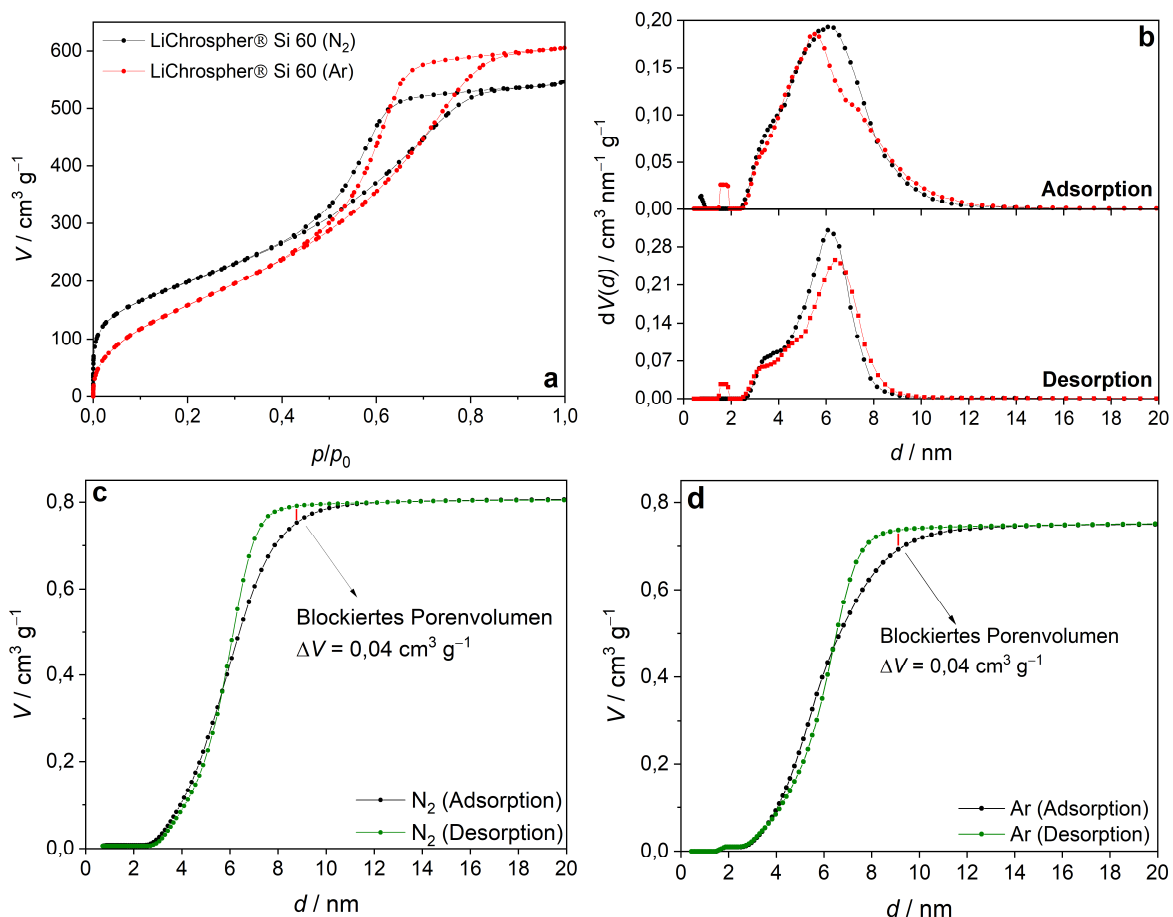


Abbildung 3.44: a) Stickstoff- und Argonisothermen der LiChrospher® Si 60-Partikel. b) Vergleich der aus den Stickstoff- und Argonisothermen berechneten differentiellen Porenvolumina. Die Porengrößenverteilungen der oberen Hälfte wurden anhand des Adsorptionsastes, die der unteren Hälfte anhand des Desorptionsastes ermittelt (NLDFT, zylindr. Porenmodell, MPA = 5). c) Kumulative Porenvolumina des Adsorptions- und Desorptionsastes (Stickstoff). d) Kumulative Porenvolumina des Adsorptions- und Desorptionsastes (Argon).

Porengröße. Vielmehr ist dieses Maximum dem unzureichenden Fit des NLDFT-Kernels in diesem Bereich geschuldet (Abbildung 3.45). Für die Stickstoffisotherme stimmen die

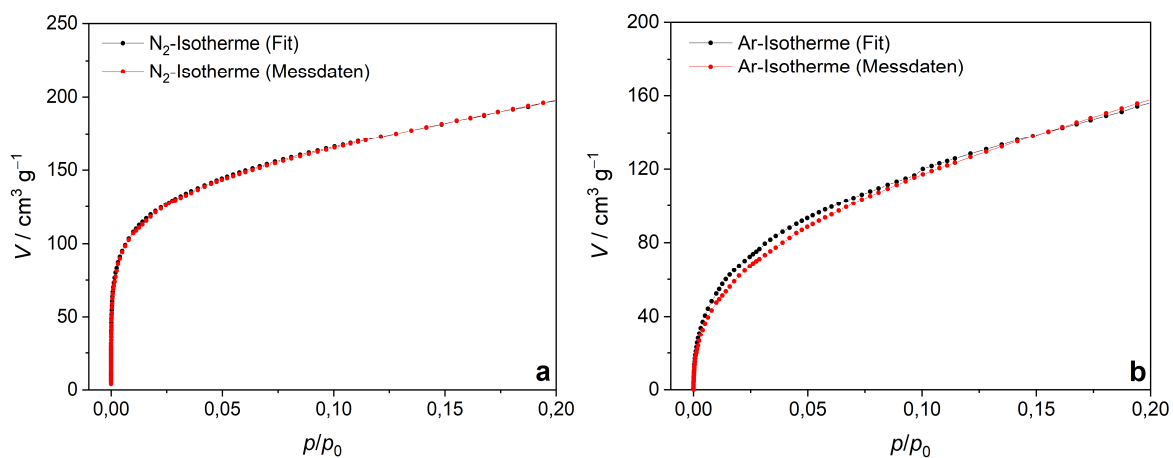


Abbildung 3.45: Vergleich der Messwerte (rot) und der berechneten Datenpunkte des NLDFT-Kernels (schwarz) der Stickstoff- (a) und Argonmessung (b).

berechneten Messpunkte des *Fits* gut mit den Messwerten überein (Abbildung 3.45a). Für die Argonmessung weichen die Messdaten und die dazugehörigen Daten des *Fits* jedoch voneinander ab (Abbildung 3.45b). Die angefitzten Messpunkte liegen durchweg über den gemessenen Volumina. Zusätzlich weist der *Fit* einen kleinen „Sprung“ bei $p/p_0 \approx 0,1$ auf, woraus das Maximum in der Porengrößenverteilung resultiert.

In Abbildung 3.46 ist ein analoger Vergleich für die LiChrospher® Si 100-Partikel aufgeführt. Auch hier stimmen die Porengrößenverteilungen beider Adsorptive für den Adsorptions- und Desorptionsast überein (Abbildung 3.46b). Dennoch weisen die Partikel einen schwach ausgeprägten *Pore-Blocking*-Effekt auf. Dieser betrifft die größeren Mesoporen, wie die differenziellen Porenvolumina zeigen. Anhand der kumulativen Auftragung berechnet sich das blockierte Porenvolumen zu $V = 0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Verglichen mit den LiChrospher® Si 60- Partikeln sind die NLDFT-Fits der LiChrospher® Si 100-

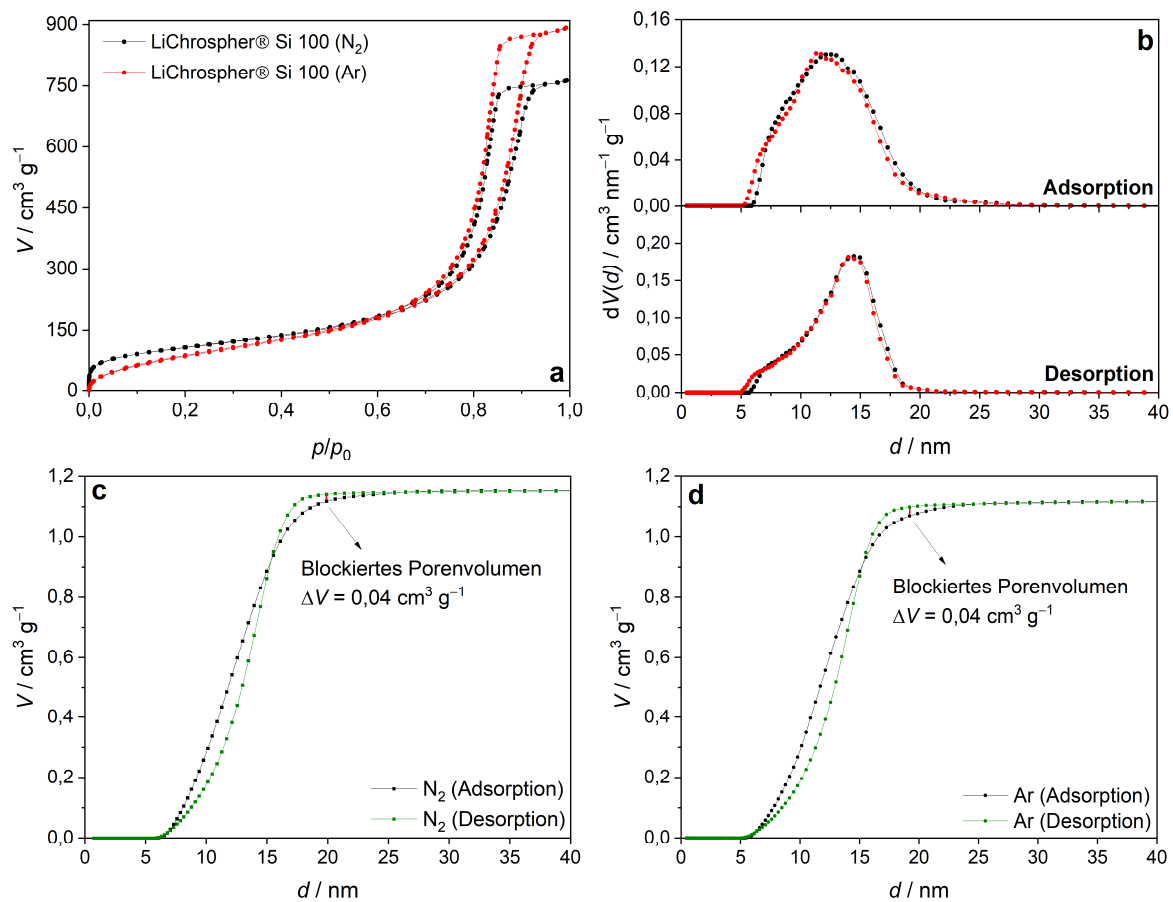


Abbildung 3.46: a) Stickstoff- und Argonisothermen der LiChrospher® Si 100-Partikel. b) Vergleich der aus den Stickstoff- und Argonisothermen berechneten differenziellen Porenvolumina. Die Porengrößenverteilungen der oberen Hälfte wurden anhand des Adsorptionsastes, die der unteren Hälfte anhand des Desorptionsastes ermittelt (NLDFT, zylindrisches Porenmodell, MPA = 5). c) Kumulative Porenvolumina des Ad- und Desorptionsastes (Stickstoff). d) Kumulative Porenvolumina des Ad- und Desorptionsastes (Argon).

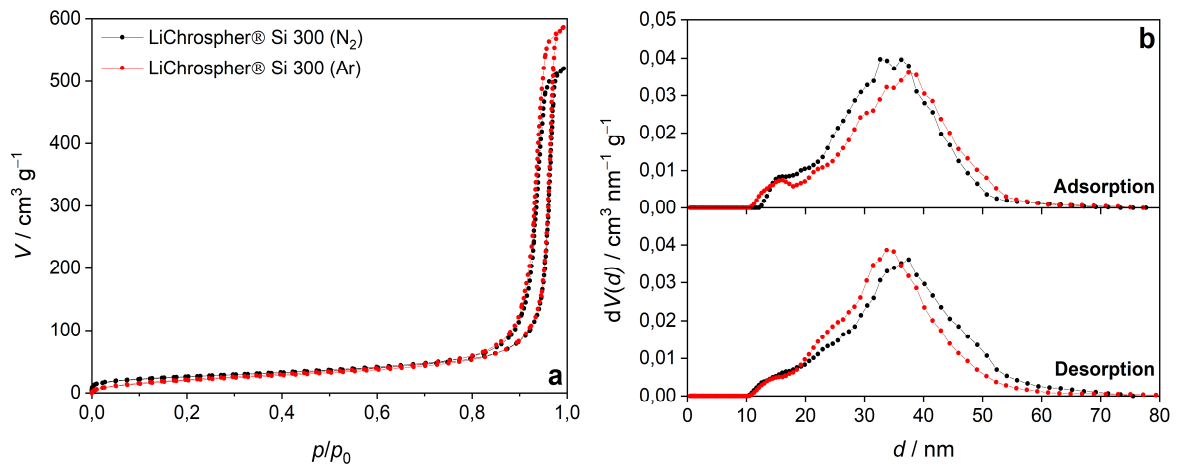


Abbildung 3.47: a) Stickstoff- und Argonisothermen der LiChrospher® Si 300-Partikel. b) Vergleich der aus den Stickstoff- und Argonisothermen berechneten differentiellen Porenvolumina. Die Porengrößenverteilungen der oberen Hälfte wurden anhand des Adsorptionsastes, die der unteren Hälfte anhand des Desorptionsastes ermittelt (NLDFT, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Partikel im Bereich der kleineren Mesoporen ($< 6 \text{ nm}$) deutlich schlechter, was den starken Abfall der Porenvolumina erklärt. Abschließend wurde die Argonmessung der LiChrospher® Si 300-Partikel um eine Stickstoffmessung ergänzt (Abbildung 3.47). Die Porengrößenverteilungen beider Messungen stimmen hierbei überein. Dennoch zeigen die differentiellen Porenvolumina der Desorptionsisothermen eine gewisse Verschiebung zueinander. Diese liegt jedoch nicht in einem kavitationsbasierten Desorptionsmechanismus begründet, da die Mesoporen hierfür zu groß sind.^[247] Vielmehr ist diese Verschiebung dem Verlauf der Desorptionsisothermen bei hohen Relativdrücken geschuldet. Bereits kleinste Änderungen des Relativdrucks bewirken eine große Änderung des adsorbierten Volumens bzw. der adsorbierten Stoffmenge, weswegen sich die Genauigkeit der Messdaten bereits im Fehlerbereich des Messgerätes befindet. Im Gegensatz zu den LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikeln können deshalb für die LiChrospher® Si 300-Partikel keine Aussagen hinsichtlich eines *Pore-Blocking*-Effektes anhand der kumulativen Porenvolumina getroffen werden. Um dennoch eine qualitative Beschreibung des Mesoporensystems dieser Partikel zu ermöglichen, bietet sich die Messung mehrerer HSK an, die Gegenstand des nächsten Kapitels sind.

Abschließend sind in Tabelle 7 verschiedene Porositätsparameter der drei LiChrospher®-Chargen aufgelistet. Hier zeigt sich erneut der vorteilhafte Nutzen von Argon als Adsorptiv, mit dem im Vergleich zu Stickstoff realistischere Werte für die spezifischen Oberflächen erhalten werden. Die Stickstoffmessungen überschätzen die spezifischen Oberfläche um ca. 20%.

Tabelle 7: Porositätsparameter der LiChrospher® Si 60-, Si 100- und Si 300-Partikel. Die Porenvolumina und -durchmesser wurden aus den jeweiligen Argonisothermen berechnet.

	LiChrospher® Si 60	LiChrospher® Si 100	LiChrospher® Si 300
$S_{\text{BET}}(\text{N}_2) / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	721 ± 12	383 ± 7	93 ± 2
$S_{\text{BET}}(\text{Ar}) / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	578 ± 12	318 ± 6	72 ± 2
$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (NLDFT, Ads, Cyl)	$0,75 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$
$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (NLDFT, Des, Cyl)	$0,75 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,02$
$d_{\text{Pore}} / \text{nm}$ (NLDFT, Ads, Cyl)	6,3	12,6	37,3
$d_{\text{Pore}} / \text{nm}$ (NLDFT, Des, Cyl)	6,0	13,1	34,1

3.5.2 Hysteres-Scanning-Kurven der LiChrospher®-Partikel

Für alle drei LiChrospher®-Chargen wurden HSK mit Argon bei 87 K gemessen, um die Mesoporenkonnektivität der Materialien zu untersuchen. Die HSK der LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikel treffen erst bei niedrigeren p/p_0 -Werten auf die einhüllende Desorptionskurve (Abbildung 3.48). Dies deutet darauf hin, dass die Entleerung der größeren Mesoporen von den Füllungszuständen der sie umgebenden Poren abhängt. Dieser Mechanismus ist dem Effekt des *Pore-Blockings* für die LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikel zuzuschreiben. Da die HSK bereits vor dem unteren Ende der Hysteresekurve auf die einhüllende Desorptionsisotherme treffen, existieren dennoch Mesoporen, in denen die Desorption unabhängig voneinander erfolgt. Zusätzlich weicht die Form bzw. die Steigung jeder Kurve etwas von der Form der einhüllenden Desorptionsisotherme ab. Dies lässt

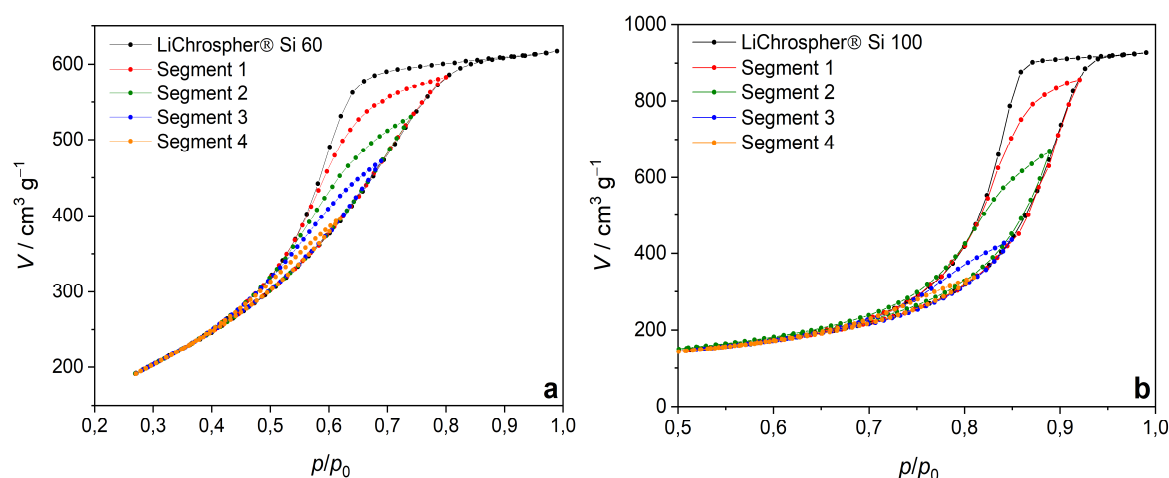


Abbildung 3.48: Argon-HSK (87 K) der LiChrospher® Si 60-Partikel (a) und Si 100-Partikel (b).

vermuten, dass die größeren Mesoporen uneinheitlich über kleinere Mesoporen verknüpft sind. Da die HSK beider Chargen jedoch oberhalb des niedrigsten Hysteresepekts auf die einhüllende Desorptionsisotherme treffen, existieren dennoch unabhängig voneinander entleerende Mesoporen. Die HSK der LiChrospher® Si 300-Partikel ähneln indes der einhüllenden Desorptionsisotherme (Abbildung 3.49). Diese treffen ebenfalls bei niedrigeren Relativdrücken auf die Einhüllende, jedoch ist das eher der Form der einhüllenden Desorptionsisothermen geschuldet, da die Entleerung der größeren Poren bereits bei hohen Relativdrücken ($p/p_0 \approx 0,95$) erfolgt. Die HSK deuten vielmehr auf zum Großteil unabhängig voneinander entleerende Mesoporen hin.

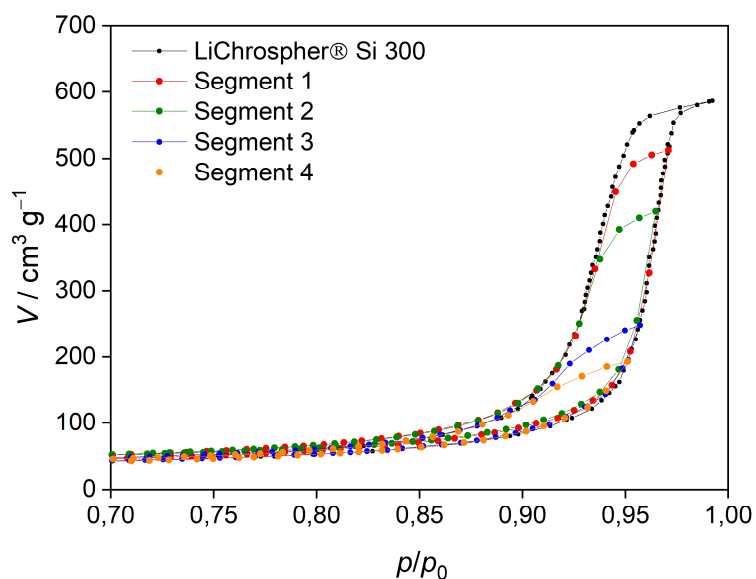


Abbildung 3.49: Argon-HSK (87 K) der LiChrospher® Si 300-Partikel

3.5.3 Funktionalisierung der LiChrospher®-Partikel mit APTMS

Im Gegensatz zu den SiO₂-Monolithen wurden die LiChrospher®-Partikel im Rundkolben mit APTMS funktionalisiert (Abbildung 3.50). Um einen Großteil des adsorbierten Wassers zu entfernen und so eine vorzeitige Hydrolyse des Katalysatorpräkursors zu vermeiden, wurden die Partikel vor jeder Reaktion bei 150 °C unter vermindertem Druck ausgeheizt.

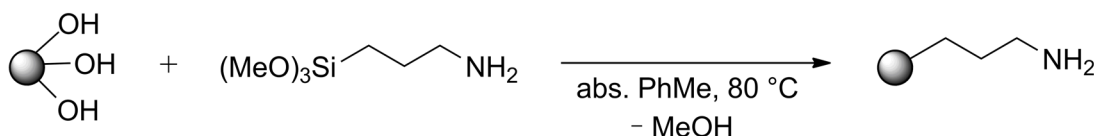


Abbildung 3.50: Funktionalisierung der LiChrospher®-Partikel mit APTMS.

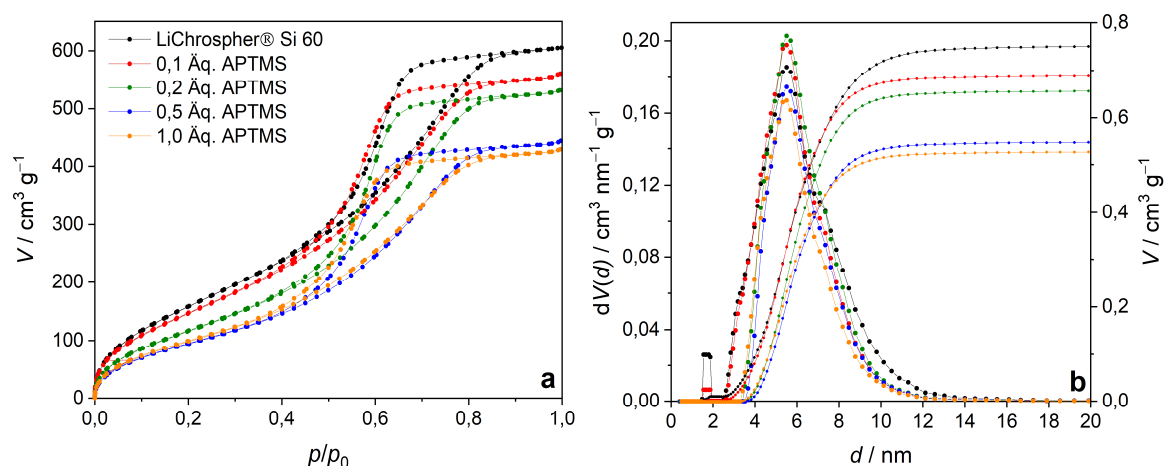


Abbildung 3.51: a) Argonisothermen und Porenvolumina (b) der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel. Die Porenvolumina wurden mit dem passenden NLDFT-Kernel (Argon/SiO₂, 87 K) anhand des Adsorptionsastes bestimmt (zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Anschließend wurde wasserfreies Toluol hinzugegeben und die Partikel darin suspendiert. Dabei ist die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührstäbchens entscheidend. Eine zu hohe Rührgeschwindigkeit zerstört die Morphologie der LiChrospher®-Partikel, was deren Einsatz innerhalb einer gepackten Säule aufgrund der resultierenden hohen Rückdrücke erschwert. Andererseits muss die Rührgeschwindigkeit hoch genug gewählt werden, um die Partikel homogen zu suspendieren.

Die Immobilisierung von APTMS erfolgte bei 80 °C in Toluol innerhalb von 18 Stunden. Anschließend wurden die Partikel mehrfach mit Dichlormethan, Methanol und Wasser gewaschen, um nicht gebundenes APTMS zu entfernen sowie die Hydrolyse bereits immobilisierter Aminopropylgruppen zu vervollständigen. Analog zu den Funktionalisierungsexperimenten der Monolithe konnte durch eine Variation der APTMS-Äquivalentmenge die Katalysatorbeladung und damit verbunden die Oberflächenkonzentration des Aminopropylkatalysators gesteuert werden. Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Mesoporosität wird anhand der Argonphysisorptionsisothermen deutlich. Für die funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel verringern sich die adsorbierten Volumina sukzessive mit steigender Katalysatorbeladung (Abbildung 3.51). Die Porengrößenverteilungen folgen einem etwas differenzierteren Muster. Bei der Verwendung von 0,1 Äq. APTMS können lediglich 0,34 mmol g⁻¹ (0,6 µmol m⁻²) des Katalysators immobilisiert werden, weshalb die entsprechende Porengrößenverteilung derjenigen des unfunktionalisierten Materials ähnelt. So ist im Bereich der größeren Mesoporen (> 8 nm) eine Abnahme der Porenvolumina zu erkennen. Da diese Poren im Zuge der Funktionalisierung verkleinert werden, erhöht sich das

Porenvolumen der Mesoporen im Bereich von ca. 6 nm. Die Porenvolumina der kleineren Mesoporen verändern sich hingegen nicht. Als Erklärung sei angeführt, dass aufgrund der geringen APTMS-Konzentration die Immobilisierung bevorzugt in den etwas größeren Mesoporen erfolgt. Durch die schrittweise Erhöhung der APTMS-Äquivalentmenge erhöht sich auch die Katalysatorbeladung. So können mit 0,2 Äq. APTMS $0,76 \text{ mmol g}^{-1}$ ($1,3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$) und mit 0,5 Äq. APTMS $1,59 \text{ mmol g}^{-1}$ ($2,8 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$) des Katalysators immobilisiert werden. Dies spiegelt sich in den Isothermen und den Porengrößenverteilungen wider. Durch die erhöhte Katalysatorbeladung verringern sich die Porenvolumina entsprechend. Nun weichen die Porengrößenverteilungen der funktionalisierten Partikel auch im kleineren Mesoporenbereich stark von derjenigen des unfunktionalisierten Materials ab. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass gerade in diesem Bereich der *Fit* des NLDFT-Kernels von den Messdaten abweicht, weshalb die Porengrößenverteilung lediglich einen Hinweis hinsichtlich der Funktionalisierung der kleineren Poren geben. Um diesen Nachteil der NLDFT-Methode auszugleichen, ist die Berechnung der Porengrößenverteilung mit Hilfe des BJH-Ansatzes hilfreich. Obwohl diese Methode die Porengrößen kleinerer Mesoporen häufig unzureichend wiedergibt, ist für die funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel eine qualitative Diskussion möglich.^[180] Dabei zeigen die entsprechenden Porengrößenverteilung (Anhang: Abbildung 7.9) eine Verschiebung der Porengrößen zu kleineren Werten im Zuge der Funktionalisierung. Durch eine Verdopplung der APTMS-Äquivalentmenge auf 1,0 Äq. erhöht sich die Katalysatorbeladung nur noch geringfügig ($1,67 \text{ mmol g}^{-1}$, $2,9 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Diese Beobachtung wird durch die Physisorptionsdaten gestützt, da die Isothermen und die Porengrößenverteilungen nahezu deckungsgleich mit denjenigen des mit 0,5 Äq. APTMS funktionalisierten Materials sind. Bereits bei der Verwendung von 0,5 Äq. APTMS scheint es zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche zu kommen, sodass unter den wasserfreien Bedingungen keine weiteren Aminopropylgruppen immobilisiert werden können. Zusätzlich verringern sich mit zunehmender Katalysatorbeladung die spezifischen Oberflächen. Tabelle 8 fasst abschließend zahlreiche Parameter der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel zusammen.

