

**Synthese und Charakterisierung  
aromatischer periodisch mesoporöser  
Organosilicas**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Biologie und Chemie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

**Jürgen Morell**

aus Lahnau

Gießen, im Februar 2008

**„Alle Dinge sind Gift und nichts ohn Gift;  
allein die Dosis macht,  
dass ein Ding kein Gift ist.“**

(Paracelsus, 1493-1541)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2003 bis Februar 2008 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Fröba  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Gießen, den 27.2. 2008

Jürgen Morell

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>8</b>
1.1 Mesoporöse Materialien .....	8
1.2 Organisch funktionalisierte Silicaphasen .....	12
1.3 Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs) .....	17
1.3.1 Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels ionischer Tenside .....	18
1.3.2 Aromatische PMOs .....	21
1.3.3 PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden .....	22
1.3.4 Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels nicht-ionischer Tenside .....	26
1.3.5 PMOs aus tris- und multi-silylierten Präkursoren .....	32
1.3.6 PMOs aus Mischungen von bis- und mono-silylierten Präkursoren .....	33
1.3.7 PMOs aus Mischungen zweier unterschiedlicher bis-silylierter Präkursoren .....	34
1.3.8 Chiralität und PMOs .....	35
<b>2. Motivation / Aufgabenstellung</b> .....	<b>37</b>
<b>3. Charakterisierungsmethoden</b> .....	<b>39</b>
3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie .....	39
3.2 Stickstoffphysisorption .....	39
3.3 <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie .....	41
3.4 <sup>29</sup> Si- und <sup>13</sup> C-MAS-NMR-Spektroskopie .....	41
3.5 IR-Spektroskopie .....	42
3.6 Raman-Spektroskopie .....	42
3.7 Thermogravimetrie-Massen-Spektrometrie (TG/MS) .....	42
3.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	42
3.9 Computersimulationen der Porenwandstrukturen .....	43
3.10 Optische Aktivitätsmessungen .....	43
<b>4. Ergebnissteil und Diskussion</b> .....	<b>45</b>
4.1 Biphenyl-verbrückte PMOs .....	45
4.1.1 Produkte mit OTAC als SDA .....	45
4.1.2 Untersuchung des Bildungsmechanismus .....	47

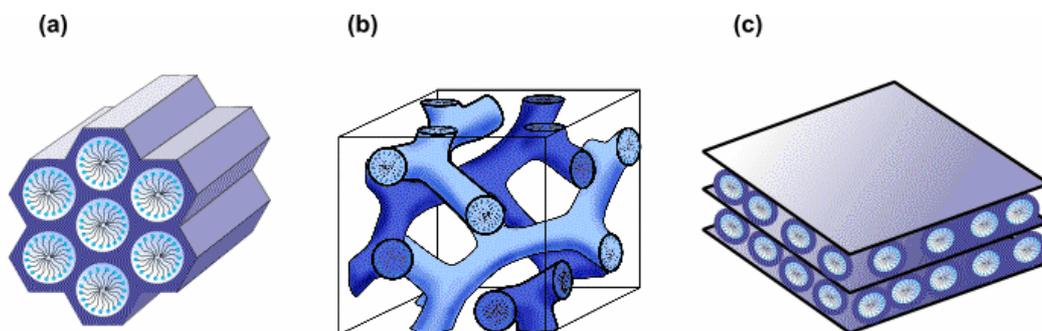
4.1.3 Produkte der sauren Synthesen .....	50
I.) Produkte mit P123 als SDA.....	50
II.) Produkte mit Brij 76 als SDA .....	52
III.) Produkte mit Brij 56 als SDA .....	53
4.2 Thiophen-verbrückte PMOs .....	56
4.2.1 Produkte der sauren Synthesen .....	56
I.) Produkte mit P123 als SDA.....	56
II.) Produkte mit Brij 76 als SDA .....	66
III.) Produkte mit Brij 56 als SDA .....	70
IV.) Produkte mit Brij 700 als SDA.....	73
V.) Produkte mit CTAC als SDA.....	75
VI.) Produkte mit F127 als SDA.....	78
4.2.2 Produkte der alkalischen Synthesen mit OTAC als SDA .....	80
4.3 Bifunktionelle PMOs.....	81
4.3.1 Bifunktionelle PMOs mit Thiophen-/Benzol-Brücken .....	81
I.) Produkte mit P123 als SDA.....	81
II.) Produkte mit Brij 76 als SDA .....	86
III.) Produkte mit Brij 56 als SDA .....	89
IV.) Bestimmung des Gehalts der organischen Brücken .....	92
4.3.2 Bifunktionelle PMOs mit Thiophen-/Ethan-Brücken .....	100
I.) Produkte mit P123 als SDA.....	100
II.) Produkte mit Brij 76 als SDA .....	103
4.4 Chirale Benzylether-verbrückte PMOs .....	108
4.4.1 Produkte der sauren Synthesen .....	108
I.) Produkte mit P123 als SDA.....	108
II.) Produkte mit Brij 76 als SDA .....	109
III.) Produkte mit Brij 700 als SDA .....	115
4.4.2 Produkte der alkalischen Synthesen mit OTAC als SDA .....	116
<b>5. Experimenteller Teil .....</b>	<b>121</b>
5.1 Synthesen der Präkursoren .....	121
5.1.1 Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP) .....	122
5.1.2 Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET) .....	124
5.1.3 Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) .....	126

5.1.4 Synthese von chiralem 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol (BTEMEB) .....	129
5.1.4.1 Synthese von 2,5-Dibromacetophenon .....	130
5.1.4.2 Synthese von chiralem 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol .....	132
5.1.4.3 Synthese von chiralem 1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol .....	134
5.1.4.4 Synthese von chiralem BTEMEB .....	136
5.1.5 Synthese von racemischem BTEMEB .....	138
5.2 PMO-Synthesen .....	140
5.2.1 Allgemeine Synthesevorschriften .....	142
5.2.2 Synthese von Biphenyl-verbrückten PMOs .....	144
5.2.2.1 Alkalische Synthese mit OTAC als SDA.....	144
5.2.2.2 Saure Synthesen .....	144
5.2.3 Synthese von Thiophen-verbrückten PMOs .....	145
5.2.3.1 Saure Synthesen .....	145
5.2.3.2 Alkalische Synthesen mit OTAC als SDA.....	147
5.2.4 Synthese von bifunktionellen PMOs.....	148
5.2.4.1 Synthese von bifunktionellen PMOs mit Thiophen-/Benzol-Brücken .....	148
5.2.4.2 Synthese von bifunktionellen PMOs mit Thiophen-/Ethan-Brücken .....	150
5.2.5 Synthese von chiralen Benzylether-verbrückten PMOs.....	151
5.2.5.1 Saure Synthesen .....	151
5.2.5.2 Alkalische Synthesen mit OTAC als SDA.....	152
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>153</b>
<b>7. Summary .....</b>	<b>158</b>
<b>8. Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>162</b>
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>164</b>
<b>10. Anhang .....</b>	<b>168</b>
<b>11. Danksagung.....</b>	<b>170</b>
<b>12. Lebenslauf.....</b>	<b>172</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Mesoporöse Materialien

Die Entwicklung von porösen Feststoffen bzw. Materialien mit großen spezifischen Oberflächen ist gegenwärtig ein äußerst intensiv untersuchtes Forschungsgebiet, gerade im Hinblick auf potentielle Anwendungen wie Adsorption, Chromatographie, Katalyse, Sensortechnologie oder Gasspeicherung. Ein neuer Boom wurde 1992 mit der Entwicklung der M41S-Silicaphasen genannten Klasse von periodisch mesoporösen Silicas durch die Mobil Oil Company entfacht, indem die auf ca. 15 Å beschränkte Porenweite der zeolithischen Molekularsiebe überwunden wurde. Diese Materialklasse zeichnet sich ebenso wie die mikroporösen, kristallinen Zeolithe durch sehr große spezifische Oberflächen, geordnete Porensysteme und scharfe Porenradienverteilungen aus. Im Unterschied zu den Zeolithen besitzen die M41S-Materialien jedoch Porengrößen von ca. 2 bis 10 nm<sup>[a]</sup> und weisen röntgenamorphe Porenwände auf. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Klasse zählen die Silica-Festkörper MCM-41 (mit hexagonaler Anordnung der Mesoporen, Raumgruppe  $p6mm$ ), MCM-48 (mit kubischer Anordnung der Mesoporen, Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ ) und MCM-50 (mit lamellarer Struktur, Raumgruppe  $p2$ ) (**Abbildung 1**).<sup>[1,2]</sup>

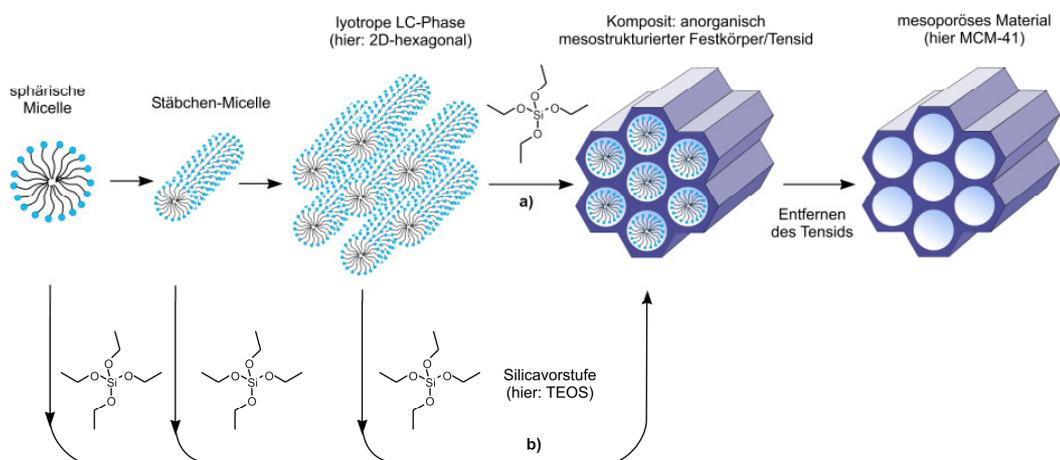


**Abbildung 1:** Strukturen mesoporöser M41S-Materialien, (a) MCM-41 (2D-hexagonal), (b) MCM-48 (kubisch) und (c) MCM-50 (lamellar).

[a] Poröse Stoffe werden nach einer Definition der IUPAC, abhängig von ihren Porengrößen, in drei verschiedene Klassen unterteilt. Man spricht von mesoporösen Materialien bei Stoffen, deren Porendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 50 nm liegen. Festkörper mit Porendurchmessern unterhalb von 2 nm bzw. oberhalb 50 nm gehören zur Klasse der mikro- bzw. makroporösen Materialien.

Bahnbrechend bei der Syntheseroute dieser neuartigen Materialien war die Verwendung supramolekularer Aggregate von ionischen Tensid-Molekülen (langkettige Alkyltrimethylammoniumhalogenide) als Strukturdirektoren (engl. *structure-directing agents*, SDAs; an dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass in dieser Arbeit häufig nur die Abkürzung SDA anstelle von Strukturdirektor verwendet wird), die in Form einer lyotropen flüssigkristallinen Phase zum Aufbau eines geordnet-mesostrukturierten Komposits während der Kondensation der Silicavorläuferverbindungen (Präkursoren) im Basischen führte. Durch anschließendes Entfernen des Tensids durch Extraktion oder Calcination wurden schließlich die mesoporösen Materialien erhalten.

Nach eingehenden Untersuchungen zum Bildungsprozess dieser Kompositmaterialien wurde herausgefunden, dass zwischen zwei verschiedenen Mechanismen unterschieden werden muss. Zum einen der echte Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl. *true liquid crystal templating*, TLCT) bei dem die Konzentration der Tenside so hoch ist, dass sich unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert) eine lyotrope flüssigkristalline Phase ausbildet, ohne dass das Vorhandensein der Vorstufe (üblicherweise Tetraethyl- oder Tetramethylorthosilicat; TEOS bzw. TMOS) des anorganischen Gerüstmaterials notwendig ist.<sup>[3]</sup> Zum anderen ist es auch möglich, dass sich diese Phase schon bei geringeren Konzentrationen an Tensidmolekülen ausbildet und zwar dann, wenn es zu einem kooperativen Selbstorganisationsprozess zwischen dem Strukturdirektor und der bereits zugesetzten anorganischen Spezies kommt, bei dem ebenfalls eine flüssigkristalline Phase mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Anordnung entstehen kann (**Abbildung 2**).<sup>[4]</sup>



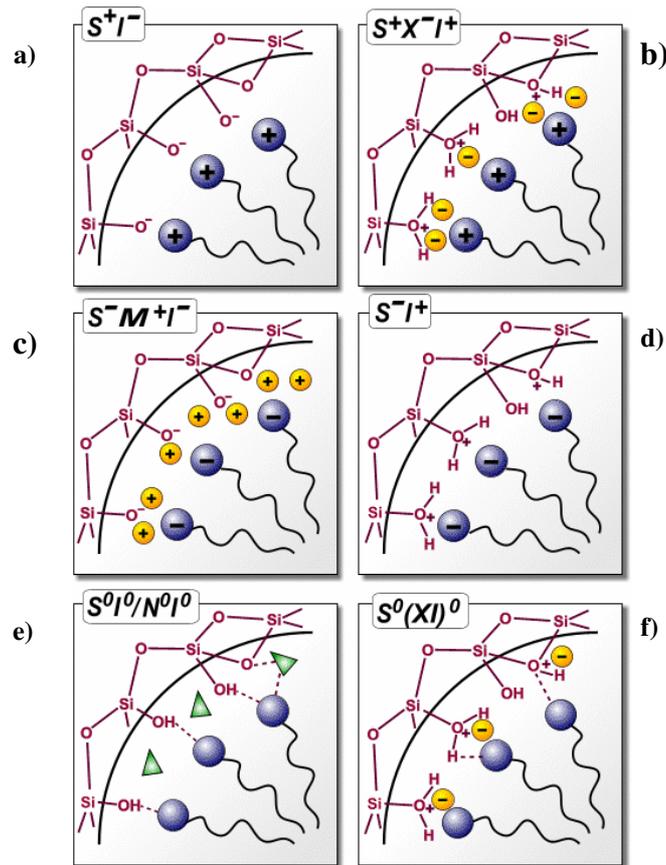
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Bildungsprozesses mesoporöser Materialien durch strukturdirigierende Agentien; (a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, (b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.