Tabelle 8: Katalysatorbeladung und -oberflächenkonzentration, spezifische Oberfläche und Porenvolumen der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel. Die Mesoporenvolumina wurden anhand des Adsorptionsastes berechnet (NLDFT, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Probe	Äq. APTMS	$X_{\text{Kat}} / \text{mmol g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} / \mu\text{mol m}^{-2}$
Si 60	-	-	578 ± 12	$0,75 \pm 0,02$	-
L60-1	0,1 Äq.	$0,34 \pm 0,04$	531 ± 14	$0,69 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,1$
L60-2	0,2 Äq.	$0,76 \pm 0,04$	429 ± 8	$0,66 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$
L60-3	0,5 Äq.	$1,59 \pm 0,04$	346 ± 11	$0,55 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,1$
L60-4	1,0 Äq.	$1,67 \pm 0,04$	360 ± 11	$0,53 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,1$

In analoger Weise wurden die LiChrospher® Si 100-Partikel mit unterschiedlichen Mengen APTMS in Toluol funktionalisiert (Abbildung 3.52). Auch hier führt eine Erhöhung der APTMS-Äquivalentmenge zu einer Verschiebung der Isothermen der funktionalisierten Partikel hin zu kleineren adsorbierten Volumina und zu kleineren mittleren Porengößen. In demselben Maße verringern sich die spezifischen Oberflächen und die Porenvolumina. Unter der Verwendung von 0,1 Äq. APTMS ergibt sich eine Katalysatorbeladung von $0,28 \text{ mmol g}^{-1}$ ($0,9 \mu\text{mol m}^{-2}$, Tabelle 9). Die Katalysatorbeladung kann durch eine sukzessive Erhöhung der APTMS-Äquivalentmenge auf bis zu $1,31 \text{ mmol g}^{-1}$ ($4,1 \mu\text{mol m}^{-2}$) gesteigert werden. Hierbei zeigt sich erneut, dass eine Verdopplung der APTMS-Äquivalentmenge von 0,5 auf 1,0 Äq. die resultierende Katalysatorbeladung nur geringfügig beeinflusst.

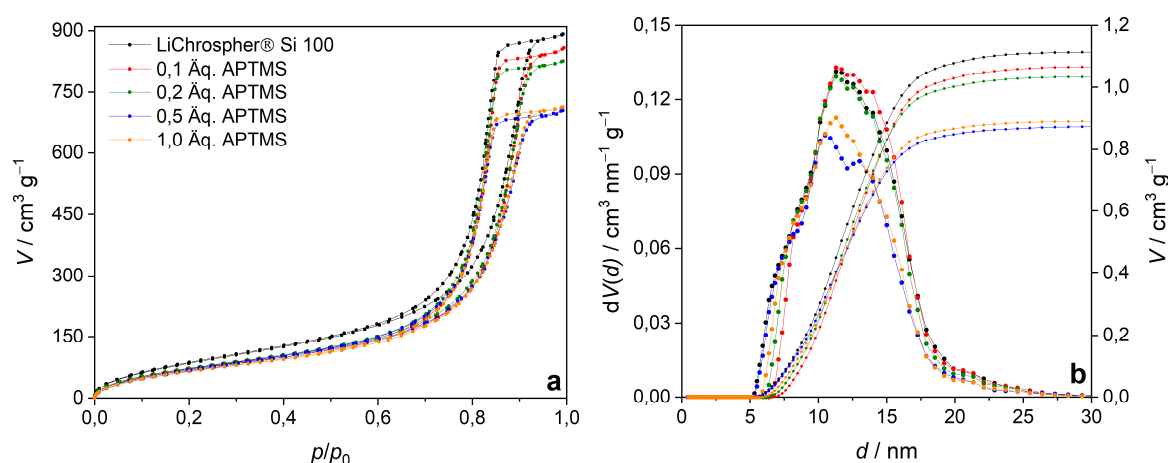


Abbildung 3.52: a) Argonisothermen und Porenvolumina (b) der funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel. Die Porenvolumina wurden mit dem passenden NLDFT-Kernel (Argon/SiO₂, 87 K) anhand des Adsorptionsastes bestimmt (zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Tabelle 9: Katalysatorbeladung und -oberflächenkonzentration, spezifische Oberfläche und Porenvolumen der funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel. Die Mesoporenvolumina wurden anhand des Adsorptionsastes berechnet (NLDFT, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Probe	Äq. APTMS	$X_{\text{Kat}} / \text{mmol g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} / \mu\text{mol m}^{-2}$
Si 100	-	-	318 ± 6	$1,12 \pm 0,02$	-
L100-1	0,1 Äq.	$0,28 \pm 0,04$	256 ± 10	$1,07 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,1$
L100-2	0,2 Äq.	$0,56 \pm 0,04$	249 ± 8	$0,98 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,1$
L100-3	0,5 Äq.	$1,23 \pm 0,04$	256 ± 9	$0,88 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,1$
L100-4	1,0 Äq.	$1,31 \pm 0,04$	242 ± 6	$0,89 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,1$

Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Mesoporosität fällt bei den LiChrospher® Si 300-Partikeln gering aus, da diese die größten Mesoporen aufweisen (Abbildung 3.53). Lediglich im Größenbereich von ca. 30 nm verringern sich die Porenvolumina im Zuge der Funktionalisierung mit APTMS. Davon abgesehen sind die Porengrößenverteilungen der funktionalisierten Partikel nahezu identisch mit der Porengrößenverteilung des unfunktionalisierten Materials. Porenvolumina für Mesoporen < 14 nm sind aufgrund des ungenügenden *Fits* nicht detektierbar. Aus der Form und dem Verlauf der Isothermen im Bereich bis $p/p_0 \approx 0,8$ lässt sich jedoch schließen, dass die funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel keine Mesoporen < 10 nm besitzen. Die Katalysatorbeladung erhöht sich sukzessive von $0,11 \text{ mmol g}^{-1}$ ($1,5 \mu\text{mol m}^{-2}$, 0,2 Äq. APTMS, Tabelle 10) und $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ($3,2 \mu\text{mol m}^{-2}$, 0,5 Äq. APTMS) auf $0,29 \text{ mmol g}^{-1}$ ($4,0 \mu\text{mol m}^{-2}$, 1,0 Äq. APTMS). Die Funktionalisierung mit 0,1 Äq. APTMS wurde nicht durchgeführt, da die zu erwartende Katalysatorbeladung ungefähr dieselbe Größe aufweisen sollte wie der absolute Fehler der Elementaranalyse. Selbst die

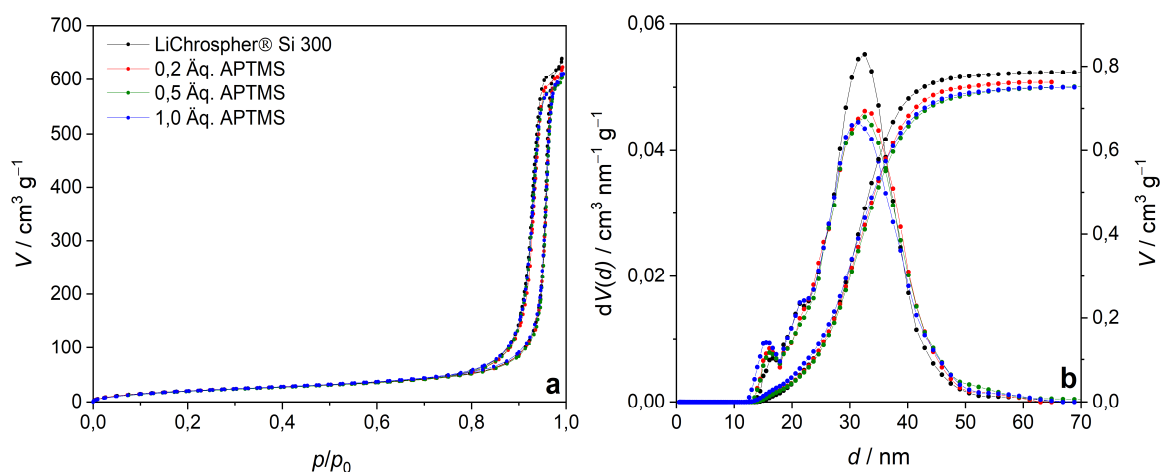


Abbildung 3.53: a) Argonisothermen und Porenvolumina (b) der funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel. Die Porenvolumina wurden mit dem passenden NLDFT-Kernel (Argon/SiO₂, 87 K) anhand des Adsorptionsastes bestimmt (zylindr. Porenmodell, MPA 5).

Katalysatorbeladungen der funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel weisen hohe relative Fehler auf.

Tabelle 10: Katalysatorbeladung und -oberflächenkonzentration, spezifische Oberfläche und Porenvolumen der funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel. Die Mesoporenvolumina wurden anhand des Adsorptionsastes berechnet (NLDFT, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

Probe	Äq. APTMS	$X_{\text{Kat}} / \text{mmol g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} / \mu\text{mol m}^{-2}$
Si 300	-	-	72 ± 2	$0,78 \pm 0,02$	-
L300-1	0,2 Äq.	$0,11 \pm 0,04$	71 ± 2	$0,76 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,1$
L300-2	0,5 Äq.	$0,23 \pm 0,04$	71 ± 2	$0,75 \pm 0,02$	$3,2 \pm 0,1$
L300-3	1,0 Äq.	$0,29 \pm 0,04$	73 ± 2	$0,75 \pm 0,02$	$4,0 \pm 0,1$

Analog zu den funktionalisierten Monolithen wurden die LiChrospher®-Partikel hinsichtlich eines qualitativen Nachweises des Katalysators mittels DRIFT untersucht, wobei dieselben charakteristischen Banden der Aminopropylgruppe beobachtet werden konnten (Anhang: Abbildung 7.26). Ebenfalls zeigt die Reaktion mit Ninhydrin eine violette Färbung, welche bei den Partikeln infolge der homogenen Suspension besonders zur Geltung kommt (Abbildung 3.54). Neben den unfunktionalisierten (a) und den aminofunktionalisierten (b) Partikeln wurden zusätzlich Partikel mit Ninhydrin versetzt, die mit einem tertiären Amin funktionalisiert wurden (c). Diese zeigen trotz des basischen Charakters keine violette Verfärbung. In der Nahaufnahme (Abbildung 3.54 b) zeichnen sich die intensiv gefärbten Partikel von der sie umgebenden Suspension ab.

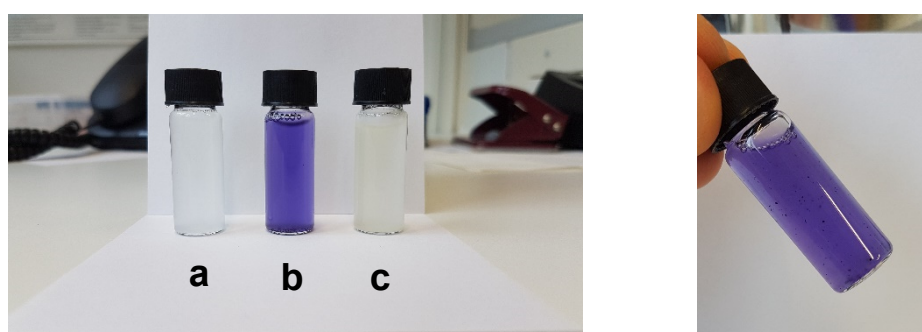


Abbildung 3.54: Ninhydrin-Test der funktionalisierten LiChrospher® Partikel. Im Vergleich zu den unfunktionalisierten (a) und dimethylaminofunktionalisierten (c) Partikeln zeigen die aminofunktionalisierten Partikel (b) eine violette Färbung.

3.5.4 Einsatz der LiChrospher®-Partikel in der Knoevenagel-Kondensation

Einige der aminofunktionalisierten LiChrospher®-Partikel wurden als heterogene Katalysatoren im Rahmen der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation verwendet (Abbildung 3.55). Um die LiChrospher®-Partikel mit den aminofunktionalisierten Monolithen vergleichen zu können, wurden erneut destilliertes Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat als Edukte mit einer Konzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ verwendet. Zusätzlich wurden alle Reaktionen in Ethanol bei $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der Einfluss weiterer Parameter, beispielsweise des Lösungsmittels oder der Temperatur, auf die Katalyse wurde bereits an anderer Stelle diskutiert und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.^[246] Die Katalysetestes beschränken sich in diesem Teil der Arbeit auf die Variation der LiChrospher®-Chargen, um den Einfluss der Mesoporengröße auf die katalytischen Eigenschaften der Materialien zu untersuchen.^[151] Weiter soll die Oberflächenkonzentration des Katalysators gezielt verändert werden, um den kooperativen Effekt zwischen den Aminopropylgruppen und den Silanolgruppen bestmöglich auszunutzen.

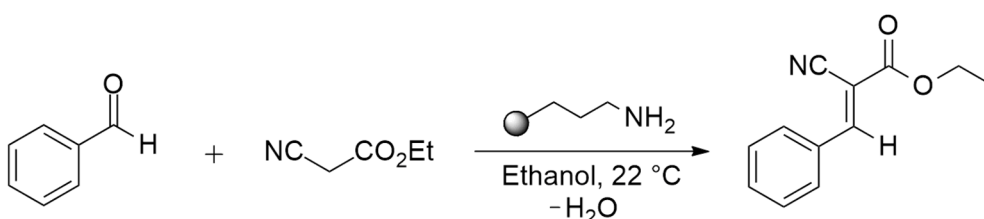


Abbildung 3.55: Durch die aminofunktionalisierten LiChrospher®-Partikel katalysierte Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat.

Bei den LiChrospher® Si 60-Partikeln handelt es sich um die mit 0,1 Äq., 0,2 Äq. und 0,5 Äq. APTMS funktionalisierten Partikel (Tabelle 8), die sich bezüglich ihrer Katalysatorbeladung und Oberflächenkonzentration unterscheiden. Die Ausbeute wurde nach definierten Zeitabständen mittels GCMS bestimmt und ist für alle untersuchten LiChrospher® Si 60-Partikel in Abbildung 3.56 dargestellt. Die Angaben in Mol-% beziehen sich dabei auf das Verhältnis zwischen den Edukten und der Menge des Aminopropylkatalysators innerhalb des Batchreaktors, welches sich aus der Einwaage des Materials ergibt. Der Einsatz von 5 Mol-% generiert sowohl für die mit $1,59 \text{ mmol g}^{-1}$ (L60-3) als auch für die mit $0,76 \text{ mmol g}^{-1}$ (L60-2) beladenen Partikeln die höchsten Ausbeuten. Bereits nach 120 Minuten lassen sich über 90% des Kondensationsprodukts erhalten. Eine

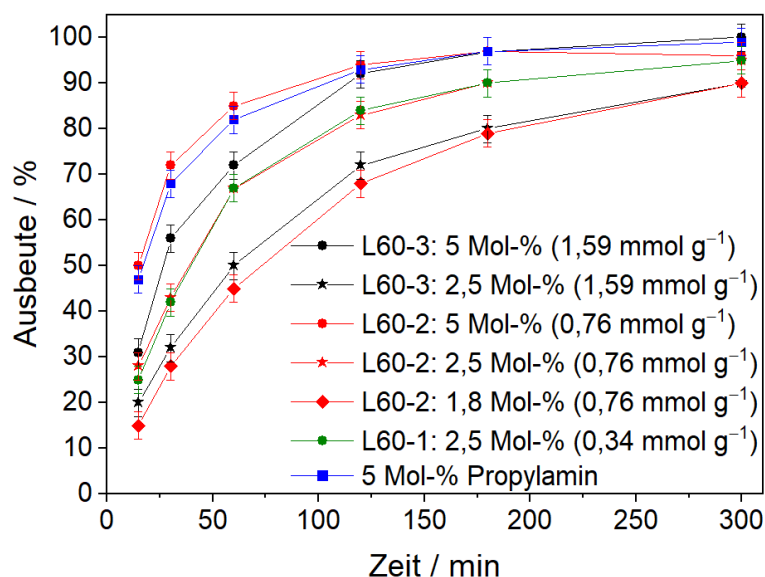


Abbildung 3.56: Zeitabhängige Ausbeuten des Knoevenagel-Produkts mit dem Einsatz der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel.

nahezu quantitative Reaktionsführung erfolgt nach etwa 300 Minuten für das Material L60-3. Obwohl beide Materialien mit derselben Katalysatormenge eingesetzt wurden (5 Mol-%), zeigen die funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel mit einer Oberflächenkonzentration von $1,3 \mu\text{mol m}^{-2}$ (entspricht $0,76 \text{ mmol g}^{-1}$, L60-2) eine höhere katalytische Aktivität als die Partikel, die eine Oberflächenkonzentration von $2,8 \mu\text{mol m}^{-2}$ (entspricht $1,59 \text{ mmol g}^{-1}$, L60-3) aufweisen. Zu Beginn der Reaktion (15 Min) erzielen diese (L60-2) 20% mehr Ausbeute. Mit fortschreitender Reaktionsdauer verringert sich diese Differenz, ehe nach 120 Minuten mit beiden Materialien vergleichbare Ausbeuten erhalten werden. Dasselbe Verhalten zeigt sich, sofern die Katalysatormenge halbiert wird (2,5 Mol-%). Auch hier sind die funktionalisierten Partikel mit der geringeren Oberflächenkonzentration des Katalysators aktiver. Verglichen mit dem Einsatz von 5 Mol-% sinken die Ausbeuten jedoch aufgrund der verringerten Katalysatormenge. Um den Einfluss der Oberflächenkonzentration auf die katalytische Aktivität weiter zu untersuchen, wurden die Partikel mit 0,1 Äq. APTMS funktionalisiert, woraus eine Katalysatorbeladung von $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$ und eine Oberflächenkonzentration von $0,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ resultiert (L60-1). Aufgrund der benötigten Menge des Trägermaterials wurde lediglich eine katalytische Reaktion mit 2,5 Mol-% durchgeführt, da ansonsten keine homogene Suspension hätte erreicht werden können. Verglichen mit den L60-3-Partikeln zeigen die L60-1-Partikel eine erhöhte katalytische Aktivität, analog zu dem Material mit einer Oberflächenkonzentration von $1,3 \mu\text{mol m}^{-2}$ (L60-2). Die Ausbeuten sind im Vergleich mit Letzterem nahezu identisch. Es scheint so, dass bereits bei einer Oberflächenkonzentration von $1,3 \mu\text{mol m}^{-2}$ jede

Aminopropylgruppe im Mittel von genügend Silanolgruppen umgeben ist, um mit diesen die Reaktion durch die kooperative Katalyse zu beschleunigen (Kapitel 2.3). Zusätzlich wurde die eingesetzte Katalysatormenge der funktionalisierten Partikel L60-2 auf 1,8 Mol-% reduziert. Somit ergeben sich für dieses Material in Summe drei Reaktionen, bei denen die Katalysatormenge variiert, die Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppe jedoch konstant gehalten wurde. Hierbei zeigt sich, dass die Verringerung der Katalysatormenge eine Reduzierung der Ausbeuten bewirkt. Bemerkenswerterweise sind die Ausbeuten dieses Ansatzes (L60-2, 1,8 Mol-%) vergleichbar mit denjenigen des mit 0,5 Äq. APTMS funktionalisierten Materials (L60-3, 1,59 mmol g⁻¹), obwohl hierbei größere Katalysatormengen verwendet wurden (2,5 Mol-%). Dieser Vergleich demonstriert die Möglichkeit, durch eine gezielte Verringerung der Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppen die benötigte Katalysatormenge (bzw. die Materialmenge) zu minimieren und dennoch vergleichbare Ausbeuten des Knoevenagel-Produkts zu erhalten.^[246]

Um einen Vergleich mit der homogenen Katalyse ziehen zu können, wurde die Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat mit 5 Mol-% Propylamin als homogenen Organokatalysator durchgeführt. Die zeitabhängigen Ausbeuten der homogenen Katalyse ähneln denjenigen, die mit 5 Mol-% der mit 0,76 mmol g⁻¹ beladenen Partikeln (L60-2) erhalten wurden. Diese Beobachtung verdeutlicht die katalytische Leistung der funktionalisierten Partikel. Häufig zeigen homogene Katalysatoren im Vergleich zu heterogenen Katalysatoren eine höhere katalytische Aktivität.^[248] Bei einem heterogenen Katalysator müssen die Edukte zuerst durch Diffusionswege zu den katalytisch aktiven Gruppen gelangen. Die erhöhte katalytische Aktivität des heterogenen Materials kann in diesem Fall mehrere Gründe haben. So legen die in Kapitel 3.5.1 diskutierten Physisorptionsergebnisse eine gute Zugänglichkeit des Mesoporensystems der LiChrospher® Si 60-Partikel nahe. Gleichzeitig beschleunigen die verbliebenen Silanolgruppen im Rahmen der kooperativen Katalyse die Reaktion, was für den homogenen Katalysator (Propylamin) nicht möglich ist. Da die Partikel nach der Katalyse einfach von der Reaktionslösung abgetrennt und wiederverwendet werden, stellen sie eine geeignete Alternative zur homogenen Katalyse mit Propylamin dar.

Analoge katalytische Testreaktionen wurden für die aminofunktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel durchgeführt (Abbildung 3.57a). In Übereinstimmung mit

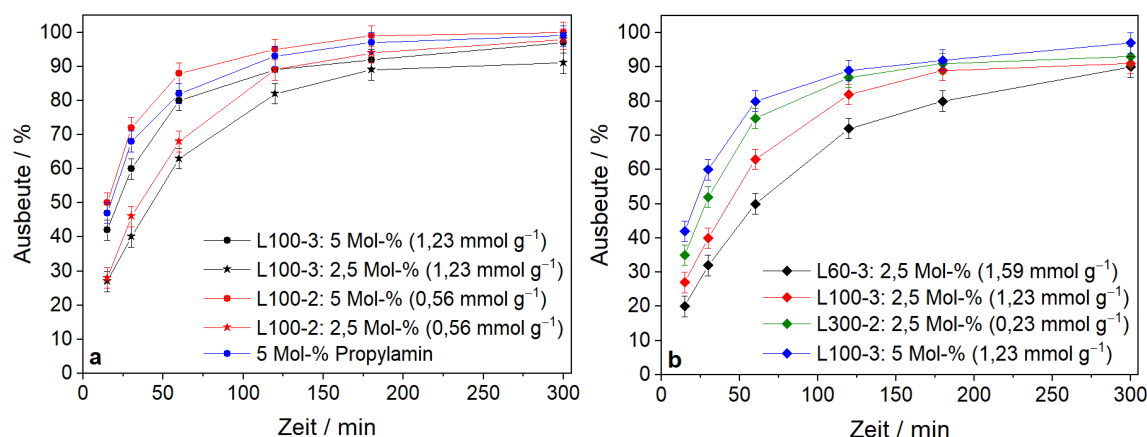


Abbildung 3.57: a) Zeitabhängige Ausbeuten des Knoevenagel-Produkts mit dem Einsatz der funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel. b) Analoge Darstellung der LiChrospher® Si 300-Partikel verglichen mit den funktionalisierten LiChrospher® Si 60 und Si 100-Partikeln.

den Ergebnissen der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel führt die Verringerung der Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppen zu höheren Ausbeuten. Für beide Katalysatorkonzentrationen (5 und 2,5 Mol-%) erzielen die L100-2-Partikel ($0,56 \text{ mmol g}^{-1}$) etwas höhere Ausbeuten als die L100-3-Partikel ($1,23 \text{ mmol g}^{-1}$). Auch hier sind die Ausbeuten unter der Verwendung der funktionalisierten Partikel (L100-2) und Propylamin vergleichbar.

Zusätzlich wurde ein Ansatz funktionalisierter LiChrospher® Si 300-Partikel in der Knoevenagel-Kondensation verwendet. Hierbei handelt es sich um die mit 0,5 Äq. APTMS funktionalisierten Partikel L300-2 ($0,23 \text{ mmol g}^{-1}$, $3,2 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Aufgrund der geringen Katalysatorbeladung konnte lediglich die Reaktion mit 2,5 Mol-% durchgeführt werden. Mit 5 Mol-% wäre es nicht mehr möglich gewesen, die Partikel ausreichend zu suspendieren. Abbildung 3.57b zeigt die Ausbeuten im Vergleich zu den mit 2,5 Mol-% durchgeführten Reaktionen der LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikel. Die funktionalisierten Partikel L300-2 erzielen größere Ausbeuten als die funktionalisierten Materialien L60-3 und L100-3, die beide eine vergleichbare Oberflächenkonzentration besitzen. Einzig bei längeren Reaktionszeiten ($> 120 \text{ min}$) gleichen sich die Ausbeuten aufgrund des fortgeschrittenen Reaktionsstadiums an. Die Höhe der Ausbeute korreliert hierbei mit der Mesoporengröße. Die L60-3-Partikel besitzen die kleinste Mesoporengröße und erzielen nahezu über die gesamte Reaktionszeit die geringsten Ausbeuten. Wird die Mesoporengröße erhöht (L100-3), kann die Ausbeute im Durchschnitt um 10% erhöht werden. Die L300-2-Partikel besitzen die größten Mesoporen und erzielen ca. 10% mehr Ausbeute als die L100-3-Partikel (für $t_{\text{Reaktion}} < 120 \text{ min}$). Obwohl die Moleküldurchmesser der beiden Edukte und des Produktes

selbst im Vergleich mit den Mesoporendurchmessern der LiChrospher® Si 60-Partikel relativ klein sind, beeinflusst dieser, und daraus abgeleitet die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten, die Reaktion maßgeblich, was für die LiChrospher® Si 60- und 100-Partikel unter veränderten Reaktionsbedingungen demonstriert werden konnte.^[246]

Obwohl die funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel in Relation zu der eingesetzten Katalysatormenge die höchsten Ausbeuten erzielen, besitzen sie dennoch einen entscheidenden Nachteil. Aufgrund der niedrigen Katalysatorbeladung sind große Materialmengen vonnöten, um das Gleiche Edukte-zu-Katalysator-Verhältnis zu erreichen wie mit den funktionalisierten LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikeln. Da die zu packenden HPLC-Säulen jedoch nur ein begrenztes Volumen besitzen, erscheint der Einsatz der funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel als Durchflussreaktor ungeeignet. Dies wird in Abbildung 3.57b durch einen Vergleich mit den L100-3-Partikeln verdeutlicht, die im Gegensatz zu den L300-2-Partikeln mit 5 Mol-% eingesetzt wurden. Beide Materialien erzielen vergleichbare Ausbeuten. Dennoch ist die Katalysatorbeladung der L100-3-Partikel ca. fünfmal so groß ($1,23 \text{ mmol g}^{-1}$) wie diejenige der L300-2-Partikel ($0,23 \text{ mmol g}^{-1}$). Daraus folgt, dass die Katalysatormenge innerhalb des Reaktors ebenfalls um den Faktor Fünf gesteigert werden kann. Letztendlich resultiert daraus eine Erhöhung der Katalysatormenge im Falle der L100-3-Partikel auf ca. 12,5 Mol-%, während das Gleiche Volumen der funktionalisierten L300-2-Partikel lediglich eine Reaktionsführung mit 2,5 Mol-% ermöglicht. Die Erhöhung der Ausbeuten im Zuge der erhöhten Katalysatormenge (2,5 und 5 Mol-%) der L100-3-Partikel lässt bereits erahnen, dass die Ausbeuten durch eine weitere Erhöhung auf 12,5 Mol-% signifikant gesteigert werden können, weshalb die funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel (und Si 60) besser für den Einsatz im Durchfluss geeignet sind. Aus diesem Grund werden die LiChrospher® Si 300-Partikel für die Diskussion der Durchflusseperimente nicht berücksichtigt.

Aufbauend auf den Ergebnissen des letzten Abschnitts wurden funktionalisierte LiChrospher® Si 60 und Si 100-Partikel in HPLC-Säulen gefüllt, um diese als Durchflussreaktor in der Knoevenagel-Kondensation zu verwenden (Abbildung 3.58). Erneut wurden destilliertes Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat als Edukte verwendet, wobei die Katalyse in Ethanol bei 22 °C durchgeführt wurde. Der im Folgenden als Si-60-Säule bezeichnete Reaktor wurde mit LiChrospher® Si 60-Partikel befüllt, welche mit



Abbildung 3.58: Mit LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikel gefüllte HPLC-Säule, wie sie im Rahmen der Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss verwendet wurde.

0,2 Äq. APTMS funktionalisiert wurden ($0,76 \text{ mmol g}^{-1}$, $1,3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Für die Si-100-Säule wurden hingegen LiChrospher® Si 100-Partikel verwendet, die mit 0,2 Äq. APTMS funktionalisiert wurden und eine Katalysatorbeladung von $0,37 \text{ mmol g}^{-1}$ besitzen ($1,2 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$). Aufgrund ihrer identischen Partikelform und -größe zeichnen sich beide Systeme durch vergleichbare Transporteigenschaften innerhalb des interpartikulären Raumes aus. Wie in Abbildung 3.59a dargestellt führt eine Verringerung der Flussrate für beide Säulen zu einer Erhöhung der Ausbeute. Die Si-60-Säule erzielt einen nahezu vollständiger Umsatz der Edukte bei einer Flussrate von $0,1 \text{ mL min}^{-1}$, weswegen auf eine weitere Messung bei $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ verzichtet wurde. Im Vergleich dazu lassen sich mit der Si-100-Säule für jede Flussrate geringere Ausbeuten erzielen. Um einen nahezu quantitativen Umsatz zu erreichen, musste die Flussrate auf $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ reduziert werden. Die Unterschiede hinsichtlich der Ausbeuten sind höchstwahrscheinlich auf die verschiedenen Katalysatorbeladungen und damit verbunden auf die unterschiedliche Menge des Katalysators innerhalb der beiden Durchflussreaktoren zurückzuführen. Die Außen- und Innenmaße beider HPLC-Säulen sind identisch. Aufgrund dessen können beide Säulen mit ca. 300 mg der funktionalisierten Partikel befüllt werden. Zusammen mit der Katalysatorbeladung errechnet sich die Katalysatormenge in den Reaktoren zu 0,23 mmol (Si-60-Säule)

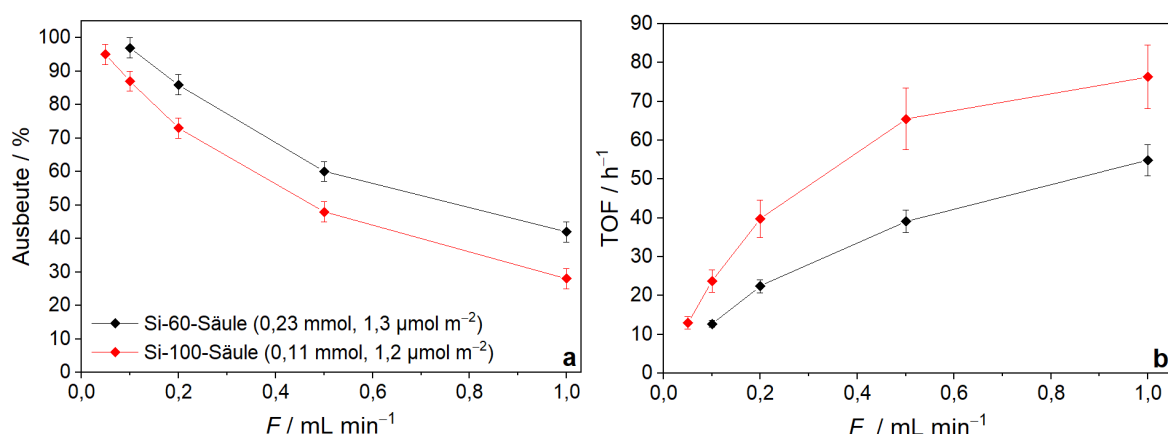


Abbildung 3.59: Flussratenabhängige Ausbeuten der mit den funktionalisierten LiChrospher® Si 60 (schwarz) und Si 100 (rot) gefüllten HPLC-Säulen. Die Zahlen in den Klammern stehen für die Katalysatormenge innerhalb des jeweiligen Reaktors.

und 0,11 mmol (Si-100-Säule). Die Rückdrucke beider Säulen steigen linear mit der Flussrate von 2 bar ($0,05 \text{ mL min}^{-1}$) auf 4 bar ($0,1 \text{ mL min}^{-1}$) über 8 bar ($0,2 \text{ mL min}^{-1}$) und 20 bar ($0,5 \text{ mL min}^{-1}$) auf bis zu 40 bar ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$).

Die Normierung der Ausbeuten auf die unterschiedlichen Katalysatormengen gewährleistet eine bessere Vergleichbarkeit der Reaktoren untereinander. Als geeignete Größe bietet sich erneut die TOF an. Trägt man diese gegen die Flussrate auf, steigen die TOF-Werte für beide Säulen mit zunehmender Flussrate (Abbildung 3.59b). Die Si-100-Säule erzielt für jede Flussrate größere TOF-Werte als die Si-60-Säule. Aus den Absolutwerten und dem Verlauf der TOF-Werte lässt sich schlussfolgern, dass die Si-100-Säule eine größere Effizienz bezüglich der Anzahl pro Aminopropylgruppe gebildeten Produktmolekülen aufweist als die Si-60-Säule. Die Si-100-Säule synthetisiert somit pro Katalysatorgruppe mehr Produkt. Da die Katalysatoroberflächenkonzentration und die Massentransporteigenschaften der funktionalisierten Materialien vergleichbar sind und die unterschiedlichen Katalysatormengen im Zuge der Normierung herausgerechnet wurden, ist dieses Verhalten höchstwahrscheinlich den unterschiedlichen Mesoporengrößen zuzuschreiben.^[249] Die größeren Mesoporen der Si-100-Säule ermöglichen eine schnellere Diffusion der Reaktanten in das Porensystem und damit zu den katalytisch aktiven Plätzen des funktionalisierten Materials. Wie in Kapitel 3.5.1 gezeigt werden konnte, besitzen die LiChrospher® Si 60-Partikel einen, auf das gesamte Mesoporenvolumen bezogenen, größeren Anteil von Mesoporen, die über kleinere Verbindungsporen mit der Umgebung verbunden sind, als die LiChrospher® Si 100-Partikel. Erfolgt die Immobilisierung von APTMS innerhalb dieser kleinen Verbindungsporen, ist infolgedessen das Blockieren der verbundenen, größeren Mesoporen möglich. Im Extremfall stehen die in den größeren Mesoporen bereits immobilisierten Aminopropylgruppen nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung, was letztlich eine Verlangsamung der gesamten Katalyse zur Folge hat. Obwohl die Si-100-Säule eine effiziente Reaktionsführung für die Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat ermöglicht, ergibt sich unter der Berücksichtigung der Praktikabilität beider Säulen ein differenzierteres Bild. Wie bereits erwähnt nehmen sowohl die LiChrospher® Si 60- als auch die Si 100-Partikel innerhalb der HPLC-Säulen das Gleiche Volumen ein, das heißt pro Volumeneinheit werden beide Säulen mit der Gleichen Menge der funktionalisierten Partikel befüllt. Wie in Abbildung 3.59 gezeigt werden konnte erzielen die LiChrospher® S 60-Partikel aufgrund ihrer größeren Katalysatorbeladung mehr Umsatz pro Zeiteinheit. So können mit der Si-60-Säule 0,59 g (2,91 mmol) und 2,53 g (12,6 mmol)

des Kondensationsprodukts bei einer Flussrate von $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ und $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ synthetisiert werden. Die absoluten Ausbeuten fallen bei der Si-100-Säule dagegen etwas geringer aus. Diese variieren zwischen 0,30 g (1,47 mmol) bei $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ und 1,69 g (8,4 mmol) bei $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Anwendungsorientiert ist daher der Einsatz der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel in der Durchflusskatalyse, trotz geringerer Effizienz, verglichen mit den funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikeln vorteilhafter.

3.6 Vergleich der SiO₂-Monolithe und der gepackten LiChrospher®-Partikel miteinander und mit literaturbekannten Durchflussreaktoren

Abschließend gilt es, die Katalyseergebnisse der aminofunktionalisierten Monolithe und der LiChrospher®-Partikel miteinander zu vergleichen. Um die größtmögliche Vergleichbarkeit der verschiedenen Materialien zu gewährleisten, wurden möglichst viele Reaktionsparameter konstant gehalten. Dazu erfolgten alle Reaktionen im kontinuierlichen Durchfluss in Ethanol bei 22 °C und mit einer Eduktkonzentration von 0,5 mol L⁻¹. Für die folgende Diskussion wird die Katalyse bei 60 °C deshalb nicht berücksichtigt. Die flussratenabhängigen Ausbeuten zahlreicher Reaktoren, die sich bezüglich der absoluten Katalysatormenge innerhalb des jeweiligen Reaktors oder der Katalysatoroberflächenkonzentration ähneln, sind in Abbildung 3.60 dargestellt. Zuerst bietet sich ein Vergleich zwischen den SiO₂-Monolithen und den LiChrospher®-Partikeln an, die eine ähnliche Mesoporengröße besitzen. Die Si-60-Säule erzielt im Vergleich zu den funktionalisierten Monolithen-I (Reaktor I-B bis I-D) für jede Flussrate höhere Ausbeuten. Dies ist sowohl bezogen auf die absolute Menge des Katalysators als auch auf dessen Oberflächenkonzentration gültig. Der Vergleich zwischen der Si-60-Säule und Reaktor I-B demonstriert die höhere katalytische Leistungsfähigkeit der LiChrospher®-Partikel, obwohl

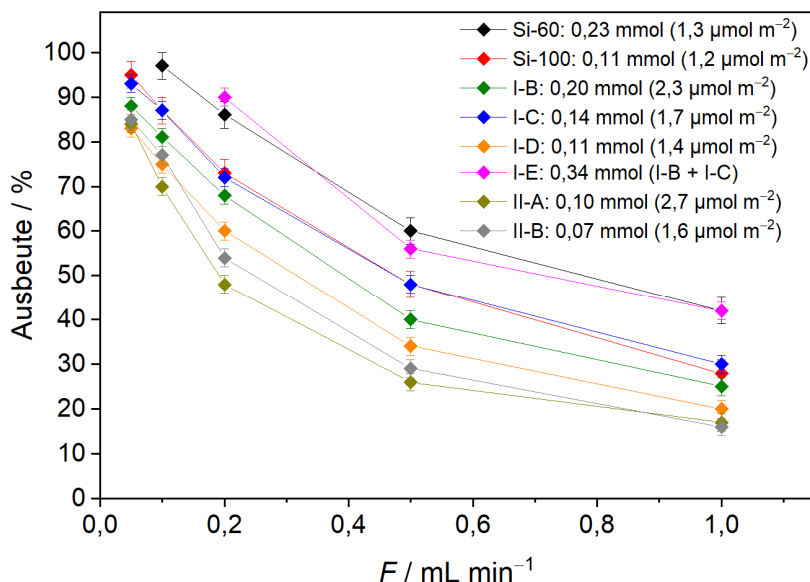


Abbildung 3.60: Ausbeuten der verschiedenen Durchflussreaktoren auf der Basis der aminofunktionalisierten Monolithe und der LiChrospher®-Partikel in Abhängigkeit der Flussrate F . Bei den funktionalisierten Monolithen handelt es sich um die in Abbildung 3.36 (I-B, I-C, I-D und I-E) und Abbildung 3.37 (II-A und II-B) gezeigten Reaktoren. Die Stoffmengen beziehen sich auf die Katalysatormenge innerhalb des jeweiligen Reaktors.

die Katalysatormenge in beiden Reaktoren vergleichbar ist (0,23 und 0,20 mmol). Im Durchschnitt können mit der Si-60-Säule bei gleicher Flussrate ca. 20% (absolut) mehr Ausbeute erzielt werden. Aufgrund der geringeren Oberflächenkonzentration des Aminopropylkatalysators verringert sich dieser Unterschied für Reaktor I-C auf ca. 10–15% (absolut). Zugleich weist dieser Monolith eine geringere Katalysatormenge auf (0,14 mmol). Eine ähnliche Schlussfolgerung ist für Reaktor I-D gültig. Aufgrund der geringeren Katalysatormenge verringern sich die Ausbeuten merklich, weswegen dieser Monolith die größte Abweichung zu den LiChrospher®-Partikeln aufweist. Durch das Hintereinanderschalten der Monolithe-I-B und -I-C (I-E) ergeben sich ähnliche Ausbeuten wie bei der Si-60-Säule. Betrachtet man die Materialien mit den größeren Mesoporen (LiChrospher® Si 100 und Reaktor II-A und II-B), sind prinzipiell dieselben Aussagen gültig. Die Si-100-Säule erzielt bei gleichen Flussraten höhere Ausbeuten des Knoevenagel-Produkts. Dies gilt insbesondere im Vergleich zu Monolith-II-A, der eine vergleichbare Katalysatormenge besitzt. Um die unterschiedlichen Katalysatormenge entsprechend zu berücksichtigen, bietet sich erneut der Vergleich der verschiedenen TOF-Werte an (Abbildung 3.61). Bezogen auf die TOF zeigt die Si-60-Säule einen höheren Umsatz pro Katalysatormotiv im Vergleich zu Monolith-I-B, der eine vergleichbare Katalysatormenge, jedoch eine größere Oberflächenkonzentration der Aminopropylgruppe aufweist. Reaktor-I-C besitzt hingegen eine vergleichbare Oberflächenkonzentration ($1,7 \mu\text{mol m}^{-2}$) und generiert für jede Flussrate höhere TOF-Werte. Die im Vergleich zur Si-60-Säule geringeren Ausbeuten von Monolith-I-C sind folglich der niedrigeren Katalysatormenge zuzuschreiben. Eine analoge Betrachtung ist für den Vergleich der Si-100-Säule mit den beiden funktionalisierten Monolithen-II-A und II-B gültig. Aufgrund der höheren Oberflächenkonzentration und der damit einhergehenden verminderten kooperativen Katalyse zwischen den Aminopropyl- und Silanolgruppen erzielt Monolith-II-A ($2,7 \mu\text{mol m}^{-2}$) niedrigere TOF-Werte als die Si-100-Säule ($1,2 \mu\text{mol m}^{-2}$). Monolith-II-B hingegen ($1,6 \mu\text{mol m}^{-2}$) weist für die kleineren Flussraten höhere TOF-Werte auf als die Si-100-Säule. Für Flussraten $> 0,5 \text{ mL min}^{-1}$ können keine eindeutigen Aussagen mehr getroffen werden, da der Fehler der TOF aufgrund der geringen Katalysatormengen in beiden Reaktoren zu groß ist, um die Ergebnisse sinnvoll zu diskutieren.

Die Katalyseergebnisse sind mit verschiedenen Ursachen zu erklären. Denkbar ist es, dass, obwohl die LiChrospher®-Partikel für die HPLC und damit den Durchfluss optimiert sind,

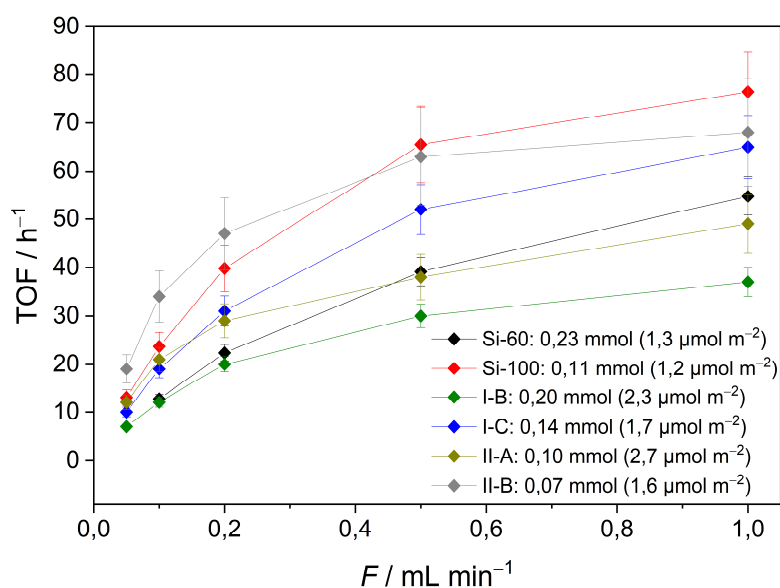


Abbildung 3.61: TOF-Werte der verschiedenen Durchflussreaktoren auf der Basis der aminofunktionalisierten Monolithe und LiChrospher Partikel in Abhängigkeit der Flussgeschwindigkeit F . Bei den funktionalisierten Monolithen handelt es sich um die in Abbildung 3.36 (I-B, I-C, I-D und I-E) und Abbildung 3.37 (II-A und II-B) dargestellten Reaktoren. Die Stoffmengen beziehen sich auf die Katalysatormenge innerhalb des jeweiligen Reaktors.

der Zugang der Reaktanten aufgrund der vollporösen Struktur der Partikel (siehe REM-Aufnahmen, Abbildung 3.42) im Vergleich mit den Monolithen verlangsamt wird.^[250,251] Die Partikelgröße beträgt 5–7 μm , während die mittlere Größe des SiO_2 -Skeletts der Monolithe 2–3 μm beträgt. Die Diffusionswege sind somit bei den Monolithen kleiner, wodurch der Transport der Edukte zu und der Abtransport der Produkte von den katalytisch aktiven Gruppen weniger gehindert ist. Weiterhin sind die Mesoporengrößen der LiChrospher® Si 60-Partikel und Monolith-I beziehungsweise der LiChrospher® Si 100-Partikel und Monolith-II vergleichbar, jedoch synthesebedingt nicht identisch. Wie in verschiedenen Studien gezeigt werden konnte, hat die Mesoporengröße einen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Materials, weswegen die Unterschiede zwischen beiden SiO_2 -Materialien z.T. darauf zurückzuführen werden können.^[48,252,253]

Abschließend bedarf es eines Vergleichs der gewonnenen Ergebnisse mit literaturbekannten Beispielen. Zu diesem Zweck werden die Arbeiten von El Kadib *et al.* und Haas *et al.* herangezogen, die beide auf aminofunktionalisierten SiO_2 -Monolithen beruhen.^[60,177] Bei dem Material von El Kadib *et al.* handelt es sich um im Durchfluss mit APTMS funktionalisierte SiO_2 -Monolithe, die mit einer Glasummantelung in der Knoevenagel-Kondensation untersucht wurden ($d_{\text{Pore}} = 11,3 \text{ nm}$, $V_{\text{Pore}} = 0,78 \text{ mL g}^{-1}$, $X_{\text{Kat}} = 1,41 \text{ mmol g}^{-1}$). Haas *et al.* verwendeten hingegen einen kommerziell erhältlichen

SiO₂-Monolithen der Firma Merck (Chromolith® HighResolution NH₂ 100-4,6 nm, $d_{\text{Pore}} = 15 \text{ nm}$, $V_{\text{Pore}} = 1 \text{ mL g}^{-1}$, $X_{\text{Kat}} = 0,7 \text{ mmol g}^{-1}$), dessen Oberfläche ebenfalls mit einer Aminopropylfunktion modifiziert wurde. Obwohl es sich bei beiden Materialien um aminofunktionalisierte SiO₂-Monolithe handelt, ist ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit aufgrund leicht unterschiedlicher Reaktionsbedingungen nicht möglich. So variieren beispielsweise die Konzentration und das Verhältnis der Edukte (diese Arbeit: Benzaldehyd (BA)/Ethyl cyanoacetat (ECA) = 1,0, El Kadib und Haas: BA/ECA = 1,2) und das verwendete Lösungsmittel (diese Arbeit und Haas: Ethanol, El Kadib: DMSO). Dennoch erlauben die Katalyseergebnisse der funktionalisierten LiChrospher®-Partikel und der SiO₂-Monolithe zumindest die Einordnung in die Literatur. El Kadib *et al.* erzielten mit ihrem funktionalisierten SiO₂-Monolithen bei einer Flussrate von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ einen Umsatz des Ethylcyanoacetats von 80%, woraus sich eine TOF von ca. 76 h^{-1} errechnet. Diese ist somit etwas größere als die TOF-Werte für die Si-100-Säule und Monolith II-B (Abbildung 3.61). Die Autoren schreiben die hohe katalytische Aktivität ihres Materials u.a. dem Lösungsmittel (DMSO) zu. DMSO vermag im Gegensatz zu Ethanol leichter das während der Reaktion gebildete Wasser aus dem Reaktor zu entfernen. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu einer anderen Arbeit, im Rahmen derer funktionalisierte LiChrospher®-Partikel eine deutlich höhere katalytische Aktivität in Ethanol aufwiesen als in DMSO.^[246] Haas *et al.* führten die Katalysetests ebenfalls in Ethanol durch, erhöhten die Flussgeschwindigkeit aber weiter ($F = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$). Hieraus errechneten sie eine TOF von ca. 4 h^{-1} , die von allen getesteten Reaktoren überboten wird, jedoch der geringen Eduktkonzentration ($c(\text{BA}) = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) geschuldet ist.

An dieser Stelle ist festzuhalten, dass sowohl die LiChrospher® Si 60- als auch die Si-100-Partikel erfolgreich als Durchflussreaktor getestet werden konnten. Bisher wurde dies lediglich anhand der LiChrospher® Si-100-Partikel demonstriert.^[246] Verglichen mit den funktionalisierten SiO₂-Monolithen erzielen diese höhere Ausbeuten, sofern einzelne Reaktoren miteinander verglichen werden. Dennoch eignen sich beide Materialien als Ergänzung zu den bereits in der Literatur beschriebenen Systemen, da diese lediglich die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat beschreiben und die Erkenntnisse aus den Kapiteln 3.3 und 3.4 die praktische Anwendung der Monolithe und der Partikel erweitert.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der Arbeit wurden zwei SiO₂-Monolithe, die sich hinsichtlich ihrer Mesoporengröße unterscheiden, mittels Stickstoff- und Argonphysisorption analysiert. Hierbei konnte anhand der Sorptionsdaten gezeigt werden, dass sowohl Monolith-I (kleinere Mesoporen) als auch Monolith-II (größere Mesoporen) *Pore-Blocking*-Effekte aufweisen. Aus dem Vergleich der Porengrößenverteilungen der Stickstoff- und Argonisothermen ist ein kavitationsbasierter Desorptionsmechanismus für beide Monolithe auszuschließen. Die weiterführenden HSK zeigten, dass das Desorptionsverhalten beider Monolithe teilweise eine Netzwerkabhängigkeit aufweist. Die größeren Mesoporen entleeren dabei nicht unabhängig voneinander. Vielmehr wird ihr Desorptionsverhalten von den sie umgebenden, verbindenden Poren bestimmt. Nichtsdestotrotz besitzen beide Monolithe Mesoporen, die unabhängig von ihrer Umgebung entleeren. Zusätzlich wurde ein weiteres SiO₂-Material mit kugelförmigen Mesoporen synthetisiert, wobei das Desorptionsverhalten dieser Poren maßgeblich durch den Effekt der Kavitation bestimmt wird, was mit Hilfe mehrerer HSK verifiziert werden konnte.

In weiterführenden Experimenten wurden Stickstoffphysisorptions- mit *in-situ*-Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten kombiniert. Dadurch konnte das Vorhandensein geschlossener Mesoporen ermittelt und mit Hilfe der Porod-Invarianten der Anteil der geschlossenen Porosität an der gesamten Porosität berechnet werden. Monolith-II wies eine doppelt so große geschlossene Porosität wie Monolith-I auf. Da die Streukurven beider Monolithe dem Porod-Verhalten folgten, ließen sich zusätzliche Parameter des hierarchischen Materials mit Hilfe des CLD-Konzeptes bestimmen. Die Mesoporengrößen der *in-situ*- und *ex-situ*-Messungen stimmten dabei für Monolith-I überein, wohingegen für Monolith-II abweichende Werte erhalten wurden. Zusätzlich war es möglich, die Änderung der Porengröße und der Wanddicke für jeden einzelnen im Rahmen der CLD auswertbaren Sorptionsschritt nachzuverfolgen, wobei insbesondere die unzugänglichen Poren einen großen Einfluss auf den Verlauf der Porengröße (l_v) ausübten. Durch eine Separierung des geschlossenen und zugänglichen Porenraums mit Hilfe einer simulierten Gauß-Verteilung wurde versucht, lediglich die Porengröße der zugänglichen Mesoporen zu quantifizieren. Da die geschlossenen Mesoporen höchstwahrscheinlich ebenfalls eine Größenverteilung aufweisen, führte dieser Ansatz jedoch nicht zu einer vollständigen Trennung der beiden Porensysteme. Abschließend wurde ein Mechanismus postuliert, der durch eine

Abscheidung der gelösten SiO_2 -Spezies innerhalb der Porenhälsen die Unzugänglichkeit dieser Poren beschreibt.

Für eine vertiefte Analyse des Bildungsmechanismus der unzugänglichen Poren sind zusätzliche Physisorptions- und Kleinwinkelstreuexperimente vonnöten. Die Mesoporengröße lässt sich durch den adaptierten Nakanishi-Syntheseprozess einstellen.^[80] Hieraus ergibt sich die Fragestellung, ob der Anteil der unzugänglichen Poren durch eine Vergrößerung der mittleren Mesoporengrößen erhöht werden kann. Umgekehrt ist es denkbar, dass in Folge einer verkleinerten Mesoporengröße die unzugänglichen Poren komplett verschwinden. Es müssten folglich identische Monolithe mit unterschiedlichen Mesoporengrößen synthetisiert und analysiert werden, um den Bildungsmechanismus der unzugänglichen Mesoporen eingehender zu analysieren.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Monolithe mit PEEK ummantelt und im Durchfluss mit APTMS als Organokatalysator funktionalisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Homogenität der Katalysatorverteilung ausübt. Werden die Monolithe in Ethanol funktionalisiert, resultiert daraus eine homogene, longitudinale Funktionalisierung entlang der Monolithe, was mittels Argonphysisorption und elementaranalytischen Messungen demonstriert werden konnte. Diese Homogenität ist dabei unabhängig von der Temperatur (50 °C und 22 °C), der APTMS-Äquivalentmenge und der Mesoporengröße. Eine weiterführende Untersuchung mittels ToF-SIMS konnte zeigen, dass die Aminopropylgruppe innerhalb des gesamten Monolithen immobilisiert wurde.

Wird hingegen Toluol als Lösungsmittel verwendet, bewirkt dies die Bildung eines ausgeprägten Funktionalisierungsgradienten. Die separate Analyse der Anfangs- und Endstücke mittels Argonphysisorption offenbarte signifikante Unterschiede hinsichtlich der Porenvolumina und der spezifischen Oberflächen. Die Katalysatorbeladungen wiesen auf eine bevorzugte Funktionalisierung des Anfangsstücks hin, das teilweise selektiv funktionalisiert werden konnte. Die Inhomogenität der Katalysatorverteilung ist ebenfalls unabhängig von der Temperatur (80 °C und 50 °C), der APTMS-Äquivalentmenge, der Mesoporengröße und der Flussrate. Diese Experimente legen nahe, dass das Lösungsmittel ein entscheidender Parameter ist, um homogen funktionalisierte Materialien zu erhalten. Diese Tatsache wird in der Literatur nicht diskutiert, sodass die gewonnenen Erkenntnisse als Ausgangspunkt für weitere Funktionalisierungsschritte dienen.

Obgleich die Funktionalisierungshomogenität zwischen Ethanol und Toluol variiert, sind zusätzliche Experimente mit anderen Lösungsmitteln notwendig. So ist beispielsweise die Verwendung eines polaren, jedoch aprotischen Lösungsmittels (z.B. Acetonitril) denkbar. Diese besitzen eine ähnliche Polarität wie Ethanol, sind jedoch nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen imstande. Dadurch ließe sich der Einfluss der Polarität und der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Funktionalisierungshomogenität getrennt voneinander untersuchen.