Der Originalansatz wurde inzwischen um einige Varianten erweitert, so beispielsweise durch die Verwendung von Triblockcopolymer-Templaten<sup>[b]</sup> im sauren Milieu, mit denen sich die sog. SBA-Silicaphasen synthetisieren lassen.

Eine grundlegende Bedingung für dieses Verfahren ist, dass es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Templat und der Silicavorstufe kommt, um überhaupt den Einschluss des Strukturdirektors zu gewährleisten, ohne dass dabei eine Phasenseparation auftritt. Folgendes Schema verdeutlicht die unterschiedlichen Wechselwirkungen, die zwischen den anorganischen Bestandteilen und den Kopfgruppen der Tenside vorkommen können und, gemäß eines Vorschlags von Huo *et al.*,<sup>[5,6]</sup> wie folgt klassifiziert werden (**Abbildung 3**): Findet die Umsetzung im Basischen statt, was zur Folge hat, dass die Silicaspezies anionisch vorliegen, und werden kationische quaternäre Ammoniumtenside als SDA eingesetzt, wird der Syntheseweg als  $S^+I^-$ -Pfad (**a**) bezeichnet, wobei  $S$  für Surfactant und  $I$  für die anorganische Spezies (*inorganic species*) steht. Die Darstellung kann jedoch auch im sauren Milieu (unterhalb des isoelektrischen Punkts der Si-OH tragenden anorganischen Spezies;  $\text{pH} \approx 2$ ) geschehen, wobei die Silicaspezies dann positiv geladen sind. Um eine Wechselwirkung mit den kationischen Tensiden zu erreichen, ist es notwendig, ein Vermittlerion  $X^-$  (meist ein Halogenid) hinzuzugeben ( $S^+XI^-$ -Pfad (**b**)). Für den umgekehrten Fall, dass negative Tenside (beispielsweise langkettige Alkylphosphate) als SDA zum Einsatz kommen, besteht die Möglichkeit in basischen Medien zu arbeiten, wobei dann wiederum ein Vermittlerion  $M^+$  zugesetzt werden muss, um die Wechselwirkung mit den ebenfalls negativ geladenen Silicaspezies zu gewährleisten ( $SM^+I^-$ -Pfad (**c**)); im sauren Milieu kommt man ohne Vermittlerion aus ( $SI^+$ -Pfad (**d**)). Bei den Pfaden (**a**) – (**d**) sind die dominierenden Wechselwirkungen also elektrostatischer Natur. Darüber hinaus gibt es noch die Möglichkeit, dass die attraktiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelt sind. Dies ist der Fall beim Einsatz nicht-ionischer Tenside, die entweder mit  $S^0$  (z.B. Polyethylenoxid) oder  $N^0$  (z.B. ein langkettiges Amin) abgekürzt werden, wobei die Silicaspezies ungeladen ( $S^0I^0$ -Pfad (**e**)) oder in Form von Ionenpaaren vorliegen kann ( $S^0(XI)^0$ -Pfad (**f**)).

---

[b] Der Begriff Templat (Schablone) wird in der Zeolithsynthese im Zusammenhang mit solchen Molekülen verwendet, die eine eindeutige strukturdirigierende Funktion zum Aufbau von Kompositmaterialien besitzen, das heißt, dass diese nur eine ganz bestimmte Struktur besitzen. Mittlerweile hat sich die Bedeutung dieses Begriffes jedoch dahingehend verändert, dass man ihn häufig allgemeiner im Sinne eines strukturgebenden Agens verwendet, selbst wenn es sich dabei um supramolekulare Aggregate handelt und mit ein und demselben Agens mehrere Strukturtypen realisiert werden können.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen der anorganischen Species und der Kopfgruppe des Tensids unter Berücksichtigung der möglichen Synthesepfade im sauren, basischen oder neutralen Milieu; elektrostatisch:  $S^+I^-$ ,  $S^+X^-I^+$ ,  $S^-M^+I^-$ ,  $S^-I^+$ , über Wasserstoffbrückenbindungen:  $S^0I^0/N^0I^0$ ,  $S^0(XI)^0$ .<sup>[7]</sup>

Mittlerweile wurden templatgesteuerte Syntheserouten auch auf die Erzeugung nicht-silicatischer mesoporöser Metalloxide (beispielsweise Titan<sup>[8-11]</sup>, Aluminium<sup>[11,12]</sup>, Zirconium<sup>[11]</sup>, Zinn<sup>[11]</sup>, Mangan,<sup>[13]</sup> Niob<sup>[14]</sup>), -sulfide (Germanium<sup>[15]</sup>) und -phosphate (Aluminium<sup>[16]</sup>, Zirconium<sup>[17]</sup>) erfolgreich angewendet. Die zuvor beschriebenen Wege zur Synthese geordnet-mesoporöser Festkörper würden als sogenannte Endotemplatverfahren (engl.: „*soft matter templating*“) klassifiziert werden. Beim Exotemplatverfahren hingegen – häufig wird auch der Begriff „Nanocasting“ verwendet – wird anstelle eines Tensids ein poröser Festkörper als Templat verwendet, weshalb man hier auch vom sog. „*hard matter templating*“ spricht. Die Hohlräume, die dieses Exotemplatgerüst bereitstellt, werden mit einer anorganischen Vorstufe befüllt, welche sich anschließend unter geeigneten Bedingungen umwandeln bzw. vernetzen lässt und so das Porensystem des Templats als „Negativabdruck“ abbildet. Nach dem Entfernen des nun gefüllten Exotemplatgerüsts erhält man das eingelagerte Material mit großer spezifischer Oberfläche. Als Exotemplatgerüste kommen

(periodisch) poröse Festkörper zum Einsatz wie beispielsweise geordnete mesoporöse Silicaphasen z.B. vom Typ MCM-48, SBA-15. Erstmals wurde dieses Replikationsverfahren zur Synthese von mesoporösem Kohlenstoff (CMK-1) von Ryoo *et al.* durchgeführt.<sup>[18]</sup> Unabhängig von diesen Arbeiten präsentierten Hyeon und Mitarbeiter kurze Zeit später ganz ähnliche Ansätze zur Herstellung mesoporöser Kohlenstoffe, die sie als SNU-X-Materialien bezeichneten.<sup>[19]</sup> Die Begriffe Endo- und Exotemplat leiten sich formal von den in der Biologie verwendeten Termini des Endo- und Exoskeletts ab. Eine ausgezeichnete Darstellung der Begrifflichkeiten und ihrer konkreten Anwendungen findet sich in einem Übersichtsartikel von Schüth.<sup>[20]</sup> Über die bereits angesprochenen Synthesen von mesoporösen Materialien und deren Anwendungen, seien es nun reine Silicaphasen oder andere Metalloxide, findet man eine Reihe von Übersichtsartikeln.<sup>[21-28]</sup>