Einige der funktionalisierten Monolithe wurden anschließend in der Knoevenagel-Kondensation im Durchfluss als heterogene Katalysatoren getestet. Es konnte dabei kein Einfluss des Funktionalisierungsgradienten auf die katalytischen Eigenschaften der Monolithe ermittelt werden. Vielmehr bestimmte die Oberflächenkonzentration des Katalysators die katalytischen Eigenschaften der Reaktoren. Durch die gezielte Verringerung der Oberflächenkonzentration erzielten beide Monolithe höhere Ausbeuten, obwohl sich die Katalysatormenge innerhalb der Reaktoren verringerte. Dies wird dem kooperativen Effekt der Aminopropyl- und Silanolgruppen zugeschrieben, infolgedessen die Reaktion durch Wasserstoffbrückenbindungen beschleunigt wird.^[63] Die Ausbeuten der funktionalisierten Monolithe-I sind größer als denjenigen, die für die funktionalisierten Monolithe-II erhalten wurden, was vermutlich auf die größere Katalysatormenge innerhalb der Reaktoren zurückzuführen ist. Die Normierung der Katalyseergebnisse auf die Katalysatormenge (TOF) zeigte, dass die funktionalisierten Monolith-II-Reaktoren (größere Mesoporen) eine höhere Effizienz hinsichtlich der pro Katalysatormotiv und Zeit gebildeten Produktmoleküle aufweisen als die Reaktoren auf der Basis von Monolith-I (kleinere Mesoporen). Durch das Zusammenschalten zweier Monolithe wurde ein „*Numbering-Up-Setup*“ etabliert, wodurch die Ausbeuten bei weiterhin geringen Rückdrücken gesteigert werden konnten. Die funktionalisierten Monolithe eignen sich ebenfalls als Durchflussreaktor für mehrere Produkte, was durch die Variation der Aldehyde demonstriert werden konnte. Nach einem Langzeittest über 66 Stunden zeigte ein funktionalisierter Monolith eine Abnahme der katalytischen Leistung (ca. 10% alle 24 h). Diese Abnahme resultierte aus der kovalenten Anbindung eines der Edukte, wodurch die katalytisch aktive Aminopropylgruppe deaktiviert wurde. Durch eine säurekatalysierte Spaltung des Amids mit HCl wurde versucht, den Katalysator zu regenerieren. Die verwendete Säurekonzentration reichte jedoch nicht aus, um das primäre Amin zu erhalten.

Die Ergebnisse dieses Kapitels erweitern die bisherigen Arbeiten (El Kadib *et al.* und Haas *et al.*)^[60,177] hinsichtlich des praktischen Einsatzes (*Produktscreening*, Langzeittest) der Monolithe maßgeblich. Für die umfassende Etablierung als Durchflussreaktor ist die Regenerierung des Aminopropylkatalysators jedoch entscheidend. Viele der bekannten Reaktionen zur Spaltung einer Amidbindung sind hingegen nicht für die verwendete Durchflussapparatur geeignet, da sie entweder korrosive oder reaktive Chemikalien beinhalten, die das Pumpensystem beschädigen würden. Um diesen Nachteil zu umgehen, bietet sich der Einsatz eines zusätzlichen Pumpensystems an, das nicht von diesen Chemikalien angegriffen wird. Dadurch ließe sich eine Reaktionsapparatur gestalten, in der der Reaktions- und Regenerierungskreislauf getrennt voneinander stattfinden. Im Idealfall könnte somit der Reaktor kontinuierlich betrieben werden.

Als Vergleichssystem wurden kommerziell erhältliche LiChrospher®-Partikel mit APTMS funktionalisiert und im Rahmen der Knoevenagel-Kondensation eingesetzt. Auch für dieses SiO₂-Material führte eine Reduzierung der Katalysatoroberflächenkonzentration zu höheren Ausbeuten des Kondensationsprodukts. Die LiChrospher® Si 60- und Si 100-Partikel wurden in HPLC-Säulen gefüllt und als Durchflussreaktoren getestet. Verglichen mit den funktionalisierten Monolithen zeigten sie eine etwas geringere katalytische Aktivität (bezogen auf die TOF), sofern Monolithe und Partikel mit vergleichbaren Mesoporengrößen betrachtet werden. Aufgrund der erhöhten Katalysatormenge konnten mit den funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikeln sowie mit den hintereinandergeschalteten Monolithen die höchsten Ausbeuten des Kondensationsprodukts erzielt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich die Kombination zweier funktionalisierter Monolithe untersucht. Aufgrund der niedrigen Rückdrücke ist es möglich, diese Anzahl zu erhöhen, was die Durchflusskatalyse noch mit handelsüblichen HPLC-Pumpen ermöglicht. Weiterhin sollte der apparative Aufbau durch eine oder mehrere Zwischensäulen erweitert werden, um das nicht-reagierte Edukt von der Reaktionslösung abzutrennen und erneut dem Ausgangsreservoir zuzuführen. Dadurch ließe sich die Effizienz des gesamten Prozesses maßgeblich steigern. Als abschließender Ausblick ist der Einsatz der aminofunktionalisierten Monolithe im Rahmen einer Mehrstufensynthese zu nennen.^[166,235] Durch die Kombination mehrerer unterschiedlich funktionalisierter Monolithe ist der Aufbau auch komplizierterer Substanzen möglich, ohne auf die Vorteile der Durchflusskatalyse zu verzichten.

5 Experimentaltteil

5.1 Charakterisierungsmethoden

Physisorptionsmessungen

Alle Physisorptionsmessungen wurden mit einem Gassorptionsgerät des Typs „Autosorb iQ2“ der Firma Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FL, USA) durchgeführt. Die Stickstoffmessungen wurden bei 77 K mit flüssigen Stickstoff und die Argonmessungen bei 87 K mithilfe eines Kryostaten (CryoSync®) durchgeführt. Die monolithischen Proben wurden gemörstert, bevor sie in die Probengefäße überführt wurden, wohingegen alle LiChrospher®-Proben direkt in die Probengefäße überführt wurden. Die spezifischen Oberflächen wurden mit dem Brunauer-Emmett-Teller-Modell (BET) in einem Relativdruckbereich von ca. $p/p_0 = 0,05–0,30$ berechnet. Die kumulativen sowie differenziellen Porenvolumina wurden mit NLDFT-Kernen bestimmt (N_2 bei 77 K auf Zeolithen/ SiO_2 mit einem zylindrischen Porenmodell, Ar bei 87 K auf Zeolithen/ SiO_2 mit einem zylindrischen Porenmodell, jeweils Moving Point Average (MPA) = 5 bei allen Proben). Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software ASiQwin, Version 4.0. Vor jeder Messung wurden die unfunktionalisierten Proben bei 150 °C und die funktionalisierten Proben bei 100 °C für 20 Stunden ausgeheizt.

Quecksilberporosimetrie (MIP)

Die Bestimmung der Makroporenvolumina und -größen erfolgte mit einem Quecksilber-Porosimeter des Typs „Pascal 140/400“ der Firma Thermo Fisher Scientific (Rodano, Italien). Als Druckbereich wurden 0-400 MPa gewählt. Die Makroporenvolumina wurden mithilfe der Washburn-Gleichung und der Gerätesoftware (Sol.I.D) berechnet. Dabei wurde für Quecksilber eine Oberflächenspannung von $0,48 \text{ N m}^{-1}$ und ein Kontaktwinkel von 140° angenommen.

Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)

Die Neutronenmessungen wurden an dem Kleinwinkelstreuinstrument „V16“ in der Neutronenhalle des Reaktors BER-II am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) durchgeführt. Der Neutronenfluss betrug ca. $2 \cdot 10^6 \text{ n (cm}^2 \text{ s)}^{-1}$. Die Proben wurde vor den Messungen an einem Gassorptionsgerät des Typs „Autosorb iQ1“ der Firma Quantachrome Instruments

(Boynton Beach, FL, USA) bei 150 °C für zwei Stunden ausgeheizt. Anschließend wurden die Proben in eine Glovebox überführt und dort in die Messzelle eingebaut. Die Messungen wurden bei 77 K mit Hilfe eines Kryostaten durchgeführt. Der Abstand des Detektors betrug 4 m.

Gaschromatographie (GC)

Die qualitativen und quantitativen Reaktionskontrollen erfolgten mit einem Gaschromatographen des Typs „7890B“ der Firma Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Das Gerät wurde zusammen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer des Typs „5977 B MSD“ betrieben. Die Auftrennung der Substanzen geschah innerhalb einer gepackten Säule des Typs „Optima 17 MS“ mit Helium als Trägergas. Die Auswertung erfolgte mithilfe der Gerätesoftware „MassHunter Quantitative Analysis“, Version B.09.00. *n*-Hexadecan wurde bei allen Kalibriergeraden als interner Standard verwendet.

Elementaranalyse (EA)

Elementaranalytische Messungen wurden mit einem Analysator des Typs „Vario MICRO cube“ der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (Langenselbold) durchgeführt. Helium wurde dabei als Trägergas mit einer Flussrate von 200 mL min⁻¹ verwendet. Die Proben wurden bei 1148 °C mit 5 mg O₂ innerhalb von 90 Sekunden verbrannt.

Time-of-Flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Die ToF-SIMS-Messungen wurden mit dem Gerät „ToF.SIMS 5“ der Firma IONTOF GmbH (Münster) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Bi³⁺-Ionen betrug 25 keV und die Stromstärke des Primärionenstrahls 0,167 pA. Alle Spektren wurden im positiven Ionenmodus aufgenommen. Die Analysefläche betrug 150 x 150 μm², die Rastergröße 256 x 256 Pixel. Für die Kalibrierung wurde eine Ionendosis von 10¹² Ionen cm⁻² verwendet, mit der die primäre Ionendosis und damit die gesamte Ionenanzahl bestimmt wurden. Das Sekundärionensignal (Si⁺, CNH₄⁺) wurde auf die Gesamtionenanzahl normiert. Bedingt durch die poröse Struktur und die Rauigkeit der Oberfläche betrug die Auflösung $m/\Delta m = 1800$ bei $m/z = 27.06$ u (Si⁺). Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Instrumentensoftware SurfaceLab, Version 7.0.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die morphologische Charakterisierung der SiO₂-Monolithe und der LiChrospher®-Partikel wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs „Smart SEM MERLIN der Firma Carl Zeiss (Jena) durchgeführt. Die Aufnahmen wurden bei einem Probenstrom von 100 pA und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV aufgenommen (Arbeitsabstand: 3,8–3,7 mm). Als Einstellungen wurden für den Elektronenstrahl der *crossover-free*-Modus sowie für die Bildgenerierung der Pixel- und Liniendurchschnittswert eingestellt. Die Proben wurden vor der Messung mit Platin beschichtet.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die ¹H- und ¹³C-Spektren wurden mit einem 400 Hz Spektrometer des Typs „Avance III HD“ der Firma Bruker BioSpin GmbH (Rheinstetten) bei 25 °C aufgenommen. Die Spektren wurden auf das Signal des Lösungsmittels (CDCl₃) kalibriert ($\nu = 7,26$ ppm (¹H) und 77,16 ppm (¹³C)).

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren der (un-)funktionalisierten SiO₂-Materialien wurden mit einem FTIR-Spektrometer mit einem austauschbaren DRIFT-Einsatz des Typs „Alpha II“ der Firma Bruker Optik (Ettlingen) aufgenommen. Für die Knoevenagel-Kondensationsprodukte erfolgte die Messung der IR-Spektren in Form eines KBr-Presslings mit einem Spektrometer des Typs „IFS25“ der Firma Bruker Optik. Alle Spektren wurden mit 80 Scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Gerätesoftware OPUS, Version 7.2.139.1294.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden in einem automatisierten Ofen des Typs „NETZSCH STA 409“ mit einem gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer des Typs „QMS 403 Aeolos“ der Firma Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG (Selb) durchgeführt. Die Proben wurden in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft (80% N₂, 20% O₂) bei einer Flussrate von 30 mL min⁻¹ und einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ bei bis zu 1000 °C verbrannt. Zum Schutz der Waage vor Korrosion wurde Argon mit einer Flussrate von 20 mL min⁻¹ verwendet.

Elektrospray-Massenspektrometrie (ESMS)

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit einem micrOTOF II der Firma Bruker Daltonics (Bremen) aufgenommen. Als Protonierungsmittel wurde Methanol verwendet. Die angelegte Spannung betrug 2,35 kV.

Heliumpyknometrie

Die Dichte des SiO₂-Skeletts der SiO₂-Monolithe wurden mit einem Heliumpyknometer des Typs „AccuPyc II TEC“ der Firma Micromeritics (Unterschleissheim) bestimmt.

HPLC-Pumpen und Säulenofen

Die katalytischen Testexperimente der SiO₂-Monolithe und der gepackten LiChrospher®-Säulen im kontinuierlichen Durchfluss wurden mit zwei HPLC-Pumpen (L-6000 und L-2130) der Firma Hitachi (Japan) durchgeführt. Die Temperierung erfolgte in einem Säulenofen des Typs L-7300 der Firma Hitachi.

5.2 Chemikalien und Materialien

Im Folgenden sind alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel aufgelistet (Tabelle 11). Getrennt davon sind in Tabelle 12 die verwendeten Polymere sowie in Tabelle 13 die LiChrospher®-Partikel mitsamt ihrer Porositätsparameter aufgelistet.

Tabelle 11: Liste der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel.

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	TCI	98%
(3-Aminopropyl)trimethoxysilan	Sigma-Aldrich	97%
4-Anisaldehyd	TCI	> 99,0%
Benzaldehyd	Aldrich	≥ 99,5%
Biphenyl-4-carboaldehyd	Aldrich	99%
4-Chlorobenzaldehyd	Aldrich	97%
Chloroform D	Eurisotop	99,80% D
Cyclopentylmethylether	Carl Roth	≥ 99%
Dichlormethan	VWR	≥ 95,5%

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad
Ethanol	Acros Organics	99,9%, H ₂ O < 50 ppm
Ethanol	Fisher Chemical	99,8%
Ethylcyanoacetat	Aldrich	> 99%
Essigsäure	VWR	> 99%
<i>n</i> -Hexadecan	TCI	> 99,5%
Methanol	Chemsolute	99,85%
Methyl- <i>tert</i> -Butylether	Carl Roth	> 99%
Propylamin	Acros Organics	> 99%
Tetraethoxysilan	VWR	> 99%
Tetramethoxysilan	Acros Organics	99%
4-Tolualdehyd	Aldrich	97%
Toluol	Acros Organics	99,85%, H ₂ O < 50 ppm
Toluol	Acros Organics	> 99%
Urea	Sigma-Aldrich	≥ 99,5%

Tabelle 12: Liste der verwendeten Polymere.

Polymer	Hersteller	Molekulargewicht / g mol ⁻¹
Poly(ethylen)glykol	Fluka	$M_w = 10000$
PIB ₅₀ - <i>b</i> -PEO ₄₅	BASF	$M_w = 3000$

Tabelle 13: Liste der kommerziell erworbenen, porösen LiChrospher®-Partikel. Die Porositätsparameter wurden anhand des Adsorptionsastes der entsprechenden Argonisothermen (NLDFT, zylindr. Porenmodell, MPA = 5) berechnet.

	LiChrospher® 60	LiChrospher® 100	LiChrospher® 300
Partikelgröße / μm	5–7	5–7	5–7
d_{Pore} / nm	6,3	12,6	37,3
V_{Pore} / cm ³ g ⁻¹	0,75	1,11	0,78
$S_{\text{BET}}(\text{Ar})$ / m ² g ⁻¹	578	318	72

Für die Ummantelung der SiO₂-Monolithe wurden PEEK-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von ¼“ und einem Innendurchmesser von 3,17 mm der Firma BGB Analytik Vertrieb GmbH (Lörrach) verwendet. Die PTFE-Schrumpfschläuche (Schrumpfrate 4:1) wurden von der Firma AUTECH GmbH (Bad Bellingen) erworben.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Herstellung der SiO₂-Monolithreaktoren

5.3.1.1 Synthese der SiO₂-Monolithe

Die Synthese der SiO₂-Monolithe basiert auf einer modifizierten Sol-Gel-Reaktion (Nakanishi-Prozess).^[32,34,84] 1,21 g Poly(ethylen)glykol 10k und 0,900 mg Harnstoff wurden in 10 mL 0,01 M Essigsäure bei 22 °C gelöst. Die klare Lösung wurde anschließend für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 5,75 g Tetramethoxysilan (TMOS) wurde die Lösung für weitere 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Parallel dazu wurden zehn Edelstahlröhrchen (Innendurchmesser 4,5 mm, Länge 14 cm) in einem Thermostaten (Julabo F26, Julabo GmbH, Seelbach) bei 22 °C temperiert. Um den Temperaturunterschied zwischen der Präkursorlösung und dem Wasserbad zu minimieren, wurde die Lösung für 10 Minuten bei 22 °C temperiert. Anschließend wurden jeweils 1,2 mL der bereits etwas viskosen, klaren Lösung mit einer Spritze und einer Kanüle in die Stahlröhrchen überführt und die obere Öffnung der Edelstahlröhrchen verschlossen. Die Gelierung erfolgte innerhalb der Edelstahlröhrchen bei 22 °C für 18 Stunden.

Die gelierten Monolithe wurden durch leichtes Klopfen aus den Edelstahlröhrchen entnommen und jeweils fünf Monolithe in ein 50 mL Zentrifugenröhrchen überführt und mit 45 mL einer Harnstoff-Essigsäurelösung versetzt (9 g Harnstoff in 100 mL 0,01 M Essigsäure). Zur Generierung der Mesoporen wurde die Lösung im Ofen hydrothermal behandelt (Temperaturprogramm siehe Tabelle 14). Die Zentrifugenröhrchen wurden bei ca. 40 °C aus dem Ofen entnommen, die Harnstofflösung dekantiert und jeweils fünf Monolithe mit 45 mL Methanol versetzt (Lösungsmittelaustausch). Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel dekantiert und erneut 45 mL Methanol hinzugeben. Der Lösungsmittel-austausch wurde insgesamt dreimal wiederholt. Die Monolithe wurden über Nacht im Abzug vorgetrocknet, ehe der abschließende Kalzinierungsschritt im Ofen bei 330 °C erfolgte (Temperaturprogramm siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Temperaturprogramme der Hydrothermalbehandlung und der Kalzinierung beider SiO₂-Monolithe. Die Zahlen in den Klammern geben die Dauer der jeweiligen Heizrampe an.

	Monolith-I	Monolith-II
Hydrothermalbehandlung	RT → 80 °C (10 h) Abkühlen auf RT	RT → 95 °C (11 h) 95 °C halten für 10 h Abkühlen auf RT
Kalzinierung	RT → 330 °C (10 h) 330 °C halten für 15 h	RT → 330 °C (10 h) 330 °C halten für 15 h

5.3.1.2 Ummantelung der SiO₂-Monolithe

Die kalzinierten SiO₂-Monolithe (Länge: 6-7 cm, Durchmesser: ca. 3 mm) wurden in zurechtgeschnittene, zylindrische PEEK-Röhrchen platziert, welche anschließend von einem PTFE-Schrumpfschlauch umhüllt wurden.^[229] Die Ummantelung der Monolithe erfolgte in einem Ofen bei 362 °C (Haltedauer: 60 Minuten). Um eine dichte Verbindung zwischen den Monolithen und dem PEEK-Röhrchen zu garantieren, ist eine exakte Platzierung innerhalb des Ofens ausschlaggebend.

5.3.2 Synthese des SiO₂-Materials mit kugelförmigen Mesoporen

In einem Schnappdeckelglas (25 mL) wurden 1,33 mL (0,6 mmol) Tetraorthosilicat (TEOS) in 5 mL reinst. Ethanol gelöst.^[222,223,254] In einem zweiten Schnappdeckelglas (25 mL) wurden 200 mg PIB₅₀-*b*-PEO₄₅-3000 in 10 mL reinst. Ethanol bei 40 °C im Ultraschallbad gelöst (ca. 20 Minuten). Beide Lösungen wurden vereinigt, mit 0,4 mL dest. Wasser versetzt und fünf Minuten bei 22 °C gerührt. Nach der Zugabe von ca. 0,1 mL konz. Salzsäure wurde die Lösung für eine Stunde gerührt. Die Lösung wurde danach gleichmäßig auf sechs PTFE-Becher (5 mL) verteilt, welche anschließend unter einem Glasdom auf einer Heizplatte bei 40 °C erwärmt wurden. Nach 48 Stunden war die Lösung eingetrocknet, sodass die PTFE-Becher bei 50 °C im Vakuumofen weiter getrocknet werden konnten, um noch verbliebene Lösungsmittelreste zu entfernen. Abschließend wurde der farblose, glasige Feststoff in einen Tiegel überführt und für zwölf Stunden bei 400 °C (Aufheizzeit: sechs Stunden) kalziniert.

5.3.3 Funktionalisierung der porösen SiO₂-Materialien

5.3.3.1 Funktionalisierung der ummantelten SiO₂-Monolithe im

Durchfluss

Die ummantelten SiO₂-Monolithe wurden vor jedem Funktionalisierungsexperiment bei 80 °C für 24 Stunden vorgetrocknet. Bezogen auf 20 mg SiO₂ (entspricht 1 cm Länge der ummantelten Monolithe) wurde 1 mL des trockenen Lösungsmittels (Ethanol oder Toluol) in ein ausgeheiztes 15 mL Schlenkrohr (unter Argon) überführt und die jeweilige Menge APTMS hinzugegeben (Tabelle 15 und Tabelle 16). Die HPLC-Pumpe wurde mit 10 mL Lösungsmittel gespült, der ummantelte Monolith mithilfe eines Gewindeadapters und PTFE-Dichtungsband mit der Pumpe verbunden und mit dem Lösungsmittel bei einer Flussrate von 1,0 mL min⁻¹ gespült (im Falle der Funktionalisierung bei höheren Temperaturen wurde der ummantelte Monolith in einem Säulenofen platziert). Der Ansaugschlauch der HPLC-Pumpe wurde nun zügig in die APTMS-Lösung getaucht und die Öffnung großzügig mit Parafilm® verschlossen. Anschließend wurde die APTMS-Lösung bis kurz vor den Monolithen gepumpt, bevor der von dem Monolithen wegführende Schlauch in das Schlenkrohr über der APTMS-Lösung fixiert wurde. Die Öffnung des Schlenkrohres wurde erneut mit Parafilm® abgedichtet. Die APTMS-Lösung wurde für 18 Stunden mit einer Flussrate von 0,2 mL min⁻¹ durch den Monolithen gepumpt. Danach wurde der Monolith mit 25 mL Toluol und 25 mL Ethanol (Funktionalisierung in Toluol) bzw. 50 mL Ethanol (Funktionalisierung in Ethanol) gespült, um Reste des APTMS aus dem Monolithen zu entfernen. Abschließend wurden die Gewinde an beiden Enden des Monolithen abgeschraubt und dieser bei 80 °C für 24 Stunden getrocknet. Die getrockneten Monolithe wurden unter einer Argonatmosphäre gelagert, um eine Deaktivierung der Aminofunktion durch CO₂ zu verhindern.

Tabelle 15: Ansatzgrößen der funktionalisierten SiO₂-Monolithe auf der Basis von Monolith-I.

Versuch	Lösungsmittel	<i>T</i> / °C	<i>m</i> _{Silica} / mg	Äq. APTMS	<i>n</i> _{APTMS} / mmol	<i>V</i> _{APTMS} / µL
M1-1	Ethanol	50	110	0,2	0,11	20
M1-2		50	124	0,5	0,33	57
M1-3		50	110	1,0	0,56	98
M1-4		RT	140	0,5	0,35	62
M1-5	Toluol	80	114	0,2	0,12	20

Versuch	Lösungsmittel	$T / ^\circ\text{C}$	$m_{\text{Silica}} / \text{mg}$	Äq. APTMS	$n_{\text{APTMS}} / \text{mmol}$	$V_{\text{APTMS}} / \mu\text{L}$
M1-6	Toluol	80	114	0,5	0,29	52
M1-7	Toluol	80	114	1,0	0,58	104
M1-8	Toluol	50	120	0,5	0,31	54

Tabelle 16: Ansatzgrößen der funktionalisierten SiO₂-Monolithen auf der Basis von Monolith-II.

Versuch	Lösungsmittel	$T / ^\circ\text{C}$	$m_{\text{Silica}} / \text{mg}$	Äq. APTMS	$n_{\text{APTMS}} / \text{mmol}$	$V_{\text{APTMS}} / \mu\text{L}$
M2-1	Ethanol	50	120	0,2	0,05	9
M2-2		50	116	0,5	0,13	22
M2-3		50	120	1,0	0,27	48
M2-4		RT	132	0,5	0,15	26
M2-5	Toluol	80	106	0,2	0,06	10
M2-6		80	90	0,5	0,10	17
M2-7 ^a		80	120	0,5	0,13	23
M2-8 ^b		80	128	0,5	0,15	26
M2-9		80	118	1,0	0,28	49
M2-10		50	124	0,5	0,14	25

a) Flussraten von 0,2 mL min⁻¹ auf 0,5 mL min⁻¹ erhöht. b) Flussraten von 0,2 mL min⁻¹ auf 1,0 mL min⁻¹ erhöht.

5.3.3.2 Funktionalisierung der LiChrospher®-Partikel

Die entsprechende Menge der LiChrospher®-Partikel (Tabelle 17) wurde in ein 50 mL Schlenkrohr gegeben und bei 150 °C für zwei Stunden ausgeheizt ($p = 0,01\text{--}0,05$ mbar). Unter einer Argonatmosphäre wurden die Partikel in trockenem Toluol oder Ethanol (1 mL Lösungsmittel pro 40 mg SiO₂) unter leichtem Rühren (125 rpm) suspendiert. Nach der Zugabe von APTMS erfolgte die Funktionalisierung bei 80 °C für 18 Stunden. Die Suspension wurde auf 22 °C abgekühlt, in ein 15 mL Zentrifugenröhrchen überführt und bei 7000 rpm für zehn Minuten zentrifugiert, um die überstehende Lösung zu dekantieren. Anschließend wurden 8 mL Dichlormethan hinzugeben, die Partikel suspendiert und bei 6000 rpm für zehn Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde erneut dekantiert und die Partikel in 8 mL Methanol suspendiert. Die Suspension wurde bei 7000 rpm für zehn Minuten zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Der Waschschrift wurde mit 8 mL eines Methanol-Wasser-Gemischs ($V = 1:1$) und mit 8 mL Methanol wiederholt. Die Partikel wurden danach für 18 Stunden bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Abschließend erfolgte die Trocknung der funktionalisierten Partikel bei 80 °C für 24 Stunden.

Tabelle 17: Ansatzgrößen der funktionalisierten LiChrospher®-Partikel.

Versuch	Material	m_{Silica} / mg	Äq. APTMS	n_{APTMS} / mmol	V_{APTMS} / μL
L60-1	Si-60	300	0,1	0,14	24
L60-2	Si-60	200	0,2	0,18	31
L60-3 ^a	Si-60	1000	0,2	0,87	155
L60-4	Si-60	300	0,5	0,66	115
L60-5	Si-60	300	1,0	1,40	236
L100-1	Si-100	300	0,1	0,07	13
L100-2	Si-100	300	0,2	0,15	27
L100-3 ^a	Si-100	1000	0,2	0,43	74
L100-4	Si-100	300	0,5	0,36	62
L100-5	Si-100	300	1,0	0,71	124
L300-1	Si-300	400	0,2	0,04	7,4
L300-2	Si-300	400	0,5	0,11	19
L300-3	Si-300	400	1,0	0,22	38

a) Diese Ansätze wurden für die Füllung der beiden HPLC-Säulen verwendet.

5.3.4 Katalytische Testreaktionen

5.3.4.1 Homogene Knoevenagel-Kondensation

253 μL dest. Benzaldehyd (2,5 mmol) und 267 μL Ethylcyanoacetat (2,5 mmol) wurden in 4,48 mL Ethanol (reinst.) bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von 10,3 μL (0,125 mmol, 5 Mol-%) Propylamin gestartet. Nach definierten Zeitabständen wurden 75 μL der Reaktionslösung als Aliquot entnommen, um den Umsatz mittels quantitativer GC zu bestimmen.

5.3.4.2 Heterogene Knoevenagel-Kondensation im Batchreaktor

Zu einer Lösung aus dest. Benzaldehyd (0,5 mol L^{-1}) und Ethylcyanoacetat (0,5 mol L^{-1}) in Ethanol (reinst.) wurde die entsprechende Menge des heterogenen Katalysators gegeben (Tabelle 18) und die Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Nach definierten Zeitabständen wurde die Suspension zwei Minuten bei 7000 rpm zentrifugiert und 75 μL der überstehenden, klaren Lösung aliquotiert und der Umsatz mittels quantitativer GC bestimmt. Der Katalysator wurde nach der Entnahme des Aliquots schnellstmöglich resuspendiert.

Tabelle 18: Reaktionsansätze der heterogenen Katalyse mit den funktionalisierten LiChrospher®-Partikeln.

Material	$X_{\text{Kat}} / \text{mmol g}^{-1}$	$X_{\text{OF}} / \mu\text{mol m}^{-2}$	m / mg	$n_{\text{Kat}} / \text{mmol}$	$n_{\text{Kat}} / \text{Mol-\%}$
L60-4	1,59	2,8	30	0,048	5,0
L60-4	1,59	2,8	15	0,024	2,5
L60-2	0,76	1,3	60	0,048	5,0
L60-2	0,76	1,3	30	0,024	2,5
L60-2	0,76	1,3	22	0,017	1,8
L60-1	0,34	0,6	83	0,024	2,5
L100-4	1,23	3,9	40	0,048	5,0
L100-4	1,23	3,9	20	0,024	2,5
L100-2	0,56	1,8	80	0,048	5,0
L100-2	0,56	1,8	40	0,024	2,5
L300-2	0,23	3,2	120	0,024	2,5

5.3.4.3 Heterogene Knoevenagel-Kondensation im Monolithreaktor

Die funktionalisierten Monolithe wurden mit einer HPLC-Pumpe verbunden und mit 10 mL Ethanol (reinst.) gespült (Im Falle des Katalysetests bei 60 °C wurde der Monolith bei 60 °C im Säulenofen temperiert). Anschließend wurde der Ansaugschlauch in eine Lösung aus dest. Benzaldehyd ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) und Ethylcyanoacetat ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) in Ethanol (reinst.) getaucht und die Reaktionslösung bis kurz vor den Monolithen gepumpt. Nun wurde die Reaktionslösung mit den entsprechenden Flussraten durch den Monolithen gepumpt und nach definierten Zeitabständen Aliquote entnommen, bis sich ein konstanter Umsatz einstellte. Zwischen zwei unterschiedlichen Flussraten wurde der Monolith mit 10 mL Ethanol (reinst.) bei einer Flussrate von $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ gespült, um die Reaktanten aus dem Reaktor zu entfernen. Nach der Reaktion wurden die Monolithe mit 20 mL Ethanol (reinst.) gespült, bei 80 °C für 24 Stunden getrocknet und innerhalb einer Argonatmosphäre gelagert.

Da die funktionalisierten Monolithe für die Charakterisierung mittels Argonphysisorptions- und elementaranalytischen Messungen zerstört werden mussten, wurden für die Katalysetests im Durchfluss analoge Reaktoren hergestellt, deren Ansatzgrößen sich an denjenigen in Tabelle 15 und Tabelle 16 orientieren, aufgrund der unterschiedlichen Länge der Monolithe jedoch etwas variieren (Tabelle 19).

Tabelle 19: Ansatzgrößen der im Rahmen der Durchflussskatalyse verwendeten funktionalisierten SiO₂-Monolithe.

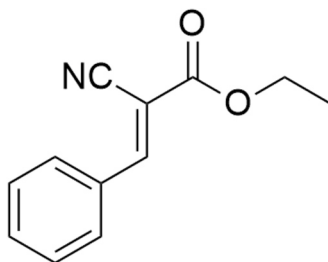
Reaktor	Lösungsmittel	<i>T</i> / °C	<i>m</i> _{Silica} / mg	Äq. APTMS	<i>n</i> _{APTMS} / mmol	<i>V</i> _{APTMS} / μL
I-A	Toluol	50	134	0,5	0,33	58
I-B	Ethanol	50	130	0,5	0,33	57
I-C	Ethanol	22	122	0,5	0,29	51
I-D	Ethanol	50	116	0,2	0,13	23
II-A	Ethanol	50	124	0,5	0,15	26
II-B	Ethanol	22	140	0,5	0,16	28
II-C	Toluol	80	118	0,2	0,06	10

5.3.4.4 Heterogene Knoevenagel-Kondensation im Monolithreaktor: Hintereinanderschalten zweier funktionalisierter Monolithe

Die Reaktionsdurchführung entspricht derjenigen für die Durchflussskatalyse mit einem einzelnen Monolithen, jedoch wurden hier zwei Monolithe durch eine kurze Verbindung über zwei Gewindeadaptern miteinander verbunden.

5.4 Synthese und Charakterisierung der Knoevenagel-Produkte

(*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat



In einem 5 mL Rundkolben wurden 253 μ L (2,5 mmol, 1,0 Äq.) dest. Benzaldehyd, 267 μ L (2,5 mmol, 1,0 Äq.) Ethylcyanoacetat und 20,5 μ L (0,25 mmol, 10 Mol-%) Propylamin in 5 mL Ethanol (reinst.) gelöst. Die Lösung rührte für zwei Stunden bei Raumtemperatur. Die gelbliche Lösung wurde mit 1,5 mL dest. Wasser versetzt und über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt, woraufhin ein farblose Feststoff ausfiel. Dieser wurde mit einem Büchnertrichter abfiltriert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Der farblose Feststoff wurde bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und vermindertem Druck ($\sim 0,01\text{ mbar}$) für mehrere Stunden getrocknet. Ausbeute: 479 mg (95%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,25$ (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 7,99 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,57–7,48 (m, 3 H, CH_{Ar}), 4,39 (q, 2 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1,40 (t, 3 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 162,6$ (C_q , COO), 155,1 (CH , CHCCN), 133,4 (CH , CH_{Ar}), 131,6 (C_q , C_{Ar}), 131,2 (CH , CH_{Ar}), 129,4 (CH , CH_{Ar}), 115,6 (C_q , CN), 103,2 (C_q , CCOO), 62,8 (CH_2 , COOCH_2), 14,3 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3431,2\ 3030,2\ 3002,0\ 2223,5\ 1726,7\ 1607,2\ 1572,8\ 1496,9\ 1465,2\ 1445,2\ 1385,8\ 1367,2\ 1301,4\ 1256,4\ 1201,1\ 1088,3\ 1010,5\ 973,6\ 887,9\ 849,6\ 768,6\ 684,6\text{ cm}^{-1}$.

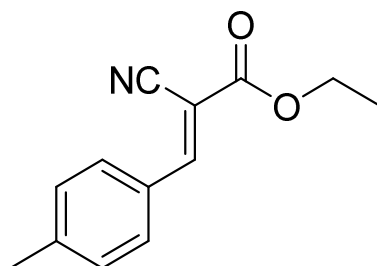
MS (ESI): $m/z = 224,0675\ [\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber. $m/z = 224,0687\ [\text{M}+\text{Na}]^+$).

CHN-Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$

Berechnet C: 71,61%; H: 5,52%; N: 6,96%

Gefunden: C: 71,52%; H: 5,38%; N: 6,85%

(E)-Ethyl-2-cyano-3-(4-methylphenyl)acrylat



In 4,4 mL Ethanol (reinst.) wurden 295 μ L (2,5 mmol) 4-Tolualdehyd und 267 μ L (2,5 mmol) Ethylcyanoacetat gelöst. Nach der Zugabe von 10,3 μ L (0,13 mmol, 5 Mol-%) Propylamin wurde die Lösung bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels GCMS überprüft (Bildung eines farblosen Niederschlages). Nach 4 Stunden wurde die überstehende Lösung abpipettiert und der farblose Feststoff mit 5 mL Ethanol versetzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 20 mbar sukzessive entfernt. Der Feststoff wurde über Nacht bei 30 °C und 0,01 mbar getrocknet. Es wurden 520 mg (97%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,21 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 7,90 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,30 (d, 2 H, CH_{Ar}), 4,38 (q, 2 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2,43 (s, 3 H, PhCH_3) 1,39 (t, 3 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 162,9 (C_q , COO), 155,1 (CH , CHCCN), 144,8 (CH , CH_{Ar}), 131,4 (C_q , C_{Ar}), 130,2 (CH , CH_{Ar}), 129,0 (CH , CH_{Ar}), 115,9 (C_q , CN), 101,7 (C_q , CCOO), 62,7 (CH_2 , COOCH_2), 22,0 (CH_3 , $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 14,3 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3029,8, 2995,8, 2216,6, 1724,8, 1596,1, 1513,7, 1462,5, 1419,1, 1385,2, 1322,3, 1272,1, 1208,2 1189,9 1131,3, 1093,3, 1019,6, 987,7, 970,5, 897,3, 847,2, 815,7, 761,1 cm^{-1} .

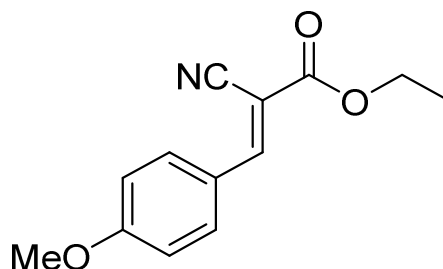
MS (ESI): m/z = 238,0836 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber. m/z = 238,0844 $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

CHN-Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$

Berechnet: C: 72,53%; H: 6,09%; N: 6,51%

Gefunden: C: 72,51%; H: 6,07%; N: 6,57%.

(*E*)-Ethyl-2-cyano-3-(4-methoxyphenyl)acrylat



In 4,4 mL Ethanol (reinst.) wurden 303 μ L (2,5 mmol) 4-Anisaldehyd und 267 μ L (2,5 mmol) Ethylcyanoacetat gelöst. Nach der Zugabe von 10,3 μ L Propylamin (0,13 mmol, 5 Mol-%) wurde die Lösung bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. Nachdem sich ein gelblicher Niederschlag bildete, wurde die Reaktionslösung filtriert und der Feststoff mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Dieser wurde anschließend bei 40 °C unter vermindertem Druck (0,01–0,03 mbar) für vier Stunden getrocknet. Es wurden 903 mg (90%) eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,16 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 7,99 (d, 2 H, CH_{Ar}), 6,98 (d, 2 H, CH_{Ar}), 4,36 (q, 2 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3,88 (s, 3 H, OCH_3) 1,38 (t, 3 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 163,9 (C_q , COCH_3), 163,2 (C_q , COO), 154,5 (CH , CHCCN), 133,7 (CH , CH_{Ar}), 124,5 (C_q , C_{Ar}), 116,3 (C_q , CN), 114,9 (CH , CH_{Ar}), 99,5 (C_q , CCOO), 62,5 (CH_2 , COOCH), 55,7 (CH_3 , OCH_3), 14,3 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3027,1, 2993,2, 2944,1, 2216,2, 1717,4, 1586,1, 1561,5, 1514,5, 1460,2, 1432,3, 1364,5, 1320,3, 1262,2, 1211,3, 1184,8, 1128,3, 1090,1, 1018,7, 986,2, 896,5, 838,3, 818,8, 766,4 cm^{-1} .

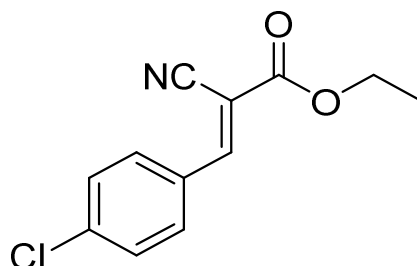
MS (ESI): m/z = 254,0789 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber. m/z = 254,0793 $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

CHN-Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$

Berechnet C: 67,51%; H: 5,67%; N: 6,06%

Gefunden: C: 67,43%; H: 5,73%; N: 6,06%.

(E)-Ethyl-2-cyano-3-(4-chlorophenyl)acrylat



In 5 mL Ethanol (reinst.) wurden 281 mg (2,0 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd und 231 μ L (2,0 mmol) Ethylcyanoacetat gelöst. Nach der Zugabe von 16 μ L (0,20 mmol, 10 Mol-%) Propylamin wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 10 mL dest. Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde bei 40 °C unter vermindertem Druck (0,01–0,03 mbar) für vier Stunden getrocknet. Es wurden 412 mg (87%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,19 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 7,93 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,48 (d, 3 H, CH_{Ar}), 4,39 (q, 2 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1,40 (t, 3 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 162,4 (C_q , COO), 155,5 (CH , CHCCN), 139,7 (C_q , C_{Ar}), 132,3 (CH , CH_{Ar}), 130,0 (C_q , C_{Ar}), 129,8 (CH , CH_{Ar}), 115,4 (C_q , CN), 103,6 (C_q , CCOO), 63,0 (CH_2 , COOCH_2), 14,3 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3036,1, 2989,8, 2954,1, 2901,7, 2223,4, 1957,6, 1917,4, 1732,1, 1658,5, 1612,4, 1588,5, 1564,0, 1491,9, 1446,5, 1410,9, 1385,3, 1410,9, 1385,3, 1364,0, 1310,4, 1262,4, 1199,8, 1109,6, 1080,2, 1020,5, 1011,0, 981,2, 899,0, 855,1, 832,4, 797,7, 761,5, 709,5 cm^{-1} .

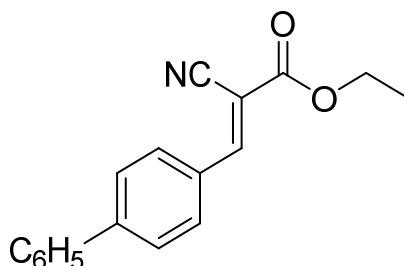
MS (ESI): m/z = 258,0298 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber. m/z = 258,0297 $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

CHN-Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$

Berechnet: C: 61,27%; H: 4,29%; N: 5,96%

Gefunden: C: 61,16%; H: 4,28%; N: 5,94%.

(*E*)-Ethyl-2-cyano-3-(1,1'-biphenyl)acrylat



In 4,7 mL Cyclopentylmethylether (CPME) wurden 456 mg (2,5 mmol) Biphenyl-4-carboxaldehyd und 267 μ L (2,5 mmol) Ethylcyanoacetat gelöst. Nach der Zugabe von 10,3 μ L (0,2 mmol, 8 Mol-%) Propylamin wurde die Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin sich ein gelber Niederschlag bildete. Die klare, überstehende Lösung wurde abpipettiert und der Feststoff in 5 mL CPME suspendiert. Dies wurde zweimal wiederholt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (T_{wasser} : 50 °C, p : 20 mbar). Es wurden 580 mg (83%) eines neonfarbenen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,28 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 8,08 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,73 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,64 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,49 (t, 2 H, CH_{Ar}), 7,42 (t, 1 H, CH_{Ar}), 4,40 (q, 2 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1,42 (t, 3 H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 162,8 (C_q , COO), 154,6 (CH , CHCCN), 146,1 (C_q , C_{Ar}), 139,5 (C_q , C_{Ar}), 131,8 (CH , CH_{Ar}), 130,5 (C_q , C_{Ar}), 129,2 (CH , CH_{Ar}), 128,7 (CH , CH_{Ar}), 127,9 (CH , CH_{Ar}), 127,3 (CH , CH_{Ar}), 115,8 (C_q , CN), 102,5 (C_q , CCOO), 62,8 (CH_2 , COOCH_2), 14,3 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3026,3, 2988,7, 2942,3, 2219,2, 1720,3, 1598,3, 1579,6, 1551,4, 1518,0, 1487,4, 1474,9, 1447,6, 1410,6, 1394,1, 1363,2, 1267,4, 1216,5, 1193,1, 1117,1, 1092,1, 1015,6, 978,6, 897,7, 842,9, 804,1, 770,2, 722,0, 712,3, 694,1 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 300,0996 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber. m/z = 300,1000 $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

CHN-Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$

Berechnet: C: 78,02%; H: 5,41%; N: 5,05%

Gefunden: C: 77,96%; H: 5,45%; N: 5,05%.

6 Literatur

- [1] G. Li, J. Xiao, W. Zhang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1828–1836.
- [2] Y. Zhang, Y. Zhang, Y. L. Sun, X. Du, J. Y. Shi, W. Wang, W. D. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6328–6334.
- [3] N. A. Brunelli, W. Long, K. Venkatasubbaiah, C. W. Jones, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 432–438.
- [4] I. del Hierro, Y. Pérez, M. Fajardo, *Mol. Catal.* **2018**, *450*, 112–120.
- [5] L. Marcoux, J. Florek, F. Kleitz, *Appl. Catal. A* **2015**, *504*, 493–503.
- [6] A. Dhakshinamoorthy, M. Opanasenko, J. Čejka, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 247–268.
- [7] L.-B. Sun, X.-Q. Liu, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5092–5147.
- [8] J. M. Andrés, M. Ceballos, A. Maestro, I. Sanz, R. Pedrosa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 628–635.
- [9] A. Zamboulis, N. Moitra, J. J. E. Moreau, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9322–9338.
- [10] S. Rostamnia, E. Doustkhah, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28238–28248.
- [11] U. Díaz, D. Brunel, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4083.
- [12] M. Ferré, R. Pleixats, M. Wong Chi Man, X. Cattoën, *Green Chem.* **2016**, *18*, 881–922.
- [13] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732–4762.
- [14] C. G. Frost, L. Mutton, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1687–1703.
- [15] I. Atodiresei, C. Vila, M. Rueping, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1972–1985.
- [16] R. Porta, M. Benaglia, A. Puglisi, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 2–25.
- [17] F. M. Akwi, P. Watts, *Chem. Commun.* **2018**, 13894–13928.
- [18] R. Gérardy, N. Emmanuel, T. Toupay, V. E. Kassin, N. N. Tshibalonza, M. Schmitz, J. C. M. Monbaliu, *European J. Org. Chem.* **2018**, 2301–2351.
- [19] K. Masuda, T. Ichitsuka, N. Koumura, K. Sato, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 1705–1730.
- [20] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *Chem. Commun.* **2004**, *2*, 2762–2763.
- [21] L. Soldi, W. Ferstl, S. Loebbecke, R. Maggi, C. Malmassari, G. Sartori, S. Yada, *J. Catal.* **2008**, *258*, 289–295.
- [22] L. Song, T. Bu, L. Zhu, Y. Zhou, Y. Xiang, D. Xia, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9468–9476.
- [23] R. Porta, M. Benaglia, A. Puglisi, A. Mandoli, A. Gualandi, P. G. Cozzi, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3534–3540.
- [24] B. Motos-Pérez, J. Roeser, A. Thomas, P. Hesemann, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 290–299.
- [25] K. Tanemura, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 392–396.
- [26] K. K. Unger, R. Skudas, M. M. Schulte, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 393–415.
- [27] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C. Pelisson, P. Boscario, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-tran, B. Coasne, F. Fajula, *Comptes rendus - Chim.* **2016**, *19*, 231–247.
- [28] A. Ghanem, T. Ikegami, *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 1945–1957.
- [29] A. Inayat, B. Reinhardt, J. Herwig, C. Küster, H. Uhlig, S. Krenkel, E. Raedlein, D. Enke, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4095–4114.

- [30] D. Enke, R. Gläser, U. Tallarek, *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88*, 1561–1585.
- [31] A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, A. Sachse, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 259–264.
- [32] K. Nakanishi, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 2518–2530.
- [33] K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 863–873.
- [34] T. Hara, S. Makino, Y. Watanabe, T. Ikegami, K. Cabrera, B. Smarsly, N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 89–98.
- [35] T. Hara, S. Mascotto, C. Weidmann, B. M. Smarsly, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3624–3635.
- [36] K. Hormann, V. Baranau, D. Hlushkou, A. Höltzel, U. Tallarek, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4187–4199.
- [37] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [38] K. A. Cychosz, M. Thommes, *Engineering* **2018**, *4*, 559–566.
- [39] B. M. Smarsly, H. Kaper, S. Mascotto, C. Weidmann, *Chem. Ing. Techn.* **2010**, *82*, 823–828.
- [40] C. J. Gommers, G. Prieto, P. E. De Jongh, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1488–1506.
- [41] C. J. Jafta, A. Petzold, S. Risse, D. Clemens, D. Wallacher, G. Goerigk, M. Ballauff, *Carbon* **2017**, *123*, 440–447.
- [42] F. Badaczewski, M. O. Loeh, T. Pfaff, S. Dobrotka, D. Wallacher, D. Clemens, J. Metz, B. M. Smarsly, *Carbon* **2019**, *141*, 169–181.
- [43] J. Méring, D. J. Tchoubar, *J. Appl. Cryst.* **1968**, *1*, 153–165.
- [44] B. Smarsly, C. Göltner, M. Antonietti, W. Ruland, E. Hoinkis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 831–840.
- [45] P. A. Albouy, A. Ayral, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3391–3397.
- [46] O. Sel, A. Brandt, D. Wallacher, M. Thommes, B. Smarsly, *Langmuir* **2007**, *23*, 4724–4727.
- [47] L. Zhao, Y. Li, P. Yu, X. Han, J. He, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1118–1126.
- [48] A. García, I. I. Slowing, J. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 024101.
- [49] D. Brühwiler, *Nanoscale* **2010**, *2*, 887–892.
- [50] E. Péré, H. Cardy, V. Latour, S. Lacombe, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 410–416.
- [51] A. Puglisi, R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzi, A. Gervasini, V. Bertacche, M. C. Sala, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 219–229.
- [52] D. Rath, S. Rana, K. M. Parida, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 57111–57124.
- [53] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, A. Badiei, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *397*, 166–191.
- [54] S. Ghosh, P. Bhanja, R. A. Molla, R. Khatun, S. M. Islam, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 2159–2165.
- [55] M. Mogharabi-Manzari, M. Amini, M. Abdollahi, M. Khoobi, G. Bagherzadeh, M. A. Faramarzi, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1542–1546.
- [56] H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3498–3501.
- [57] K. Morisato, S. Miyazaki, M. Ohira, M. Furuno, M. Nyudo, H. Terashima, K. Nakanishi, *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 7384–7387.
- [58] J. Chamieh, Y. Zimmermann, A. Boos, A. Hagège, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 7172–7176.
- [59] S. Y. Park, W. J. Cheong, *J. Sep. Sci.* **2016**, *39*, 1799–1803.
- [60] A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4969–4972.

- [61] R. Kohns, C. P. Haas, A. Hölzel, C. Splith, D. Enke, U. Tallarek, *React. Chem. Eng.* **2018**, *3*, 353–364.
- [62] D. Schneider, D. Mehlhorn, P. Zeigermann, J. Kärger, R. Valiullin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3439–3467.
- [63] K. K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879–2882.
- [64] K. K. Sharma, R. P. Buckley, T. Asefa, *Langmuir* **2008**, *24*, 14306–14320.
- [65] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2337–2345.
- [66] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2261–2264.
- [67] Y. Sun, C. Cao, P. Huang, S. Yang, W. Song, *RSC Adv.* **2015**, *60*, 86082–86087.
- [68] J. S. Schulze, J. Migenda, M. Becker, S. M. M. Schuler, R. C. Wende, P. R. Schreiner, B. M. Smarsly, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4107–4117.
- [69] B. P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127–132.
- [70] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663–677.
- [71] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [72] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [73] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [74] B. Smarsly, S. Polarz, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10473–10483.
- [75] X.-Y. Yang, Y. Li, A. Lemaire, J.-G. Yu, B.-L. Su, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2265–2307.
- [76] O. Núñez, K. Nakanishi, N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1191*, 231–252.
- [77] N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, T. Ikegami, *J. Chromatogr. A* **2002**, *965*, 35–49.
- [78] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 67–112.
- [79] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J. L. Rocca, *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 844–855.
- [80] T. Hara, S. Mascotto, C. Weidmann, B. M. Smarsly, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3624–3635.
- [81] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31–50.
- [82] R. K. Iler, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 25476–25488.
- [83] A. Feinle, M. S. Elsaesser, N. Hüsing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3377–3399.
- [84] R. Meinus, R. Ellinghaus, K. Hormann, U. Tallarek, B. M. Smarsly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *21*–24.
- [85] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 163–169.
- [86] R. Finsy, *Langmuir* **2004**, *20*, 2975–2976.
- [87] R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1168–1178.
- [88] L. T. Zhuravlev, V. V. Potapov, *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, *80*, 1119–1128.
- [89] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318.
- [90] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.

- [91] M. Ide, M. El-Roz, E. De Canck, A. Vicente, T. Planckaert, T. Bogaerts, I. Van Driessche, F. Lynen, V. Van Speybroeck, F. Thybault-Starzyk, P. Van Der Voort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 642–650.
- [92] B. Buszewski, S. Bocian, G. Rychlicki, M. Matyska, J. Pesek, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1232*, 43–46.
- [93] B. Albela, L. Bonneviot, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4115–4131.
- [94] N. Carlsson, H. Gustafsson, C. Thörn, L. Olsson, K. Holmberg, B. Åkerman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *205*, 339–360.
- [95] S. Hudson, E. Magner, J. Cooney, B. Kieran, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19496–19506.
- [96] A. Popat, S. B. Hartono, F. Stahr, J. Liu, S. Z. Qiao, G. Q. Lu, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2801–2818.
- [97] H.-T. Chen, B. G. Trewyn, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 187–191.
- [98] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *246*, 183–188.
- [99] M. Luechinger, R. Prins, G. D. Pirngruber, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 111–118.
- [100] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3285–3295.
- [101] N. Gartmann, D. Brühwiler, *Materials* **2011**, *4*, 1096–1103.
- [102] S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinistö, J. Vaittinen, T. T. Pakkanen, A. Root, *J. Phys. Chem B* **2004**, *108*, 11454–11463.
- [103] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 951–957.
- [104] K. K. Unger, *Porous Silica: its Properties and use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam. **1979**.
- [105] H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121*, 79–83.
- [106] M. Zhu, M. Z. Lerum, W. Chen, *Langmuir* **2012**, *28*, 416–423.
- [107] J. Timm, R. Marschall, *Adv. Sustain. Syst.* **2018**, *1700170*, 1700170.
- [108] S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinistö, *Langmuir* **2003**, *19*, 3461–3471.
- [109] E. Borodina, S. I. Karpov, V. F. Selemenev, W. Schwieger, S. Maracke, M. Fröba, F. Rößner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 224–231.
- [110] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, *22*, 11142–11147.
- [111] K. C. Vrancken, P. Van der Voort, I. Gillis-d’Hamers, E. F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3197–3200.
- [112] K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 492–499.
- [113] N. Gartmann, C. Schütze, H. Ritter, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 379–382.
- [114] S. M. Kanan, W. T. Y. Tze, C. P. Tripp, *Langmuir* **2002**, *18*, 6623–6627.
- [115] F. Shang, S. Wu, J. Guan, J. Sun, H. Liu, C. Wang, Q. Kan, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *103*, 181–190.
- [116] H. Ritter, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10667–10674.
- [117] J. C. Hicks, C. W. Jones, *Langmuir* **2006**, *22*, 2676–2681.
- [118] N. Gartmann, D. Brühwiler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6354–6356.
- [119] A. V Biradar, V. S. Patil, P. Chandra, D. S. Doke, T. Asefa, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8496–8499.