## 1.2. Organisch funktionalisierte mesoporöse Silicaphasen

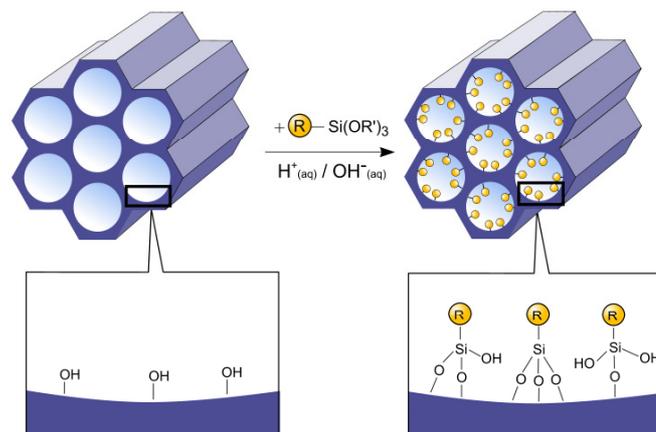
Eine Vereinigung der Eigenschaften von organischen und anorganischen Bausteinen innerhalb *eines* Materials erscheint aus Sicht der Materialwissenschaftler äußerst reizvoll, weil damit die Möglichkeit gegeben ist, das schier unerschöpfliche Reservoir an enormen Variationsmöglichkeiten der organischen Chemie mit den Vorteilen eines thermisch stabilen und robusten Substrats eines an sich funktionell stark eingeschränkten anorganischen Festkörpers zu vereinen. Dies gilt insbesondere für den Bereich der heterogenen Katalyse. Prinzipiell entstehen aus dieser Symbiose Materialien oder Werkstoffe, die sich in ihren Eigenschaften z.T. erheblich von denen ihrer einzelnen, isolierten Komponenten unterscheiden und somit gänzlich neue Merkmale aufweisen können.

Um nur zwei Beispiele zu nennen, die das verdeutlichen: Hinsichtlich der Möglichkeit die Polarität der Porenoberfläche durch den Zusatz von organischen Bausteinen innerhalb einer anorganischen Matrix einzustellen, weisen diese neuartigen Hybride das Potential auf, das bestehende Spektrum an bereits existierenden Materialien, die z.B. in der Chromatographie zum Einsatz kommen, erheblich zu erweitern. Ebenfalls interessant ist die Modifizierung mit organischen Funktionalitäten wie C–C-Mehrfachbindungen, Alkoholen, Thiolen, Sulfon- und Carbonsäuren, Aminen etc., um beispielsweise organische- bzw. biochemische Umsetzungen ortsgebunden an einer festen, stabilen, anorganischen Matrix durchzuführen. Für die Synthese poröser auf Organosilica-Einheiten basierenden Hybridmaterialien stehen prinzipiell drei Wege zur Verfügung: *Zum ersten* die nachträgliche Modifizierung der Porenoberfläche eines

rein anorganischen Silicamaterials („Grafting“), zum zweiten die gleichzeitige Kondensation von entsprechenden Silica- und Organosilica-Präkursoren („Co-Kondensation“) und **zum dritten** der Einbau von organischen Gruppen als verbrückende Komponenten direkt und ausschließlich in die Porenwand durch die Verwendung von bis-silylierten Einquellen-Organosilica-Präkursoren („Erzeugung periodisch mesoporöser Organosilicas“).<sup>[28,29,30]</sup>

### 1.2.1 Postsynthetische Funktionalisierung von Silica („Grafting“)

Über den sog. Grafting-Prozess kann eine nachträgliche Modifizierung der inneren Oberflächen mit organischen Gruppen von reinen mesostrukturierten Silicaphasen primär durch Reaktion der Organosilane vom Typ  $(R'O)_3-SiR$ , seltener durch Chlorsilane  $Cl-SiR_3$  oder Silazane  $HN(SiR_3)_2$ , mit den freien Silanolgruppen der Porenoberflächen erreicht werden (**Abbildung 4**).



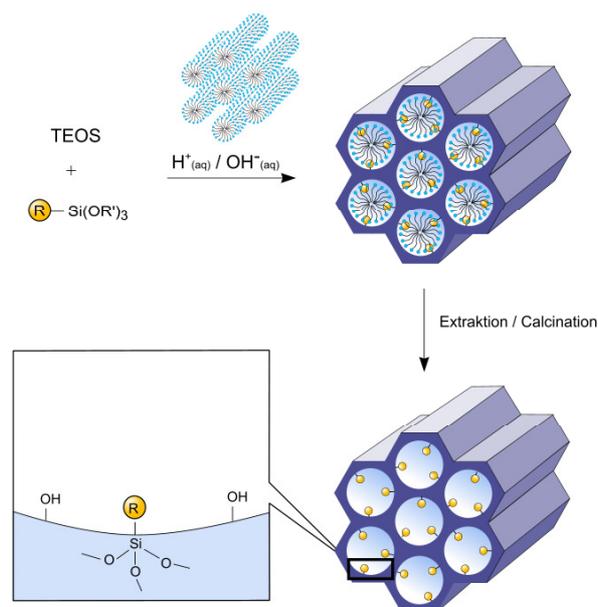
**Abbildung 4:** Illustration des Grafting-Prozesses (postsynthetische Funktionalisierung) zur organischen Modifizierung mesoporöser reiner Silicaphasen mit terminalen Organosilanen des Typs  $(R'O)_3-Si-R$ ,  $R$  = organische Funktionalität.

Durch Variation des organischen Restes  $R$  kann so prinzipiell eine Funktionalisierung mit einer Vielzahl an organischen Gruppen realisiert werden. Diese Art der Modifizierung birgt den Vorteil, dass unter den angewandten Synthesebedingungen die Mesostruktur der Ausgangssilicaphase in der Regel erhalten bleibt, wobei die Auskleidung der Wand, allerdings in Abhängigkeit von der Größe des organischen Restes und des Belegungsgrades, mit einer Reduzierung der Porosität der erhaltenen Hybridmaterialien einhergeht. Wenn die Organosilane in dem Syntheseprozess zunächst bevorzugt an den Porenöffnungen reagieren,

kann ferner die Diffusion weiterer Moleküle in das Zentrum der Pore unter Umständen erschwert werden, was insgesamt eine inhomogene Verteilung der organischen Gruppen innerhalb der Poren und einen geringen Beladungsgrad zur Folge haben kann. In Extremfällen – bei sehr voluminösen Grafting-Spezies – kann es zu einem vollständigen Verschluss der Pore kommen, dem sog. *pore blocking*. Häufig wird der Vorgang des Graftings missverständlicherweise auch Immobilisierung genannt, ein Begriff, der eher adsorptiven Verfahren (z.B. das Entfernen toxischer oder umweltrelevanter Kontaminanten durch Adsorbentien oder die die Bewegungsfreiheit einschränkende Abscheidung von Proteinen, Biokatalysatoren auf geeigneten Materialien) vorbehalten sein sollte.

### 1.2.2 Co-Kondensation (Direkte Synthese)

Im Gegensatz zur nachträglichen Modifizierung von Silicaoberflächen über den Grafting-Prozess stellt die sog. Co-Kondensationsmethode („*one-pot synthesis*“) eine alternative Synthesemöglichkeit für organisch funktionalisierte mesoporöse Silicaphasen dar. Durch die Co-Kondensation von Tetraalkoxysilanen  $[(RO)_4Si]$  (TEOS oder TMOS) mit terminalen Trialkoxyorganosilanen  $[(R'O)_3Si-R]$  in Gegenwart von Strukturdirektoren ist es möglich, mesostrukturierte Silicaphasen darzustellen, bei denen die organischen Reste kovalent in der Porenwand verankert sind (**Abbildung 5**).



**Abbildung 5:** Illustration der Co-Kondensationsmethode (direkte Synthese) von TEOS mit terminalen Organosilanen zum Zweck der organischen Modifizierung von mesoporösen reinen Silicaphasen, R = organische Funktionalität.