- [120] T. M. Suzuki, T. Nakamura, K. Fukumoto, M. Yamamoto, Y. Akimoto, K. Yano, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280*, 224–232.
- [121] S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 184–187.
- [122] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2000**, *15*, 1145–1146.
- [123] J. Florek, S. Giret, E. Juère, D. Larivière, F. Kleitz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14832–14854.
- [124] A. Danon, P. C. Stair, E. Weitz, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11540–11549.
- [125] F. Rezaei, R. P. Lively, Y. Labreche, G. Chen, Y. Fan, W. J. Koros, C. W. Jones, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3921–3931.
- [126] J. H. Park, J. M. Celedonio, H. Seo, Y. K. Park, Y. S. Ko, *Catal. Today* **2016**, *265*, 68–76.
- [127] M. Oschatz, M. Antonietti, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 57–70.
- [128] M. M. Ayad, N. A. Salahuddin, A. A. El-Nasr, N. L. Torad, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *229*, 166–177.
- [129] S. H. Wu, Y. Hung, C. Y. Mou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9972–9985.
- [130] Q. Wang, D. F. Shantz, *J. Catal.* **2010**, *271*, 170–177.
- [131] J. Florek, F. Chalifour, F. Bilodeau, D. Larivière, F. Kleitz, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2668–2676.
- [132] B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1730–1734.
- [133] I. E. Bylov, M. V. Vasylyev, Y. V. Bilokin, *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*, 997–1001.
- [134] R. H. Vekariya, H. D. Patel, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2756–2788.
- [135] J. C. Jung, E. Lim, Y. Lee, D. Min, J. Ricci, O. S. Park, M. Jung, *Molecules* **2012**, *17*, 2091–2102.
- [136] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1898**, *31*, 2596–2619.
- [137] H. S. Pawar, A. S. Wagh, A. M. Lali, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4962–4968.
- [138] E. V. Dalessandro, H. P. Collin, L. G. L. Guimarães, M. S. Valle, J. R. Pliego, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 5300–5307.
- [139] H. Moison, F. Texier-Boullet, A. Foucaud *Tetrahedron* **1987**, *43*, 537–542.
- [140] J. A. Cabello, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5195–5197.
- [141] X. Zhang, E. S. M. Lai, R. Martin-Aranda, K. L. Yeung, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *261*, 109–118.
- [142] H. Huo, X. Xu, T. Zhao, Y. Li, Y. Jiang, K. Lin, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4508–4517.
- [143] M. A. O. Lourenço, A. Mayoral, I. Díaz, A. R. Silva, P. Ferreira, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *217*, 167–172.
- [144] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2009**, *261*, 75–87.
- [145] Y. Tsutsumi, H. Koga, Z. D. Qi, T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 4314–4319.
- [146] J. Xu, K. Shen, B. Xue, Y. X. Li, Y. Cao, *Catal. Letters* **2013**, *143*, 600–609.
- [147] D. Macquarrie, D. Jackson, *Chem. Commun.* **1997**, *55*, 1781–1782.
- [148] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 75–82.
- [149] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 749–751.
- [150] D. D. Das, P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 829–833.

- [151] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *70*, 135–149.
- [152] Sujandi, E. A. Prasetyanto, S. E. Park, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *350*, 244–251.
- [153] Sujandi, S. E. Park, D. S. Han, S. C. Han, M. J. Jin, T. Ohsuna, *Chem. Commun.* **2006**, 4131–4133.
- [154] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 105.
- [155] D. J. Macquarrie, J. H. Clark, A. Lambert, J. E. G. Mdoe, A. Priest, *React. Funct. Polym.* **1997**, *35*, 153–158.
- [156] K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Mol. Diversity.* **2005**, *9*, 317–320.
- [157] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1763–1769.
- [158] S. L. Hruby, B. H. Shanks, *J. Catal.* **2009**, *263*, 181–188.
- [159] K. K. Sharma, A. Anan, R. P. Buckley, W. Ouellette, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218–228.
- [160] A. Kane, N. Deshpande, N. A. Brunelli, *AIChE Journal* **2019**, *65*, 16791.
- [161] E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1118–1126.
- [162] D. Esquivel, J. Amaro-Gahete, N. Caballero-Casero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, S. Rubio, P. Van Der Voort, F. J. Romero-Salguero, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 2373–2382.
- [163] G. Jas, A. Kirschning, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5708–5723.
- [164] J. Britton, T. F. Jamison, *Nat. Protoc.* **2017**, *12*, 2423–2446.
- [165] P. Zhang, N. Weeranoppanant, D. A. Thomas, K. Tahara, T. Stelzer, M. G. Russell, M. O'Mahony, A. S. Myerson, H. Lin, L. P. Kelly, K. F. Jensen, T. F. Jamison, C. Dai, Y. Cui, N. Briggs, R. L. Beingessner, A. Adamo, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2776–2784.
- [166] T. Tsubogo, H. Oyamada, S. Kobayashi, *Nature* **2015**, *520*, 329–332.
- [167] H. Kim, H. J. Lee, D. P. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1877–1880.
- [168] A. Nagaki, K. Imai, S. Ishiuchi, J. I. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1914–1918.
- [169] F. Lévesque, P. H. Seeberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1706–1709.
- [170] K. Gilmore, D. Kopetzki, J. W. Lee, Z. Horváth, D. T. McQuade, A. Seidel-Morgenstern, P. H. Seeberger, Z. Horvath, D. T. McQuade, A. Seidel-Morgenstern, P. H. Seeberger, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12652–12655.
- [171] D. R. Snead, T. F. Jamison, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 983–987.
- [172] N. Nikbin, P. Watts, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 942–944.
- [173] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8421–8427.
- [174] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, *Lab Chip* **2007**, *7*, 322–330.
- [175] T. Jackson, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, J. H. Brophy, *Green Chem.* **2004**, *6*, 193–195.
- [176] C. Della Pina, E. Falletta, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1564–1571.
- [177] C. P. Haas, T. Müllner, R. Kohns, D. Enke, U. Tallarek, *React. Chem. Eng.* **2017**, *2*, 498–511.
- [178] C. P. Haas, U. Tallarek, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 606–614.
- [179] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.

- [180] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389–414.
- [181] A. Dabrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *93*, 135–224.
- [182] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250.
- [183] P. I. Ravikovitch, S. C. O'Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schiith, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11*, 4765–4772.
- [184] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 1493–1496.
- [185] P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2965–2967.
- [186] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- [187] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1–17.
- [188] B. Coasne, A. Galarneau, R. J. M. Pellenq, F. Di Renzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4141.
- [189] P. T. M. Nguyen, C. Fan, D. D. Do, D. Nicholson, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5475–5484.
- [190] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2005**, *22*, 756–764.
- [191] C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz, A. V. Neimark, *Langmuir* **2010**, *26*, 10147–10157.
- [192] G. C. Wall, R. J. C. Brown, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *82*, 141–149.
- [193] M. Parlar, Y. C. Yortsos, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 162–176.
- [194] R. Cimino, K. A. Cychosz, M. Thommes, A. V. Neimark, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 76–89.
- [195] A. Grosman, C. Ortega, *Langmuir* **2008**, *24*, 3977–3986.
- [196] N. Klomkliang, D. D. Do, D. Nicholson, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9355–9363.
- [197] S. A. Kube, K. Turke, R. Ellinghaus, D. Wallacher, M. Thommes, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2020**, *36*, 11996–12009.
- [198] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [199] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [200] H. Swenson, N. P. Stadie, *Langmuir* **2019**, *35*, 5409–5426.
- [201] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- [202] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [203] M. L. Ojeda, J. M. Esparza, A. Campero, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1859–1866.
- [204] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- [205] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796.
- [206] L. Ludescher, R. Morak, C. Balzer, A. M. Waag, S. Braxmeier, F. Putz, S. Busch, G. Y. Gor, A. V. Neimark, N. Hüsing, G. Reichenauer, O. Paris, *Langmuir* **2019**, *35*, 11590–11600.
- [207] F. Putz, R. Morak, M. S. Elsaesser, C. Balzer, S. Braxmeier, J. Bernardi, O. Paris, G. Reichenauer, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7969–7975.
- [208] D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Springer, Boston, MA, **1987**.

- [209] B. Smarsly, M. Groenewolt, M. Antonietti, *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **2005**, *130*, 105–113.
- [210] W. S. Chiang, J. H. Chen, Y. Liu, *Phys. Rev. E* **2019**, *99*, 1–17.
- [211] B. Smarsly, M. Antonietti, T. Wolff, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2618–2627.
- [212] S. Mascotto, D. Wallacher, A. Kuschel, S. Polarz, G. A. Zickler, A. Timmann, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2010**, *26*, 6583–6592.
- [213] D. Stoeckel, D. Wallacher, G. A. Zickler, M. Thommes, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2015**, *31*, 6332–6342.
- [214] J. D. F. Ramsay, S. Kallus, E. Hoinkis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Band 128, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [215] W. S. Chiang, E. Fratini, P. Baglioni, J. H. Chen, Y. Liu, *Langmuir* **2016**, *32*, 8849–8857.
- [216] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Mütter, J. Prass, O. Paris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7211–7220.
- [217] R. A. Pollock, B. R. Walsh, J. Fry, I. T. Ghampson, Y. B. Melnichenko, H. Kaiser, R. Pynn, W. J. Desisto, M. C. Wheeler, B. G. Frederick, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3828–3840.
- [218] D. Stoeckel, D. Wallacher, G. A. Zickler, J. Perlich, U. Tallarek, B. M. Smarsly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *16*, 6583–6592.
- [219] M. Sharifi, D. Wallacher, M. Wark, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 428–437.
- [220] M. Sharifi, R. Marschall, M. Wilhelm, D. Wallacher, M. Wark, *Langmuir* **2011**, *27*, 5516–5522.
- [221] F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C. M. Yang, M. Thommes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9344–9355.
- [222] S. Mascotto, D. Wallacher, A. Brandt, T. Hauss, M. Thommes, G. A. Zickler, S. S. Funari, A. Timmann, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2009**, *25*, 12670–12681.
- [223] P. Cop, R. Maile, Y. Sun, O. Khalid, I. Djerdj, P. Esch, S. Heiles, H. Over, B. M. Smarsly, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 7406–7419.
- [224] M. M. Antxustegi, P. J. Hall, J. M. Calo, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *202*, 490–498.
- [225] D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín, D. Djurado, F. Bley, F. Ehrburger-Dolle, C. Moreno-Castilla, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8681–8688.
- [226] F. M. Sayler, M. G. Bakker, J. H. Smått, M. Lindén, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8710–8716.
- [227] D. Stoeckel, C. Kübel, M. O. Loeh, B. M. Smarsly, U. Tallarek, *Langmuir* **2015**, *31*, 7391–7400.
- [228] M. Thommes, R. Skudas, K. K. Unger, D. Lubda, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1191*, 57–66.
- [229] Rafael Meinus, *Präparation von monolithen SiO₂ mit bimodaler Porenstruktur für den Einsatz in Durchflussanwendungen*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2018**.
- [230] A. Benninghoven, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1023–1043.
- [231] K. Maresz, A. Ciemięga, J. J. Malinowski, J. Mrowiec-Białoń, *Chem. Eng. J.* **2020**, *383*, 123175.
- [232] H. Liu, H. Yu, P. Jin, M. Jiang, G. Zhu, Y. Duan, Z. Yang, H. Qiu, *Chem. Eng. J.* **2020**, *379*, 122405.
- [233] E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal Biochem.* **2003**, *34*, 595–598.
- [234] B. P. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, T. D. McQuade, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2300–2318.
- [235] J. Wegner, S. Ceylan, A. Kirschning, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 17–57.

- [236] A. Nagaki, K. Hirose, O. Tonomura, S. Taniguchi, T. Taga, S. Hasebe, N. Ishizuka, J. I. Yoshida, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 687–691.
- [237] H. Ishitani, Y. Saito, Y. Nakamura, W. J. Yoo, S. Kobayashi, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 2061–2064.
- [238] F. Liguori, P. Barbaro, B. Said, A. Galarneau, V. D. Santo, E. Passaglia, A. Feis, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3245–3258.
- [239] M. Boudart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 661–666.
- [240] E. Ruckenstein, M. C. Tsai, *AIChE Journal* **1981**, *27*, 697–699.
- [241] R. Wirz, D. Ferri, A. Baiker, *Langmuir* **2006**, *22*, 3698–3706.
- [242] M. B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, P. H. Seeberger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796–11893.
- [243] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, R. Sartorio, D. J. Macquarrie, M. Lenarda, L. Storaro, S. Coluccia, G. Martra, *J. Catal.* **2004**, *222*, 410–418.
- [244] C. Behloul, D. Guijarro, M. Yus, *Synthesis* **2006**, 309–314.
- [245] S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770–1771.
- [246] Julia Migenda, *Herstellung und Oberflächefunktionalisierung von nanostrukturierten Materialien zur Anwendung in der heterogenen Katalyse*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2019**.
- [247] B. Coasne, A. Galarneau, R. J. M. Pellenq, F. Di Renzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4141–4171.
- [248] M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto, P. Locatelli, T. Dall’Occo, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 581–590.
- [249] M. N. Pahalagedara, L. R. Pahalagedara, C.-H. Kuo, S. Dharmarathna, S. L. Suib, *Langmuir* **2014**, *30*, 8228–8237.
- [250] S. J. Reich, A. Svidrytski, A. Höltzel, W. Wang, C. Kübel, D. Hlushkou, U. Tallarek, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *282*, 188–196.
- [251] T. Hara, Y. Izumi, K. Hata, V. G. Baron, T. Bamba, G. Desmet, *J. Chromatogr. A* **2020**, *1616*, 460804.
- [252] H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3301–3305.
- [253] T. M. Suzuki, M. Yamamoto, K. Fukumoto, Y. Akimoto, K. Yano, *J. Catal.* **2007**, *251*, 249–257.
- [254] T. Weller, L. Deilmann, J. Timm, T. S. Dörr, P. A. Beaucage, A. S. Cherevan, U. B. Wiesner, D. Eder, R. Marschall, *Nanoscale* **2018**, *10*, 3225–3234.

7 Anhang

7.1 Physisorptionsmessungen

7.1.1 Physisorptionsdaten der funktionalisierten Monolithe-I

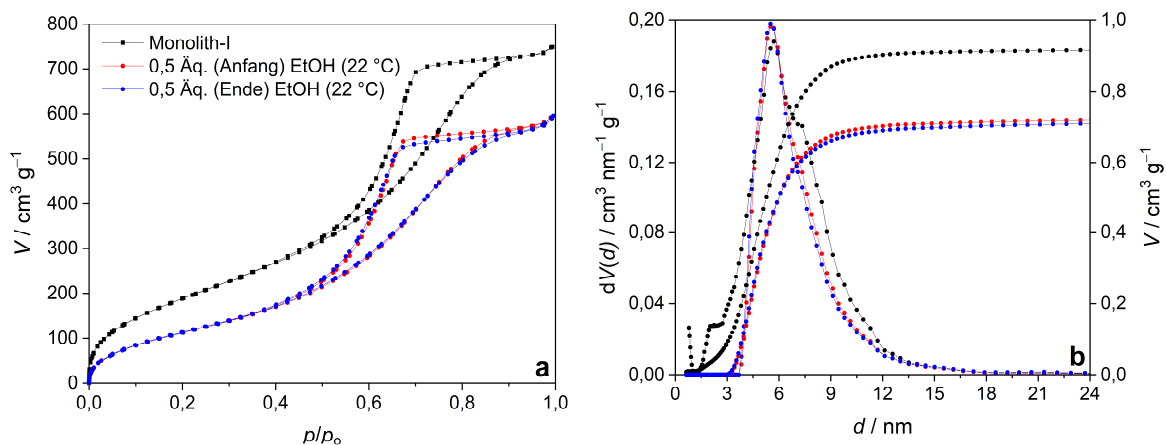


Abbildung 7.1: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol (22 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

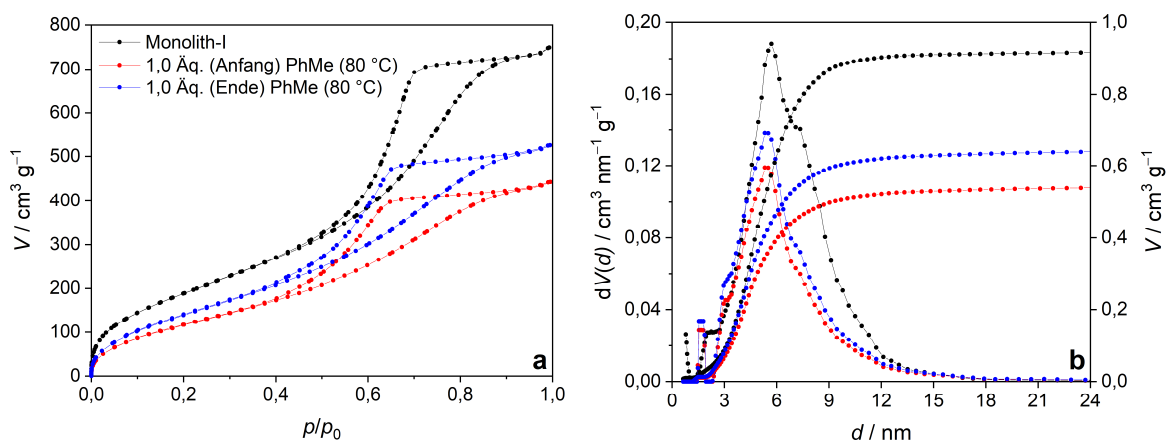


Abbildung 7.2: a) Argonisothermen des mit 1,0 Äq. APTMS in Toluol (80 °C) funktionalisierten Monolithen-I im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

7.1.2 Physisorptionsdaten der funktionalisierten Monolithe-II

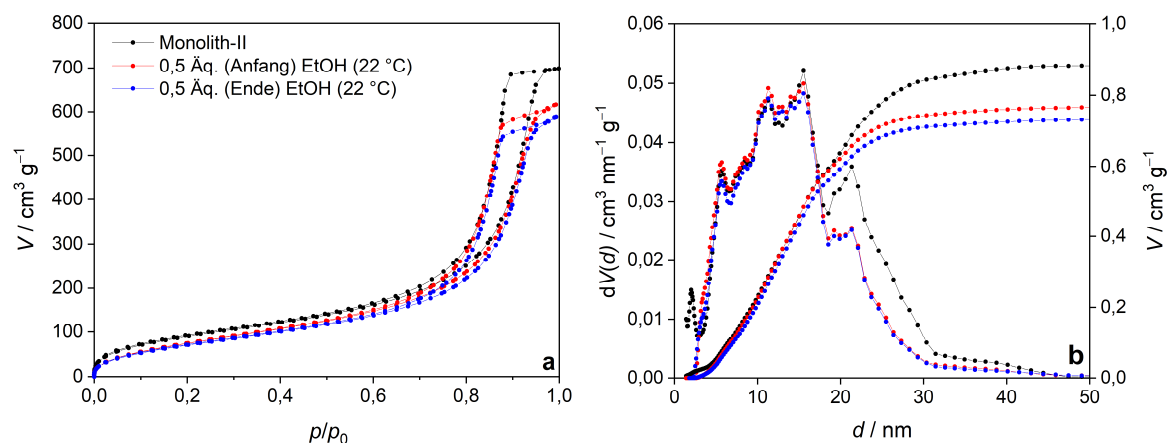


Abbildung 7.3: a) Argonisothermen des mit 0,5 Åq. APTMS in Ethanol (22 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

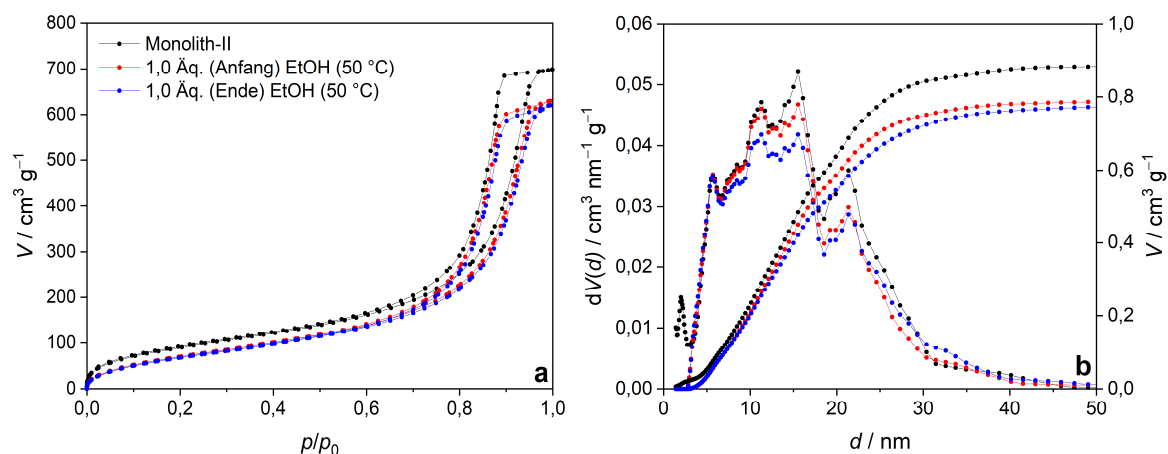


Abbildung 7.4: a) Argonisothermen des mit 1,0 Åq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Materials. b) Differenzielle und kumulative Auftragung berechneten Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

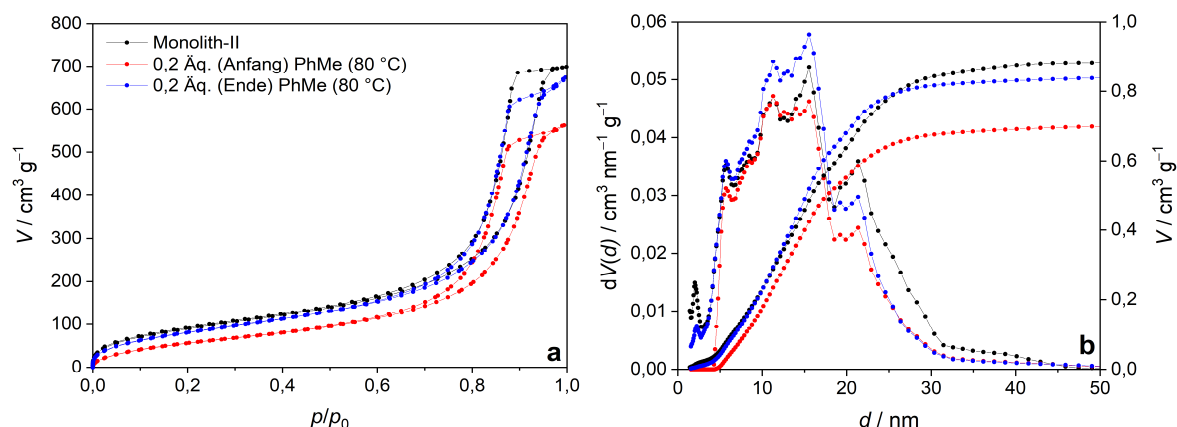


Abbildung 7.5: a) Argonisothermen des mit 0,2 Åq. APTMS in Toluol (80 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

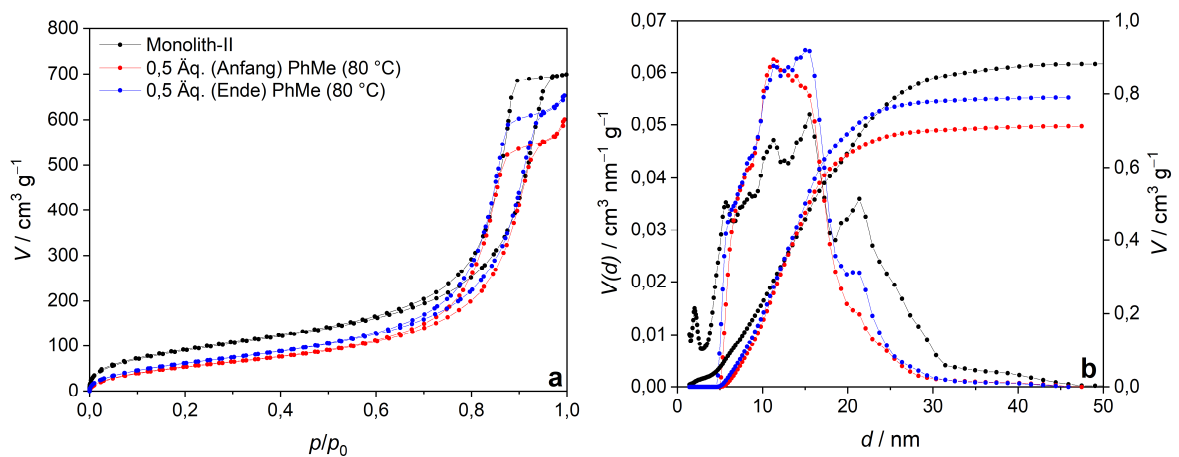


Abbildung 7.6: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Toluol (80 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

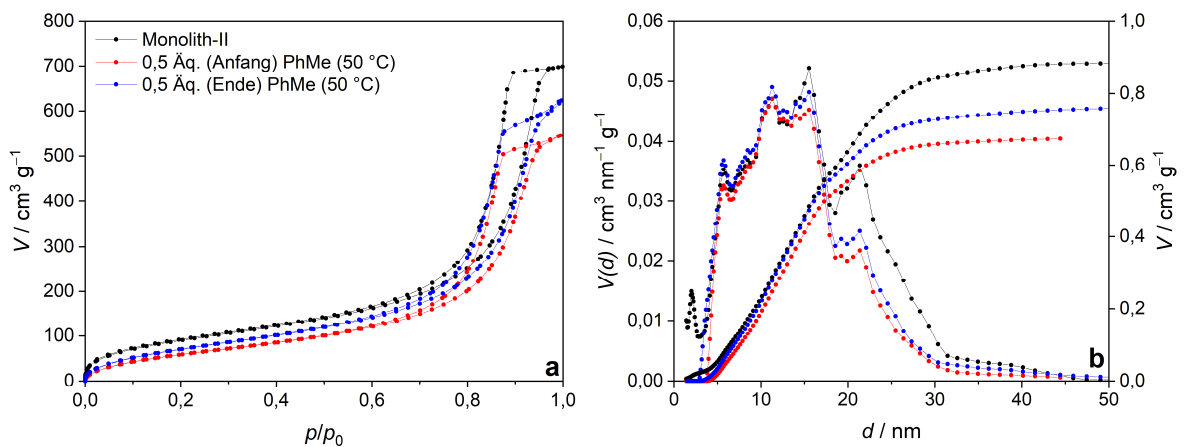


Abbildung 7.7: a) Argonisothermen des mit 0,5 Äq. APTMS in Toluol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

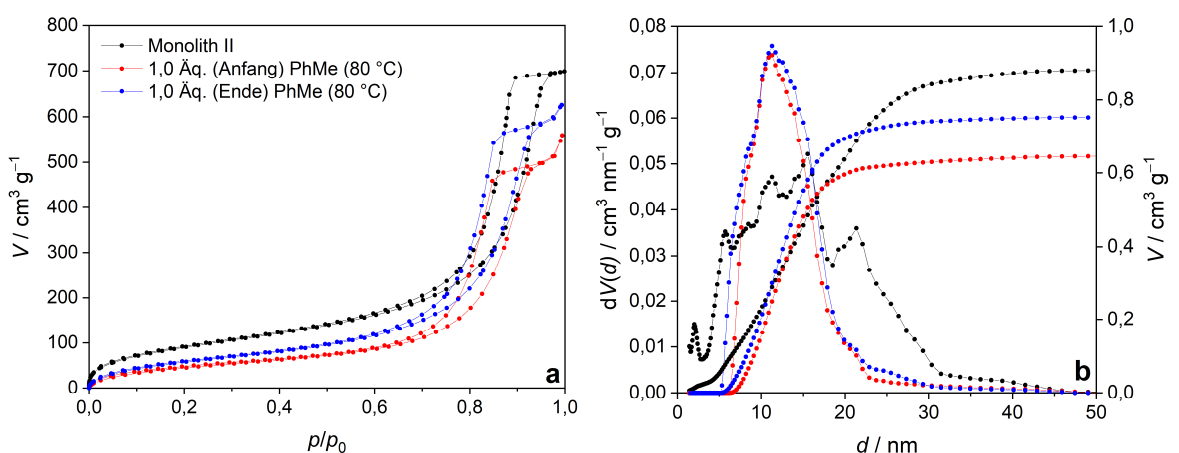


Abbildung 7.8: a) Argonisothermen des mit 1,0 Äq. APTMS in Toluol (80 °C) funktionalisierten Monolithen-II im Vergleich zum unfunktionalisierten Material. b) Differenzielle und kumulative Auftragung der Porenvolumina (NLDFT, Adsorptionsisotherme, zylindr. Porenmodell, MPA = 5).