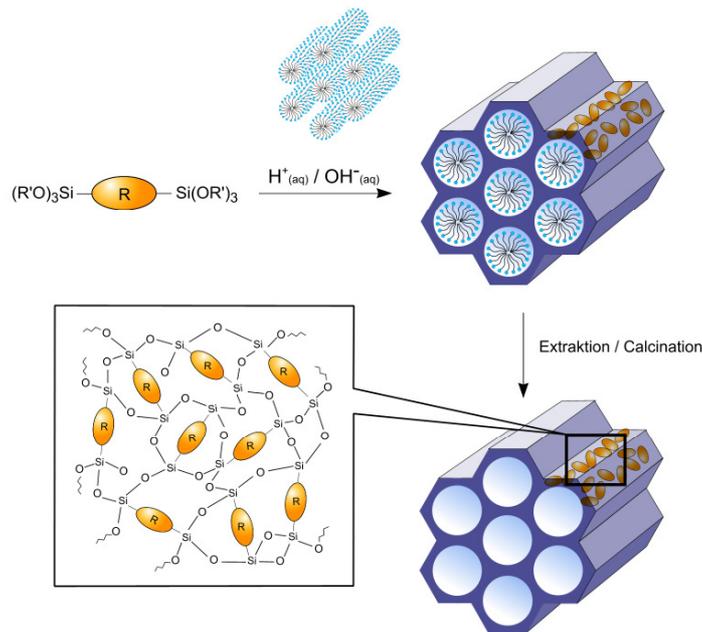
Durch Einsatz der aus den Synthesen der reinen mesoporösen Silicaphasen (z.B. MCM- oder SBA-Silicaphasen) bekannten Strukturdirektoren können auf diese Weise organisch modifizierte Silicas erhalten werden, bei denen die organischen Funktionalitäten in die Poren ragen. Da die organischen Funktionalitäten direkte Bestandteile der Silicamatrix sind, tritt bei der Co-Kondensationsmethode das Problem des *pore-blockings* nicht auf. Des Weiteren wird im Allgemeinen durch die direkte Synthese eine im Vergleich zum Grafting-Prozess homogenere Verteilung der organischen Einheiten erreicht. Die Co-Kondensationsmethode ist jedoch auch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden: So kann ganz allgemein festgestellt werden, dass der Grad mesoskopischer Ordnung der Produkte mit steigendem Gehalt an terminalen Organosilanen in der Reaktionsmischung abnimmt und schließlich zu gänzlich ungeordneten Produkten führt, so dass in der Regel der Gehalt an organischen Funktionalitäten der modifizierten Silicaphasen 40 Mol-% nicht übersteigt. Des Weiteren ist der Anteil der terminalen organischen Gruppen, die in das Porenwandnetzwerk eingebaut werden, im Allgemeinen niedriger als es dem Ausgangsgehalt in der Reaktionsmischung entsprechen würde. Diese Beobachtungen können damit erklärt werden, dass ein steigender Anteil an terminalen Organosilanen in der Reaktionsmischung Homo-Kondensationsreaktionen begünstigen – auf Kosten quervernetzender Co-Kondensationsreaktionen mit den Silicapräcursoren. Die Tendenz zu Homo-Kondensationsreaktionen, die durch die unterschiedlichen Hydrolyse- bzw. Kondensationsraten der strukturell verschiedenen Präcursoren verursacht wird, stellt ein bleibendes Problem bei Co-Kondensationen dar, schon weil die homogene Verteilung der unterschiedlichen organischen Funktionalitäten im Gerüst nicht sichergestellt werden kann. Ferner kann ein steigender Beladungsgrad an eingebauten organischen Gruppen eine Reduzierung der Porendurchmesser, Porenvolumina und spezifischen Oberflächen zur Folge haben. Ein weiterer, rein methodischer Nachteil, der mit der Co-Kondensationsmethode verbunden ist, besteht darin, dass bei der Entfernung des Tensids drauf geachtet werden muss, die organische Funktionalität nicht zu zerstören, weswegen häufig nur extraktiv vorgegangen werden kann und eine Calcination in den allermeisten Fällen nicht in Betracht kommt.

### **1.2.3 Erzeugung periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs)**

Die Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von verbrückten Organosilica-Präcursoren des Typs  $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$  ist schon seit längerem aus der Sol-Gel-Chemie bekannt.<sup>[31,32]</sup> Im Gegensatz zu den

organisch funktionalisierten Silicaphasen, die über die postsynthetische bzw. direkte Synthese erhalten werden, sind die organischen Einheiten über zwei kovalente Bindungen in der dreidimensionalen Netzwerkstruktur der Silicamatrix eingebunden und so vollständig homogen in den Porenwänden verteilt. Diese Materialien, die als poröse Aero- oder Xerogele erhalten werden, können große innere Oberflächen von bis zu 1800 m<sup>2</sup>/g sowie eine hohe thermische Stabilität besitzen, weisen aber i.d.R. völlig ungeordnete Porensysteme mit einer im allgemeinen relativ breiten Porenradienverteilung auf.

Die Übertragung des Konzepts der mittels Tensiden strukturdirigierenden Synthese von reinen Silica-Mesophasen auf die obengenannten bis-silylierten Organosilica-Präkursoren ermöglichte schließlich den Aufbau einer neuen Klasse mesostrukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien, die als periodisch mesoporöse Organosilicas bezeichnet werden, bei denen die organischen Brücken integraler Bestandteil des Silicanetzwerkes sind (**Abbildung 6**).



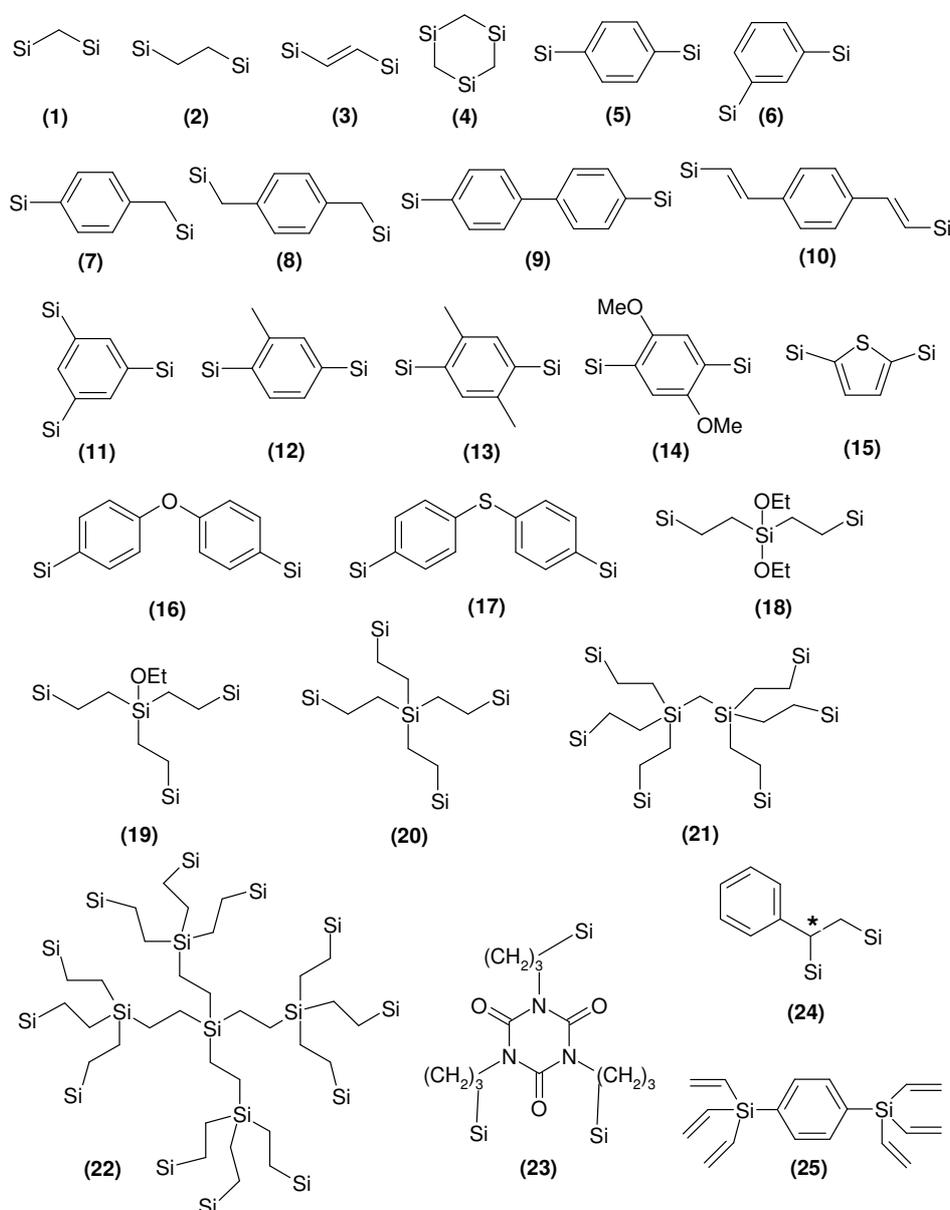
**Abbildung 6:** Illustration des allgemeinen Synthesewegs von periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs), die aus bis-silylierten organischen Brücken-Einheiten aufgebaut sind; R = organische Brücke.

Im Gegensatz zu den entsprechend amorphen Aero- bzw. Xerogelen sind die PMOs durch ein periodisch geordnetes Porensystem und eine sehr schmale Porenradienverteilung gekennzeichnet. Die Synthese eines PMOs gelang erstmals im Jahre 1999 drei unabhängig voneinander arbeitenden Forschergruppen.<sup>[33-35]</sup>

Die PMO-Materialien gelten in der Forschergemeinde als vielversprechende Kandidaten für eine Reihe von technischen Anwendungen, beispielsweise im Bereich der Katalyse, Adsorption, Chromatographie, Nanoelektronik oder des Aufbaus von Wirkstoff-Abgabesystemen.

### 1.3 Periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs)

In **Abbildung 7** ist eine Übersicht der Organosilica-Präkursoren gegeben, welche erfolgreich in Synthesen für PMO-Materialien eingesetzt wurden.



**Abbildung 7:** Übersicht über die Organosilica-Präkursoren, die bisher erfolgreich zu PMOs umgesetzt wurden.

Si = Si(OR)<sub>3</sub>; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

### 1.3.1 Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels ionischer Tenside

Die am häufigsten verwendeten Verbindungen innerhalb der Klasse ionischer strukturdirigierender Agentien sind Bromid- bzw. Chloridsalze langkettiger Alkyltrimethylammonium-Verbindungen und die entsprechenden Salze langkettiger Alkylpyridinium-Derivate [Cetyltrimethylammoniumbromid/-chlorid (CTAB/CTAC), Octadecyltrimethylammoniumbromid/-chlorid (OTAB/OTAC), Cetylpyridiniumbromid/-chlorid (CPB/CPC)]. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel, pH-Wert usw.) und in Gegenwart der Organosilica-Vorläuferverbindung unterliegen diese Tenside einem Selbstorganisationsprozess, der zur Ausbildung einer lyotropen flüssig-kristallinen Phase führt. Die stattfindende Hydrolyse und Kondensation des Präcursors in dieser Phase ergibt das geordnete, periodische Hybridmaterial, welches nach Entfernen des Tensids zugängliche Poren einheitlicher Größe und Gestalt aufweist. 1999 stellt das Geburtsjahr der PMOs dar. In diesem Jahr gelang es gleich drei Arbeitsgruppen, kurz aufeinanderfolgend aber völlig unabhängig voneinander, das Synthesekonzept geordneter mesoporöser reiner Silicaphasen mittels Strukturierung durch ionische Tenside auf Organosilica-Hybridphasen zu übertragen, indem verbrückte Organosiloxane als Vorläuferverbindungen umgesetzt wurden.

Inagaki und Mitarbeitern<sup>[33]</sup> gelang die Darstellung eines neuen organisch-anorganischen Hybridmaterials durch die Umsetzung von 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan (BTME) (**2**) unter basischen Bedingungen in Gegenwart von OTAC als SDA. Die Symmetrie der Porenanordnung erwies sich als abhängig von den gewählten Mischungsverhältnissen der Komponenten in der Reaktionsmischung. Es wurden sowohl Materialien mit 2D-hexagonaler Porenanordnung als auch solche mit 3D-hexagonaler Periodizität erhalten. Stickstoffphysi-sorptionsmessungen ergaben spezifische innere Oberflächen von 750 (2D-hex) und 1170 m<sup>2</sup>/g (3D-hex) und Porendurchmesser von 3,1 (2D-hex) bzw. 2,7 nm (3D-hex). Durch <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Si-C-Bindungen während der Synthese nicht gespalten wurden. Beide Materialien zersetzen sich erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C. Im selben Jahr berichtete die Gruppe von Ozin über die erfolgreiche Synthese eines PMOs, das einen ungesättigten organischen Spacer enthält.<sup>[35]</sup> Sie verwendeten 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethen (**3**) als Präcursor, der in Gegenwart von CTAB als SDA in basischem Milieu umgesetzt wurde, und erhielten ein Ethen-verbrücktes PMO-Material mit einem 2D-hexagonal geordneten Porensystem ( $S_{BET} = 640 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\varnothing = 3,9 \text{ nm}$ ). Um die Zugänglichkeit zu den in das Silicagerüst eingebauten C=C-Doppelbindungen zu demonstrieren, wurden

erfolgreich Bromierungsreaktionen durchgeführt. Nachfolgende Elementaranalysen ergaben einen auf den C=C-Doppelbindungsgehalt bezogenen Bromierungsgrad von 10 %. Ungefähr zur gleichen Zeit publizierten Melde und Mitarbeiter<sup>[34]</sup> aus der Gruppe von Stein ebenfalls die Synthese eines Ethen-verbrückten<sup>[c]</sup> PMO-Materials, das unter ähnlichen Reaktionsbedingungen und unter Einsatz desselben Präcursors und Tensids erhalten wurde. Das Material wies eine sehr hohe spezifische Oberfläche von ~ 1200 m<sup>2</sup>/g auf, zeigte jedoch eine vergleichsweise geringe langreichweitige Ordnung. Die Untersuchungen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie ließen eher Rückschlüsse auf das Vorhandensein von wurmartigen anstatt strikt parallel 2D-hexagonal angeordneten Poren zu, deren Durchmesser zu ca. 2,2 – 2,4 nm bestimmt wurde. Ein Bericht jüngerer Datums über die Synthese eines Ethen-verbrückten PMOs stammt von Nakajima *et al.*,<sup>[36]</sup> denen es über die Strukturierung mit OTAC unter basischen Bedingungen gelang, ein langreichweitig geordnetes Material mit 2D-hexagonalem Porensystem herzustellen.