7.1.3 Physisorptionsdaten der funktionalisierten LiChrospher®-Partikel

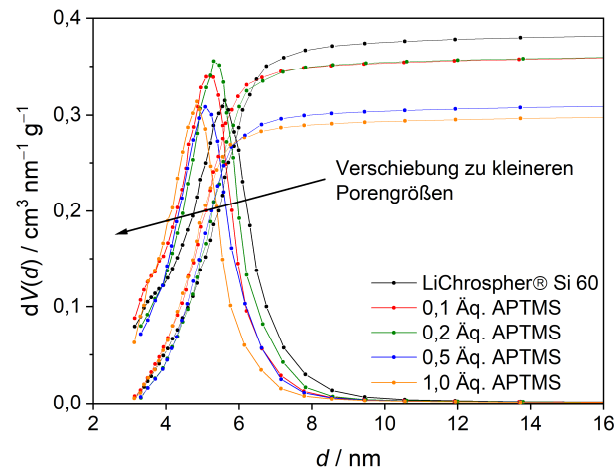


Abbildung 7.9: Kumulative und differenzielle Porenvolumina der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel (Argon 87 K, BJH, Adsorptionsisotherme, MPA = 5)

7.2 Streukurven von Monolith-I und -II

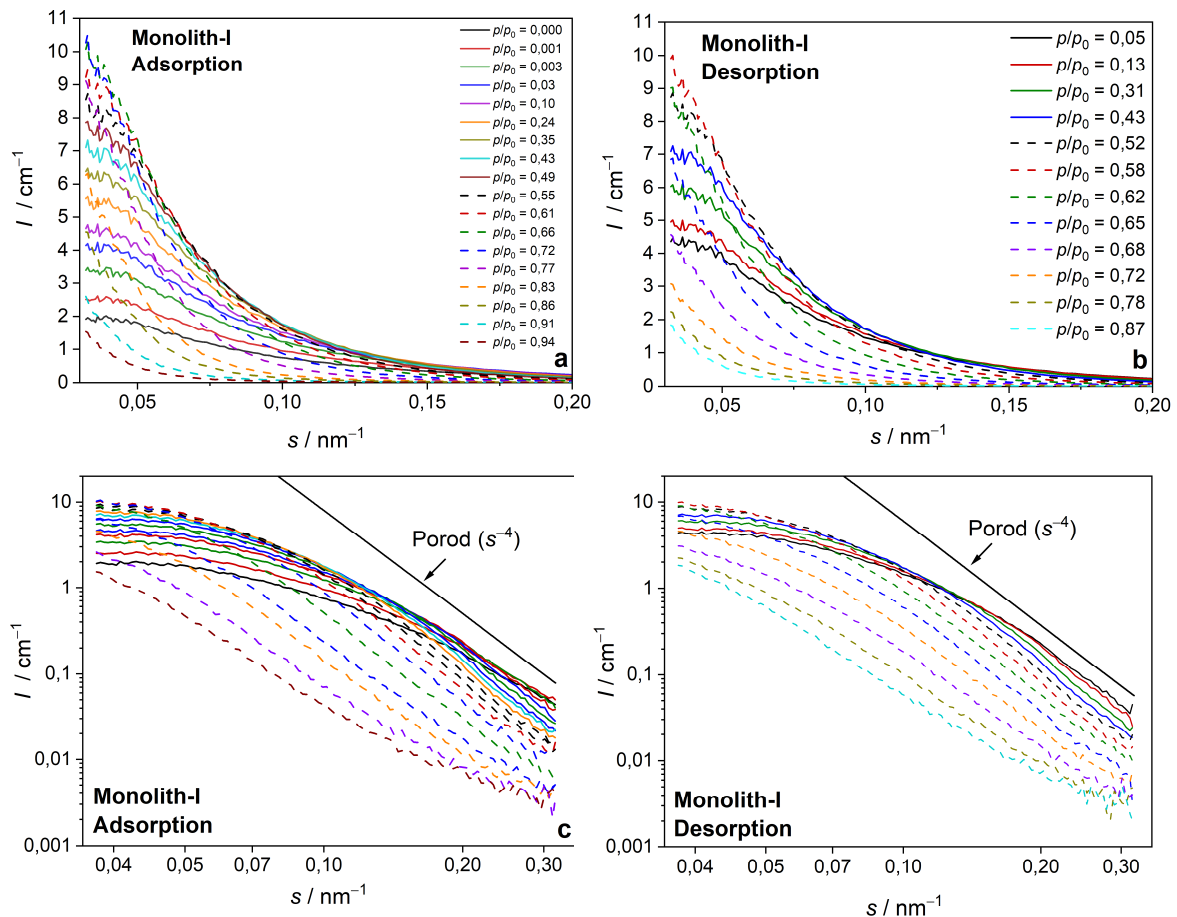


Abbildung 7.10: Vollständige Streukurven der Adsorptions- (a) und Desorptionsisothermen (b) von Monolith-I. c) und d) Doppellogarithmische Auftragung der Streukurven. Die gestrichelten Datensätze markieren den Beginn der Hysterese.

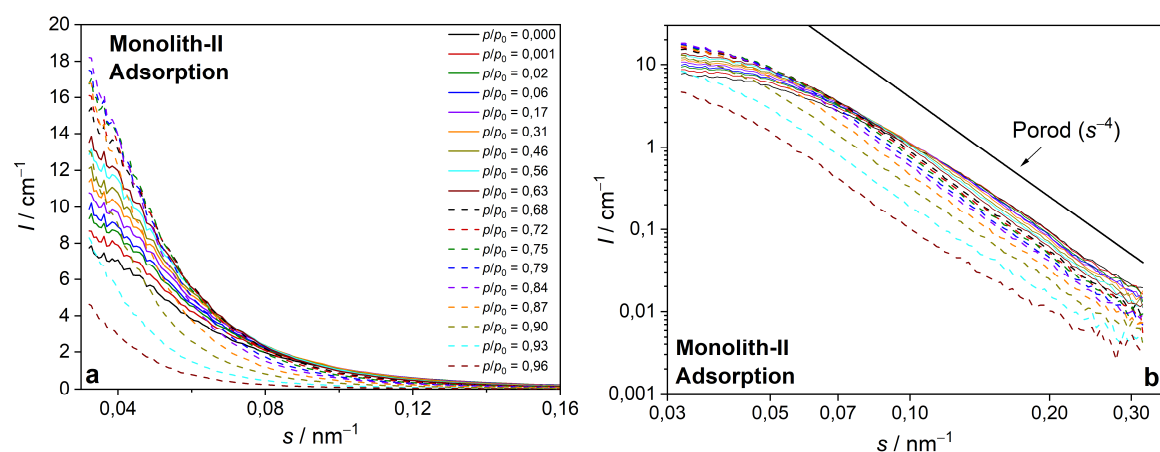


Abbildung 7.11: a) Vollständige Streukurven der Adsorptionsisothermen von Monolith-II. b) Doppeltlogarithmische Auftragung der Streukurven. Die gestrichelten Datensätze markieren den Beginn der Hysterese.

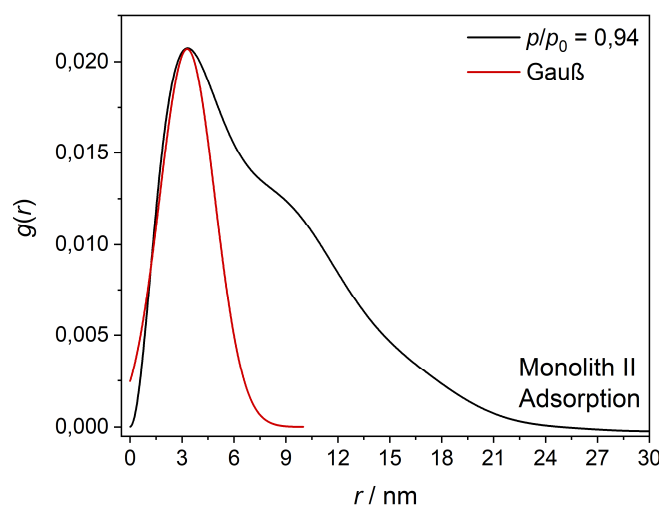


Abbildung 7.12: CLD der Adsorptionsmessung von Monolith-II bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,94$ (schwarz) und eine simulierte Gauß-Verteilung, die näherungsweise der CLD der unzugänglichen Poren entspricht.

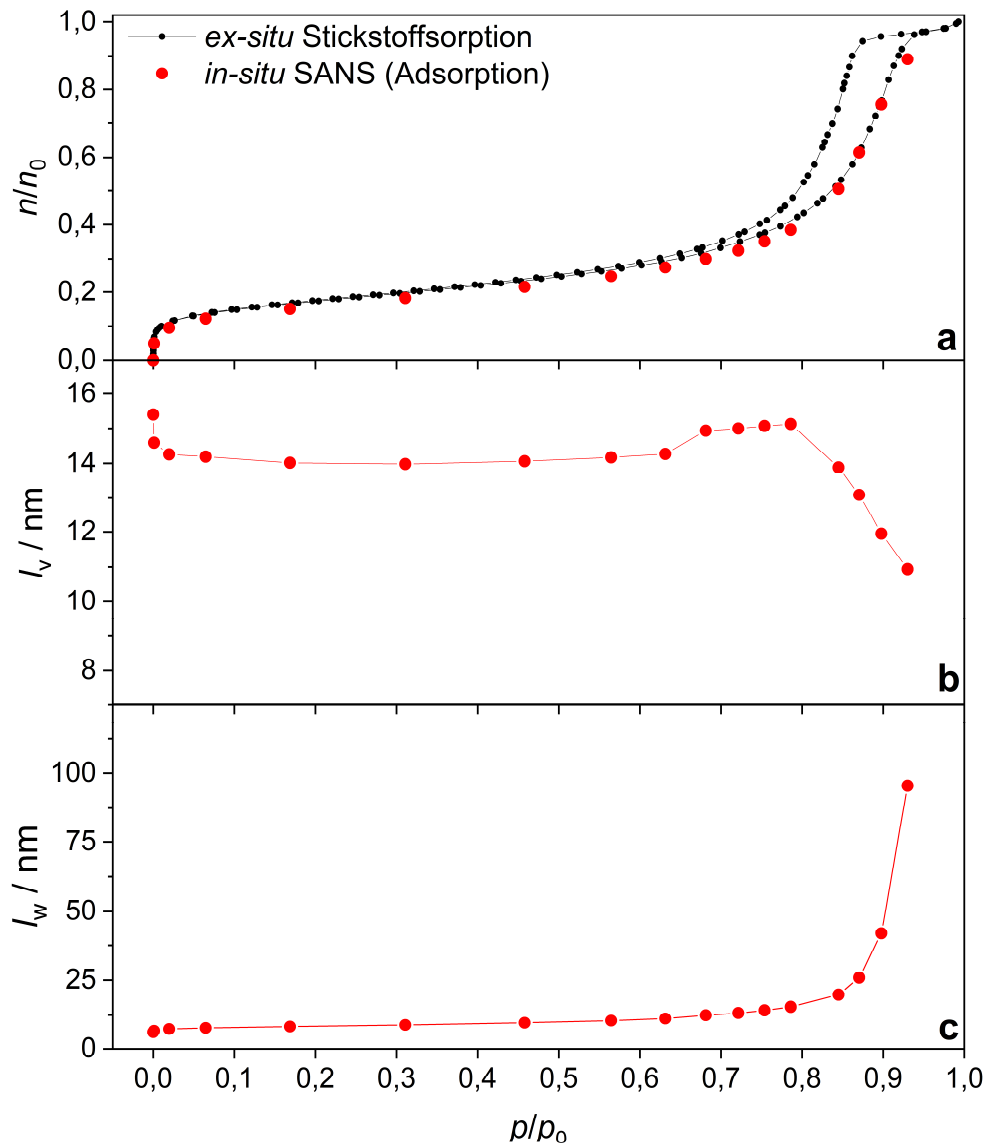


Abbildung 7.13: a) *Ex-situ*-Stickstoffisotherme von Monolith II und die dazugehörigen Messpunkte der *in-situ*-SANS-Messung. b) Durchschnittliche Porengröße l_v des Adsorptionsastes. c) Durchschnittliche Wandstärke l_w des Adsorptionsastes. Die berechneten Daten wurden um den Anteil der geschlossenen Porosität mit Hilfe der simulierten Gauß-Verteilung bereinigt.

7.3 NMR-Spektren

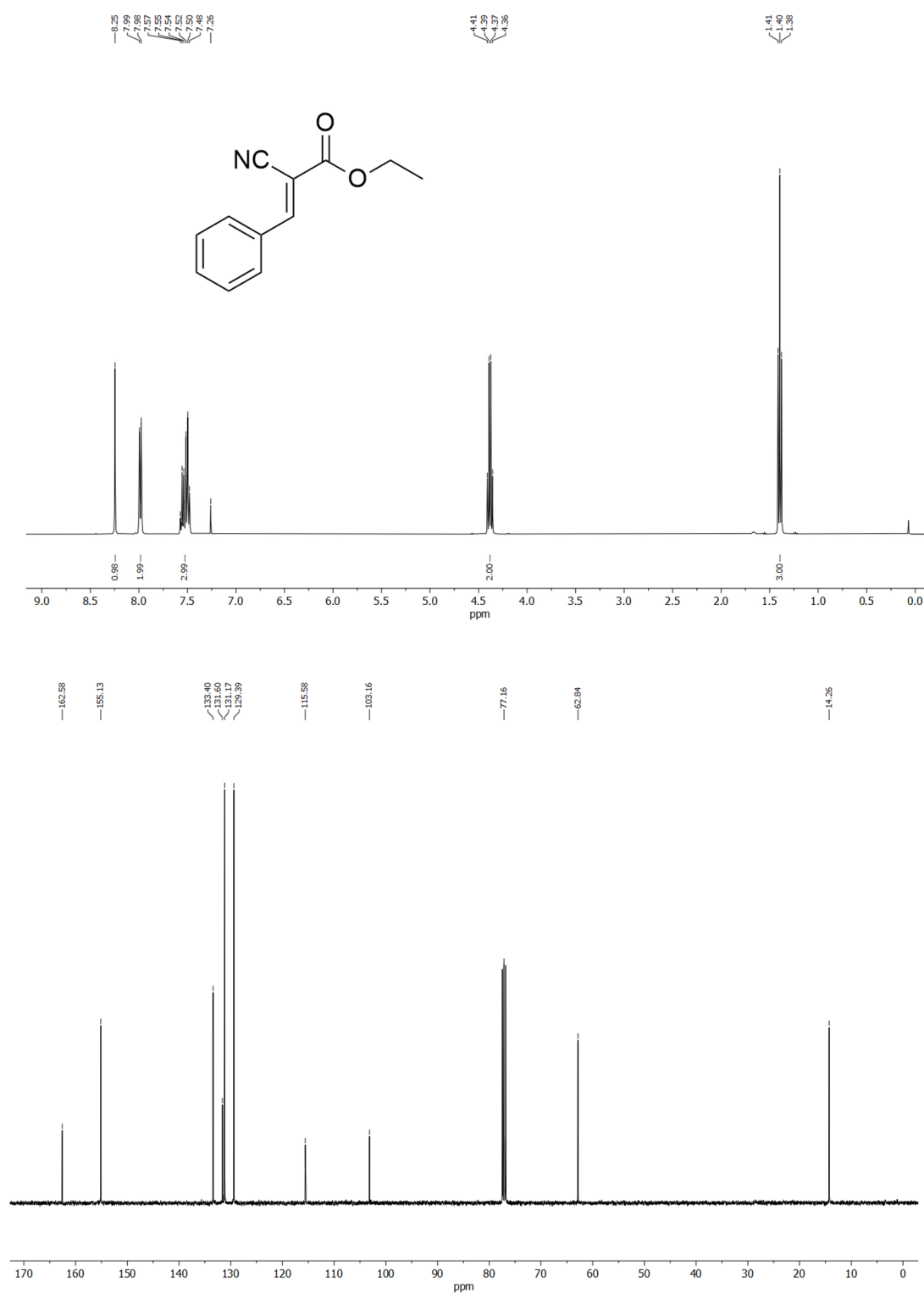


Abbildung 7.14: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

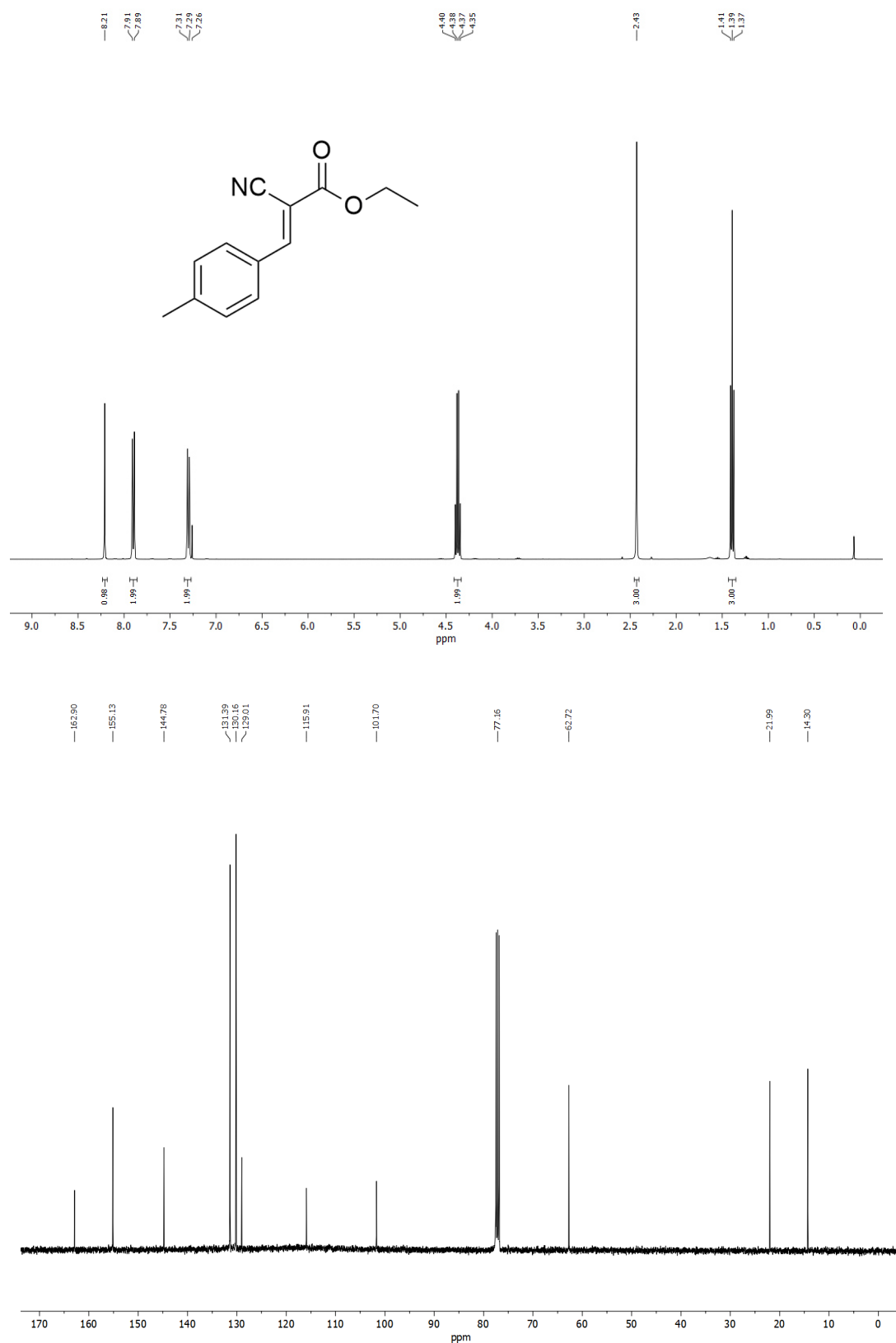


Abbildung 7.15: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

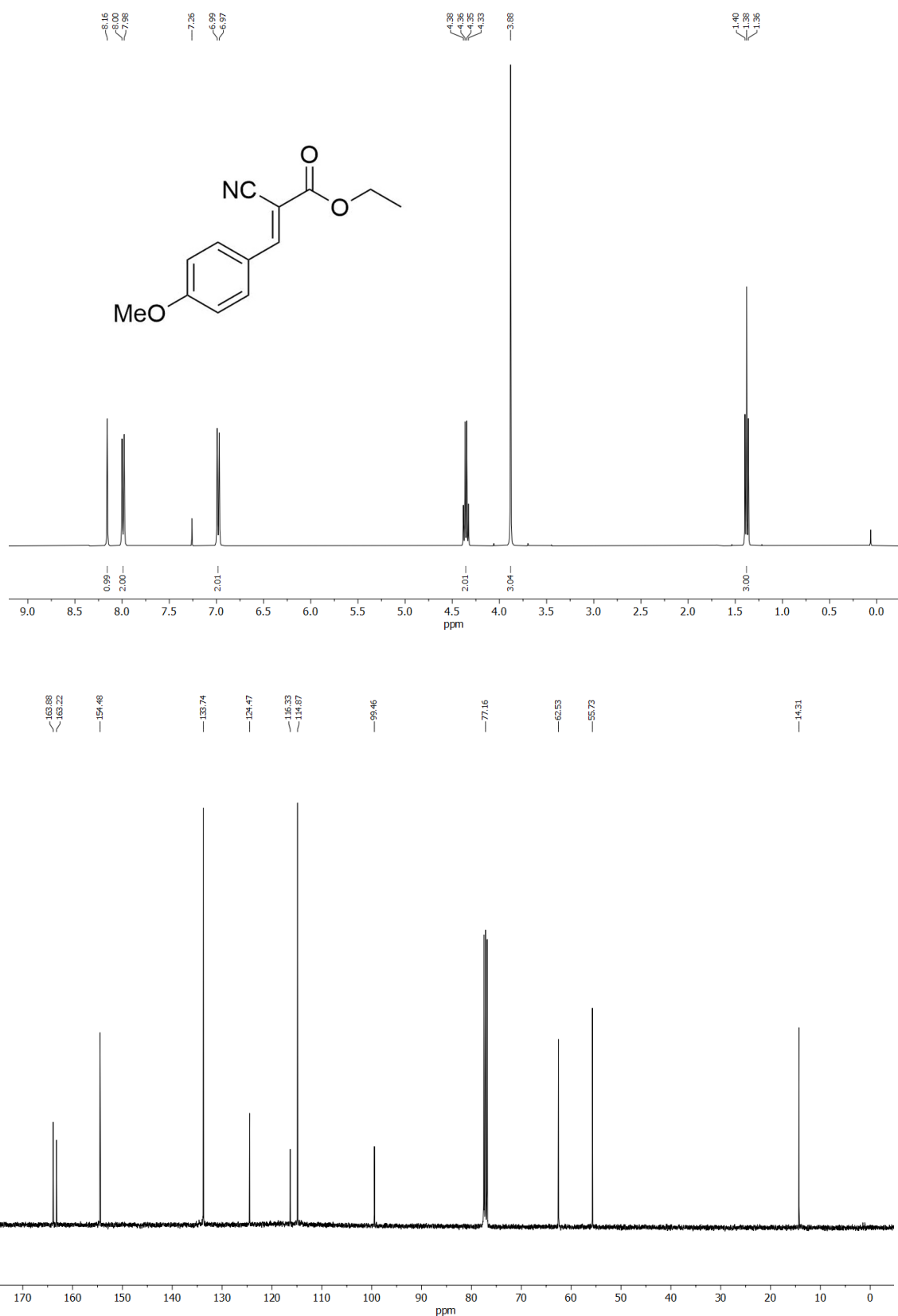


Abbildung 7.16: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

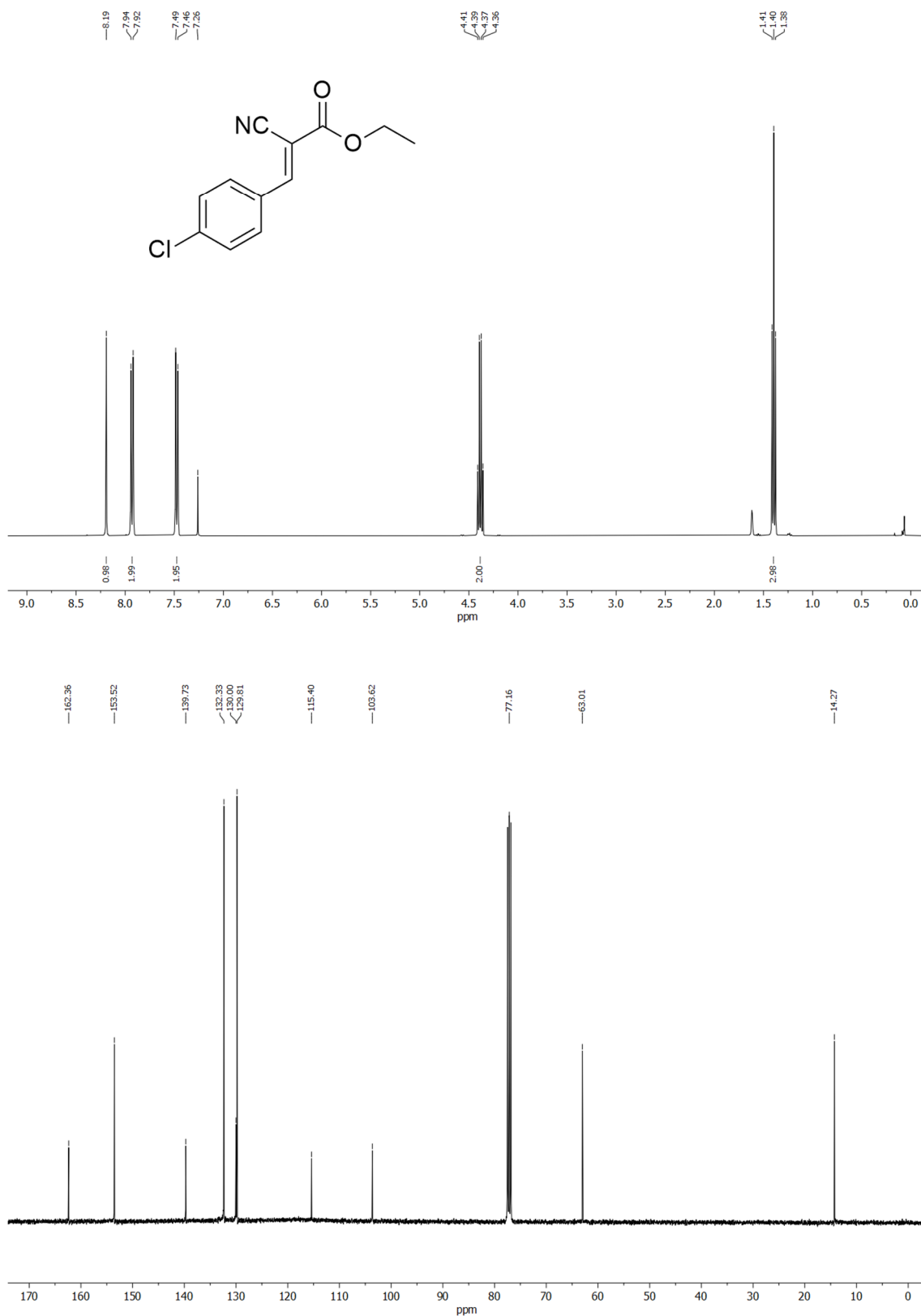


Abbildung 7.17: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

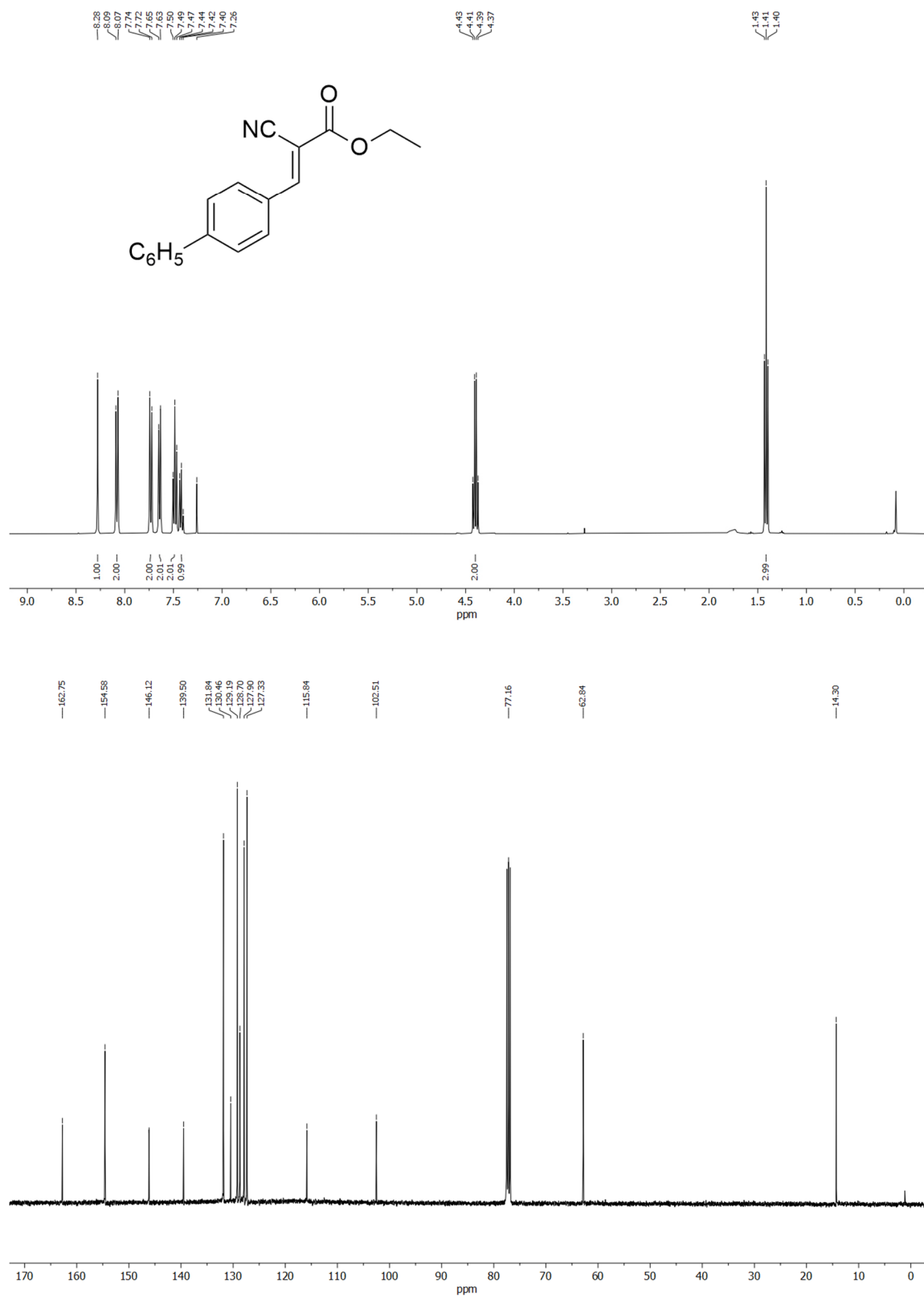


Abbildung 7.18: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

7.4 Gaschromatogramme und Kalibriergeraden

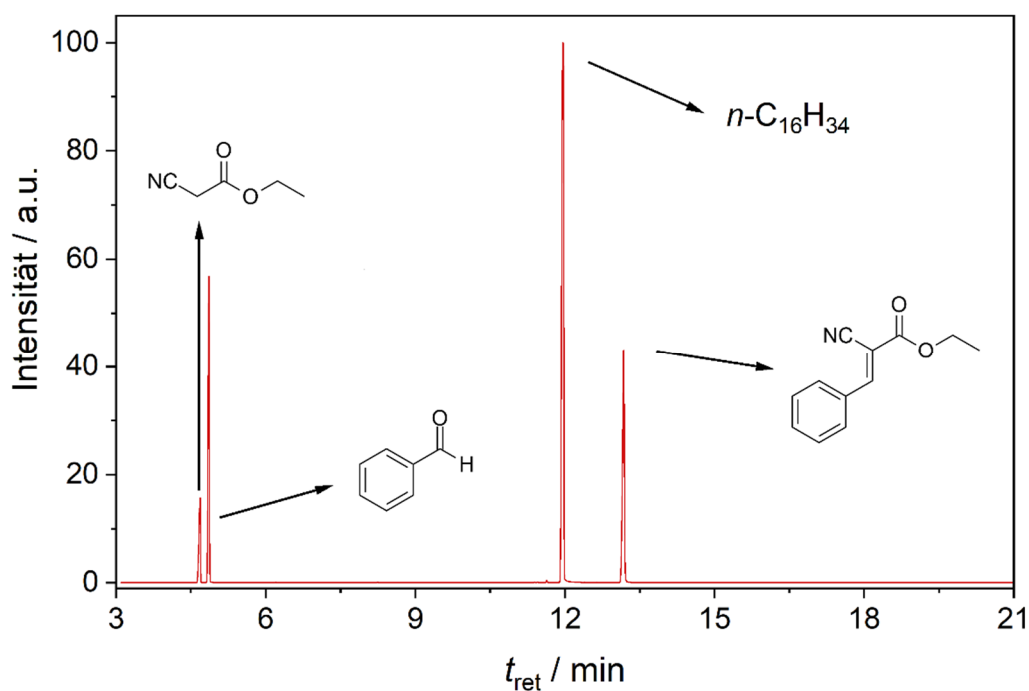


Abbildung 7.19: Chromatogramm der durch einen aminofunktionalisierten SiO_2 -Monolithen katalysierten Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat. Klar voneinander getrennt sind die Signale des Standards (*n*-Hexadecan) und des Knoevenagel-Produkts zu erkennen.

Für die Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts wurde die folgende Kalibriergerade angefertigt (Standard: *n*-Hexadecan).

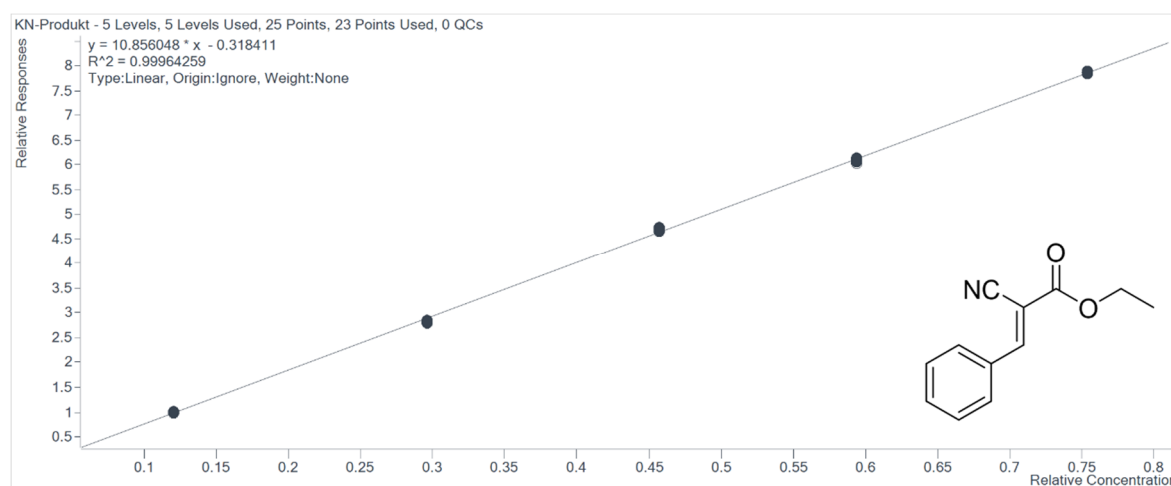


Abbildung 7.20: Kalibriergerade „KT-KN-M3“ zur Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

Da einige Testreaktionen zeitlich um mehrere Monate auseinanderlagen, wurde eine zweite Kalibrierreihe angefertigt, um die Alterung der GC-Kapillarsäule zu berücksichtigen. Die

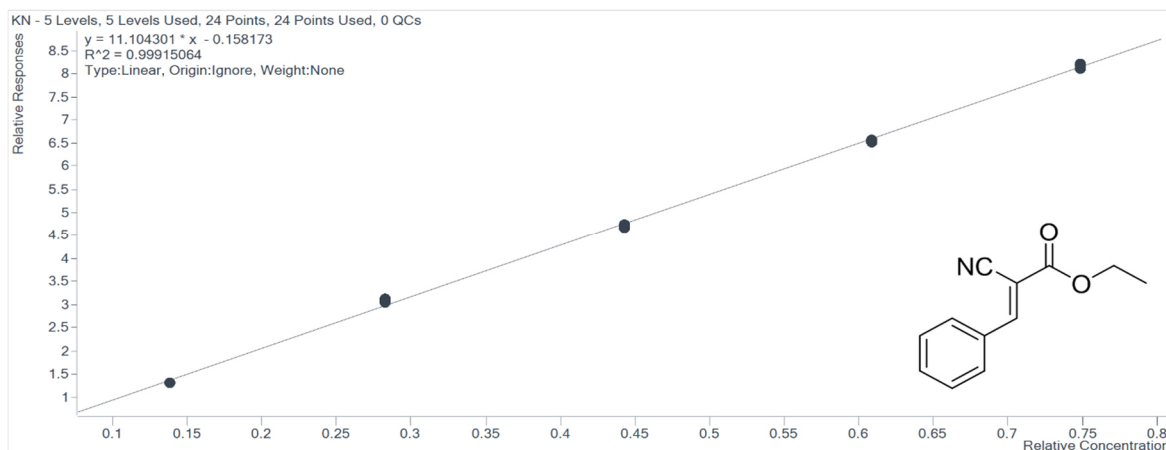


Abbildung 7.21: Kalibriergerade „KT-KN-M3X“ zur Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

Vergleichbarkeit der verschiedenen Testreaktionen ist aufgrund der vergleichbaren Fitgüte ($R > 0,999$) beider Kalibriergeraden gewährleistet. Für die Quantifizierung der übrigen Kondensationsprodukte wurden die nachfolgenden Kalibriergeraden verwendet.

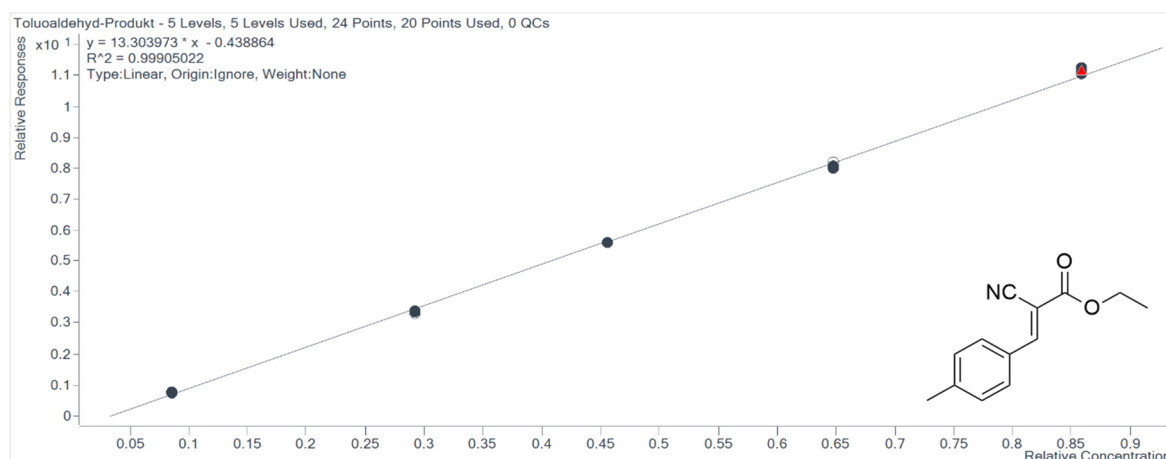


Abbildung 7.22: Kalibriergerade „KT-KN-M5“ zur Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

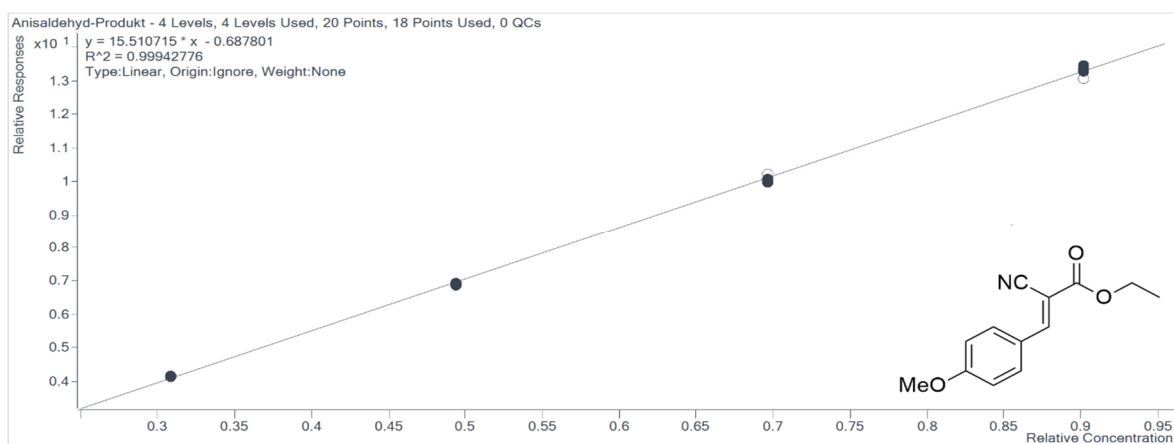


Abbildung 7.23: Kalibriergerade „KT-KN-M4“ zur Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

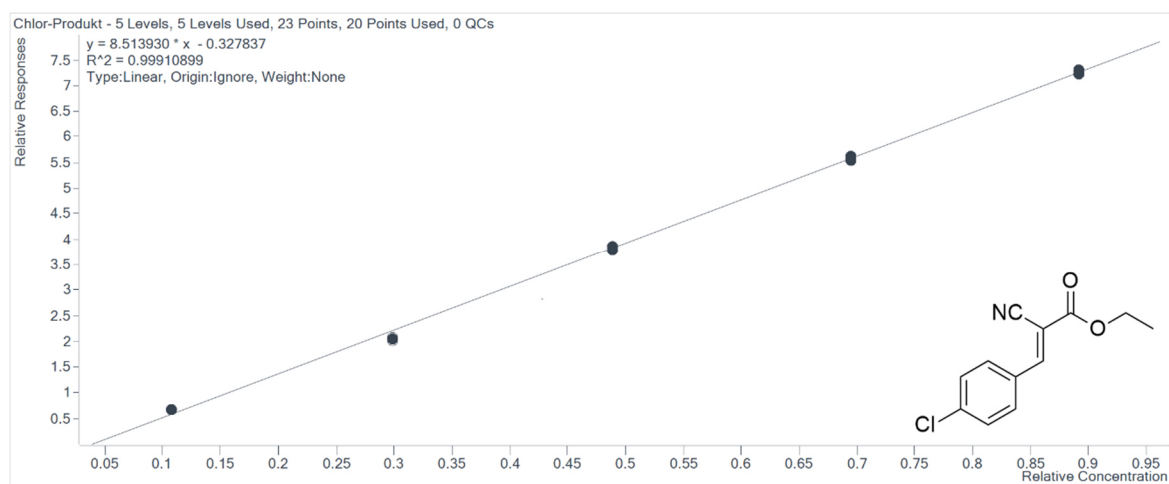


Abbildung 7.24: Kalibriergerade „KT-KN-M6“ zur Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

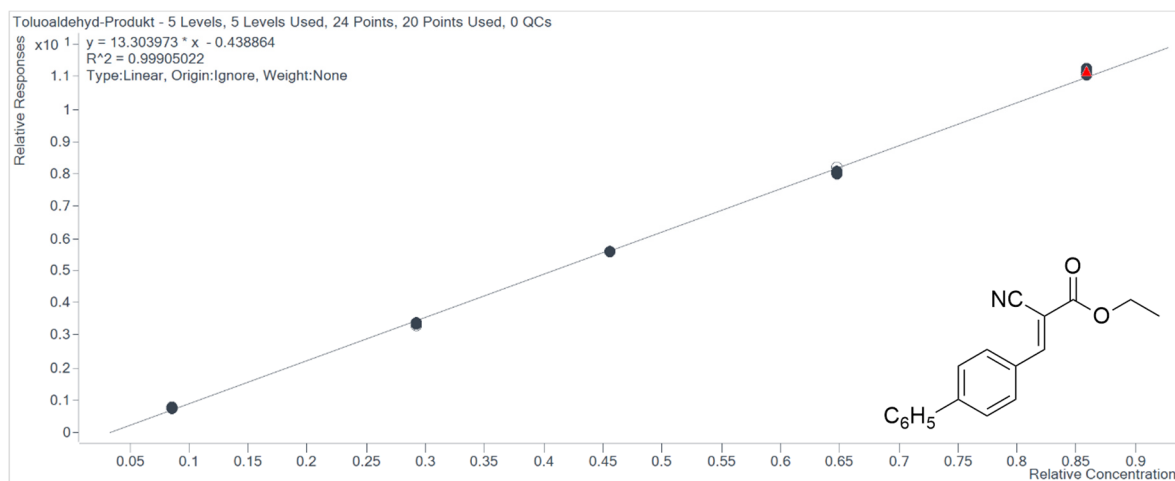


Abbildung 7.25: Kalibriergerade „KT-KN-M8“ zur Quantifizierung des abgebildeten Knoevenagel-Produkts.

7.5 DRIFT-Spektren

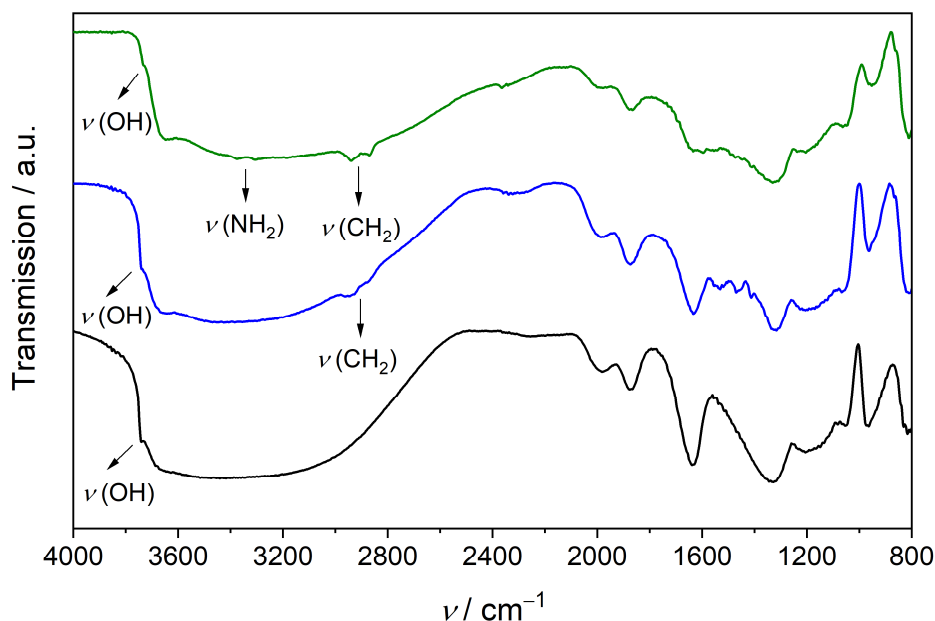


Abbildung 7.26: DRIFT-Spektrum der unfunktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel (schwarz) im Vergleich zu zwei mit 0,1 Äq. (blau) und 1,0 Äq. (grün) APTMS funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel. Aufgrund der geringen Katalysatorbeladung im Zuge der Funktionalisierung mit lediglich 0,1 Äq. APTMS sind die Banden der NH_2 -Streckschwingungen nicht zu erkennen.

7.6 TG-MS

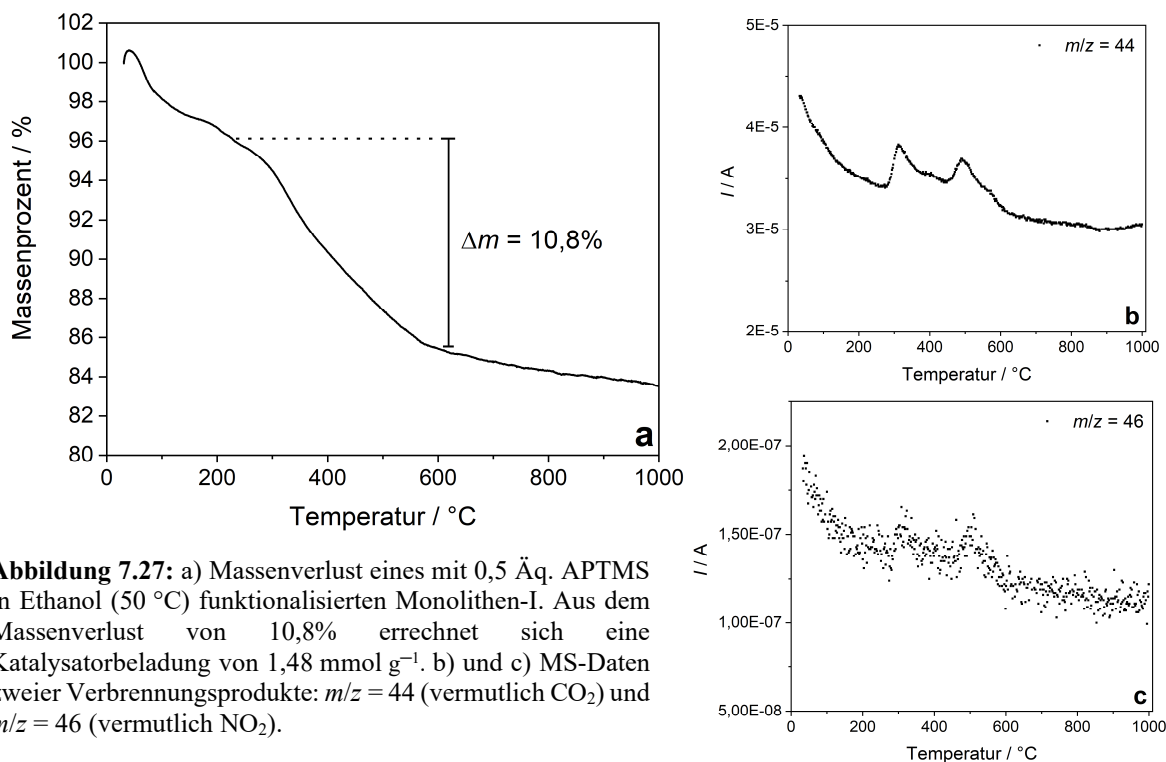


Abbildung 7.27: a) Massenverlust eines mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol (50 °C) funktionalisierten Monolithen-I. Aus dem Massenverlust von 10,8% errechnet sich eine Katalysatorbeladung von $1,48 \text{ mmol g}^{-1}$. b) und c) MS-Daten zweier Verbrennungsprodukte: $m/z = 44$ (vermutlich CO_2) und $m/z = 46$ (vermutlich NO_2).

7.7 Elementaranalyse

Tabelle 20: Elementaranalyse-Daten der funktionalisierten SiO₂-Monolithe auf der Basis von Monolith-I.

Versuch	Teilstück	N / %	C / %	H / %
M1-1	Vorne	1,42	6,21	1,72
	Mitte	1,27	3,95	1,47
	Ende	1,09	6,02	1,55
M1-2	Vorne	2,24	7,22	2,03
	Mitte	2,19	6,50	1,77
	Ende	2,06	6,68	1,99
M1-3	Vorne	2,84	9,43	2,15
	Mitte	2,64	8,60	2,16
	Ende	2,77	8,94	2,12
M1-4	Vorne	1,63	6,00	1,91
	Mitte	1,55	5,11	1,68
	Ende	1,61	5,55	1,90
M1-5	Vorne	2,57	9,54	2,38
	Mitte	0,48	3,05	1,45
	Ende	0,01	1,68	0,80
M1-6	Vorne	3,40	10,87	2,63
	Mitte	2,08	7,43	1,97
	Ende	1,77	6,74	1,77
M1-7	Vorne	2,99	9,93	2,71
	Mitte	2,21	6,77	1,92
	Ende	2,22	7,21	2,10
M1-8	Vorne	2,78	8,97	2,14
	Mitte	2,30	7,38	2,27
	Ende	1,52	6,21	1,79

Tabelle 21: Elementaranalyse-Daten der funktionalisierten SiO₂-Monolithe auf der Basis von Monolith-II.

Versuch	Teilstück	N / %	C / %	H / %
M2-1	Vorne	0,67	3,54	0,51
	Mitte	0,56	2,50	0,67
	Ende	0,63	3,38	0,43
M2-2	Vorne	1,15	4,19	1,05
	Mitte	1,22	3,83	0,98
	Ende	1,09	3,90	0,95
M2-3	Vorne	1,06	3,77	0,80
	Mitte	1,01	3,83	1,05
	Ende	1,08	4,33	0,67
M2-4	Vorne	0,72	4,83	0,84
	Mitte	0,72	3,93	0,82
	Ende	0,64	5,96	0,91
M2-5	Vorne	1,54	7,60	1,87
	Mitte	0,16	2,06	0,56
	Ende	0,01	2,46	0,62
M2-6	Vorne	1,85	6,27	1,67
	Mitte	1,38	4,99	1,45
	Ende	1,06	3,69	1,27
M2-7	Vorne	1,68	5,86	1,56
	Mitte	1,17	5,16	1,40
	Ende	0,97	3,89	1,24
M2-8	Vorne	1,72	6,40	1,66
	Mitte	1,14	5,28	1,46
	Ende	0,92	3,99	1,29
M2-9	Vorne	2,53	8,71	1,97
	Mitte	2,25	7,94	1,81
	Ende	1,86	6,23	1,56
M2-10	Vorne	1,73	6,88	1,55
	Mitte	1,17	5,25	1,21
	Ende	1,00	4,85	1,03

Tabelle 22: Elementaranalyse-Daten der funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Partikel.

Versuch	Lösungsmittel	Äq. / APTMS	N / %	C / %	H / %
L60-1	Toluol	0,1	0,48	2,03	0,00
L60-2	Toluol	0,2	1,00	3,57	1,59
L60-3	Toluol	0,2	1,06	3,49	1,38
L60-4	Toluol	0,5	2,23	6,38	2,06
L60-5	Toluol	1,0	2,34	6,98	2,11
L60-6	Ethanol	0,2	0,94	3,49	0,58

Tabelle 23: Elementaranalyse-Daten der funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel.

Versuch	Lösungsmittel	Äq. / APTMS	N / %	C / %	H / %
L100-1	Toluol	0,1	0,39	1,82	0,59
L100-2	Toluol	0,2	0,78	2,31	1,02
L100-3	Toluol	0,2	0,53	2,18	0,77
L100-4	Toluol	0,5	1,72	4,36	1,15
L100-5	Toluol	1,0	1,84	4,69	1,06
L100-6	Ethanol	0,2	0,60	1,99	0,97

Tabelle 24: Elementaranalyse-Daten der funktionalisierten LiChrospher® Si 300-Partikel.

Versuch	Lösungsmittel	Äq. / APTMS	N / %	C / %	H / %
L300-1	Toluol	0,2	0,16	0,63	0,11
L300-2	Toluol	0,5	0,33	0,94	0,14
L300-3	Toluol	1,0	0,41	1,12	0,23

7.8 Publikationen

Publikationen

“Amine-functionalized nanoporous silica monoliths for the heterogeneous catalysis of the Knoevenagel condensation in flow”, **K. Turke**, R. Meinus, P. Cop, E. Prates da Costa, R. D. Brand, A. Henss, P. R. Schreiner and B. M. Smarsly, *akzeptiert zur Veröffentlichung in ACS Omega*.

„Combined *in-situ*-SANS and physisorption investigation of porous silica monoliths”, **K. Turke**, F. Badaczewski, R. Meinus, T. Pfaff, D. Schüpfer, D. Wallacher, D. Clemens, M. Thommes and B. M. Smarsly, *in Bearbeitung*.

“Pore size gradient effect in monolithic silica mesopore networks revealed by in-situ-SAXS-physisorption”, S. Kube, **K. Turke**, R. Ellinghaus, D. Wallacher, M. Thommes and B. M. Smarsly, *Langmuir*, **2020**, 36, 11996–12009.

“Oxygen storage capacity *versus* catalytic activity of ceria-zirconia solid solutions in CO and HCl oxidation”, Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, S. Werner, **K. Turke**, Y. Guo, B. M. Smarsly and H. Over, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 2163–2172.

“Tuning the Reactivity of Peroxo Anhydrides for Aromatic C–H Bond Oxidation”, A. Pilevar, A. Hosseini, M. Sekutor, H. Hausmann, J. Becker, **K. Turke** and P. R. Schreiner, *J. Org. Chem.*, **2018**, 17, 10070–10079.

“Comprehensive characterization of a mesoporous cerium oxide nanomaterial with high surface area and high thermal stability”, E. Özkan, A. Hofmann, M. Votsmeier, W. Wang, X. Huang, C. Kübel, F. Badaczewski, **K. Turke**, S. Werner and B. M. Smarsly, *akzeptiert zur Veröffentlichung in Langmuir*.