Ein Ethan-verbrücktes PMO-Material mit kubischer Symmetrie ( $Pm\bar{3}n$ ) – das Analogon aus der Welt der mesoporösen reinen Silicaphasen mit gleicher Symmetrie ist SBA-1 – konnte erstmals von Guan *et al.*<sup>[37]</sup> sowie Sayari *et al.*<sup>[38]</sup> hergestellt werden, die jeweils BTME (2) als Organosilica-Quelle in Gegenwart von CTAC als SDA in basischem Milieu verwendeten. Die mittels REM untersuchte kristallartige externe Morphologie der Partikel wurde als 18-Flächner beschrieben, bestehend aus 6 Quadraten und 12 Sechsecken.

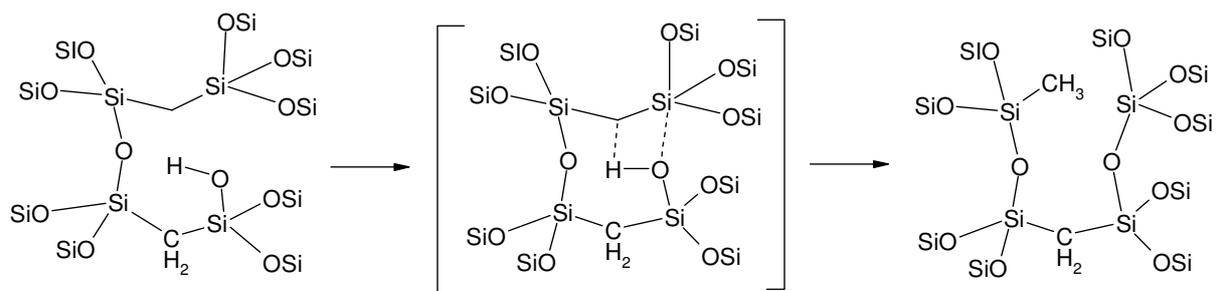
In einer weiteren Arbeit von Sayaris Gruppe wurde von Hamoudi und Mitarbeitern<sup>[39]</sup> der Einfluss untersucht, den die Kettenlänge des Tensids auf die Synthese von Ethan-verbrückten PMOs ausübt, wobei die Länge der Kohlenwasserstoffkette zwischen 10 und 18 Kohlenstoffatomen variierte. Des Weiteren verglichen sie zwei unterschiedliche Synthesewege miteinander, wobei der eine als letzten Schritt lediglich eine Alterung bei Raumtemperatur umfasste, während der zweite eine Hydrothermalbehandlung im Autoklaven bei 95 °C einschloss. Erwartungsgemäß stieg der Porendurchmesser mit zunehmender Länge des verwendeten Tensids an.

---

[c] Die Nomenklatur von PMOs ist noch nicht einheitlich geregelt. Den Gepflogenheiten innerhalb der Forschergemeinde folgend wird mit Ausnahme der Methylenbrücke, bei der die verbrückende organische Einheit korrekt nach den Regeln der IUPAC benannt ist, der Einfachheit halber der Stammname der entsprechenden Vorläuferverbindung auch als Brückenbezeichnung verwendet. Die Tatsache, dass beispielsweise eine Ethan- oder Benzol-Einheit (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) selbstverständlich nicht als verbrückende Komponente auftreten kann, sondern sie dann korrekterweise als Ethylen- bzw. Phenylen-Brücke (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) zu bezeichnen wäre, mag in dieser Hinsicht unglücklich erscheinen. Da im angloamerikanischen Sprachraum beispielsweise das Ethen-Molekül überwiegend als „ethylene“ bezeichnet wird, wird mit dieser Vorgehensweise zudem die Verwechslungsgefahr minimiert.

Die spezifischen Oberflächen folgten hingegen keinem eindeutigen Trend. Mit einer Ausnahme wurden stets PMO-Materialien mit einem 2D-hexagonalen Porensystem erhalten. Die Ausnahme bildete die Probe, die mit CTAC als SDA synthetisiert und hydrothermal behandelt wurde, welche eine kubische Struktur aufwies.

Asefa *et al.* untersuchten anhand eines Methylen-verbrückten PMOs (2D-hexagonales Porensystem,  $\varnothing = 3,1$  nm), welche thermisch induzierten Transformationsprozesse in diesem Material bei höheren Temperaturen auftreten können.<sup>[40]</sup> Durch kombinierte TGA-/NMR-Untersuchungen konnten sie zeigen, dass sich bei Temperaturen oberhalb von 400 °C die verbrückende Methylen-Einheit in eine terminal gebundene Methylgruppe umwandelt. Bei diesem Prozess wird eine Si-C-Bindung gespalten, ein Proton von einer Silanol-Gruppe auf eine benachbarte Si-CH<sub>2</sub>-Gruppe übertragen und eine neue Si-O-Si-Brücke gebildet – ein Vorgang von dem angenommen wird, dass er hochkonzentriert verläuft (**Abbildung 8**).



**Abbildung 8:** Durch Hitze induzierter Umwandlungsprozess in Methylen-verbrückten Organosilicas, bei dem in einem konzertierten Vorgang durch einen Wasserstoff-Transfer von einer benachbarten Silanolgruppe auf eine verbrückende Methyleneinheit, diese in eine terminale Methylgruppe umgewandelt wird und sich eine neue Si-O-Si-Brücke ausbildet.

Die Synthese von Ethan-verbrückten PMOs konnte auch unter sauren Reaktionsbedingungen realisiert werden ( $S^+XI^+$ -Route). Ren *et al.*<sup>[41]</sup> verwendeten dazu 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (**2**) als Präcursor in Gegenwart von Cetylpyridiniumbromid (CPB) als strukturdirigierendes Agens. Dieser Synthesansatz ergab für das Ethan-verbrückte PMO jedoch nur ein gering geordnetes Material. Dennoch wiesen die Produkte relativ große spezifische Oberflächen von 800 – 1200 m<sup>2</sup>/g auf (abhängig vom pH-Wert und der Temperatur während der Synthese). Die TEM-Aufnahmen sprachen für das überwiegende Vorhandensein von wurmartigen Kanälen. Inwieweit die Ethan-Brücken unter den angewendeten Synthesebedingungen vollständig intakt blieben ist nicht ganz geklärt, wird jedoch von den Autoren aufgrund durchgeführter IR-spektroskopischer Untersuchungen so unterstellt.

### 1.3.2 Aromatische PMOs

Alle bisher beschriebenen PMOs enthalten lediglich gesättigte aliphatische oder Ethenbrücken als organische Brückeneinheiten. Interessanterweise besteht die längste Kohlenwasserstoffkette der Organosilica-Präkursoren, die periodisch geordnete mesoporöse Materialien ergeben, aus gerade einmal zwei Kohlenstoffatomen, was ein klarer Hinweis darauf ist, dass die organische Brücke nicht zu flexibel sein darf, möchte man echte PMO-Materialien und nicht ungeordnete Hybridmaterialien erhalten. Diese Voraussetzung wird von aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen erfüllt, weshalb zahlreiche Versuche unternommen wurden, aromatische Brücken und damit gleichermaßen eine Art von Funktionalität in PMOs einzubringen.

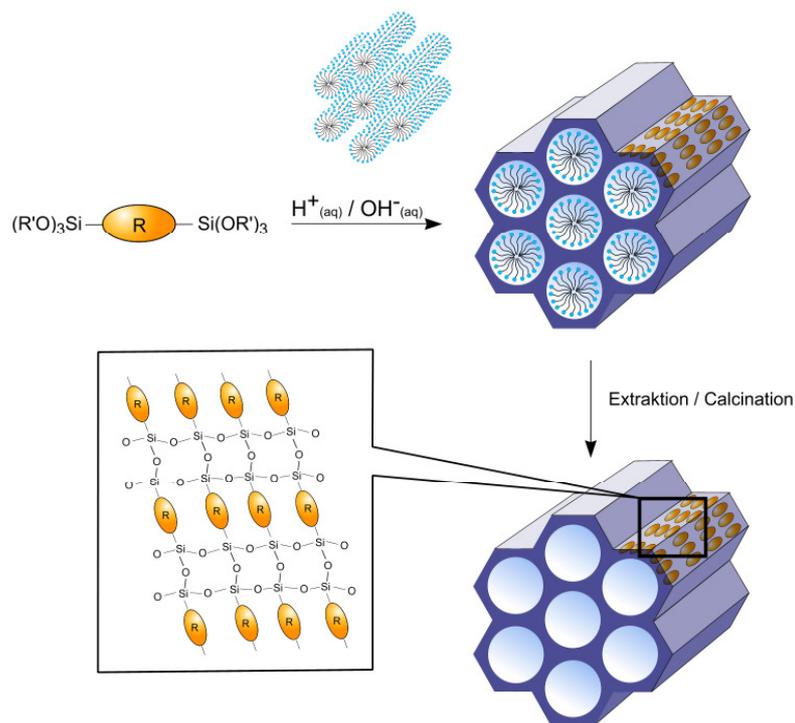
Von dem ersten erfolgreichen Versuch, PMO-Materialien mit aromatischen Brücken zu synthetisieren, berichteten Yoshina-Ishii *et al.*<sup>[42]</sup> bereits im Jahre 1999. Sie verwendeten 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) (**5**) und 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET) (**15**) als Präkursoren in Gegenwart von CTAB als strukturdirigierendem Agens. Interessanterweise führten ammoniakalische Synthesebedingungen zu Si-C-Bindungsbrüchen, so dass lediglich Reaktionsprodukte erhalten wurden, in denen nahezu sämtliche organische Brücken abgespalten waren. Einzig milde saure Bedingungen, welche durch die Verwendung von Cetylpyridiniumchlorid als SDA realisiert werden konnten, führten zu gut geordneten Produkten ( $\varnothing = 2,0$  nm) mit einem hohen Grad an struktureller Integrität der organischen Brücken, wenngleich Si-C-Bindungspaltungen nicht gänzlich vermieden werden konnten.

Temtsin *et al.* stellten die aromatischen Vorläuferverbindungen 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-methylbenzol (**12**), 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2,5-dimethylbenzol (**13**) und 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2,5-dimethoxybenzol (**14**) durch Grignard-Reaktionen der entsprechenden bromierten Verbindungen mit Chlortriethoxysilan her und konnten daraus PMO-Materialien gewinnen.<sup>[43]</sup> Sie verwendeten Cetylpyridiniumchlorid als SDA unter sauren Reaktionsbedingungen und versetzten die Ansätze nach Neutralisation mit Ammoniumfluorid, das als Katalysator fungierte. Es wurden 2D-hexagonal strukturierte Produkte mit Porendurchmessern von 2,3 nm und spezifischen Oberflächen zwischen 560 und 1100 m<sup>2</sup>/g erhalten. Thermogravimetrische Analysen ergaben, dass sich die Arylbrücken erst bei Temperaturen oberhalb von 360 °C vom Silicagerüst abspalten. Ein Benzol-verbrücktes PMO-Material mit kubischer Porensymmetrie ( $Pm\bar{3}n$ ) unter Verwendung des Präkursors 1,4-Bis(triallylsilyl)benzol (**25**) und CTAC als SDA unter sauren Bedingungen konnte von Kapoor *et al.* dargestellt werden.<sup>[44]</sup> Schließlich gelang Goto *et al.* auch die Synthese von

kubischen Benzol-verbrückten PMOs ( $Pm\bar{3}n$ ) unter Einsatz von BTEB (**5**) in Gegenwart der Tenside CTAC bzw. Cetylpyridiniumchlorid.<sup>[45]</sup>

### 1.3.3 PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden

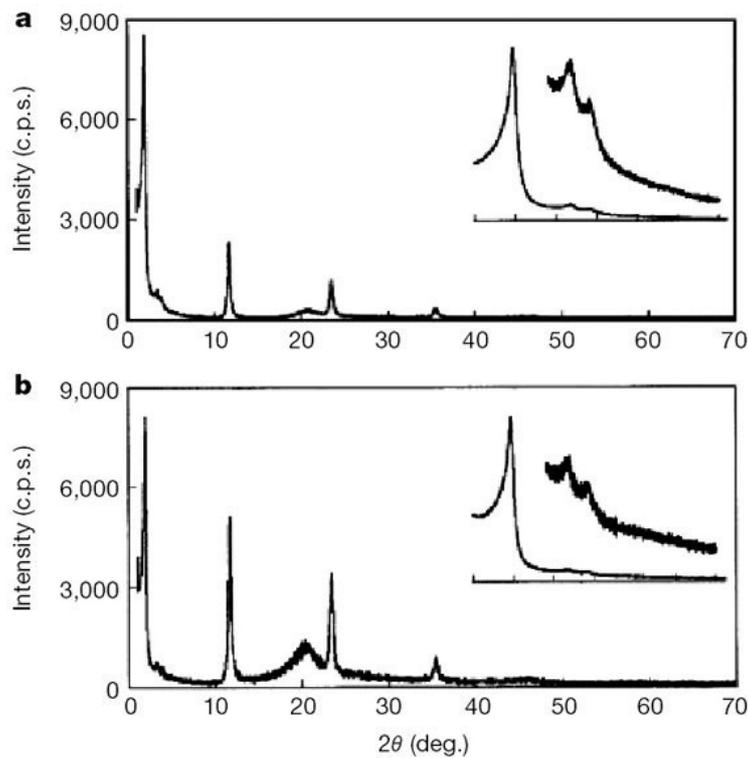
In der Zwischenzeit ist es mehreren Forschergruppen gelungen, PMO-Materialien darzustellen, die neben den periodisch angeordneten Mesoporen auch eine kristallähnliche Organisation der organischen Brücken innerhalb der Porenwände zeigen. Dies bedeutet, dass die Molekülschwerpunkte bzw. die Inversionszentren der organischen Brücken eine langreichweitige Ordnung aufweisen, die Brücken selbst jedoch aufgrund ihrer freien Drehbarkeit der Si-C-Bindung um die Moleküllängsachse wechselnde Orientierungen in Bezug auf die angrenzenden Silicaschichten und damit keine strenge Translationssymmetrie besitzen. Eine schematische Wiedergabe der Darstellung von PMOs mit kristallähnlich aufgebauten Porenwänden findet sich in **Abbildung 9**.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Synthese von PMOs mit einer kristallähnlichen Anordnung der verbrückenden organischen Einheiten R in der Porenwand. Diese Darstellung ist idealisiert: die Brücken können leicht gegeneinander verkippt oder vedrillt sein.

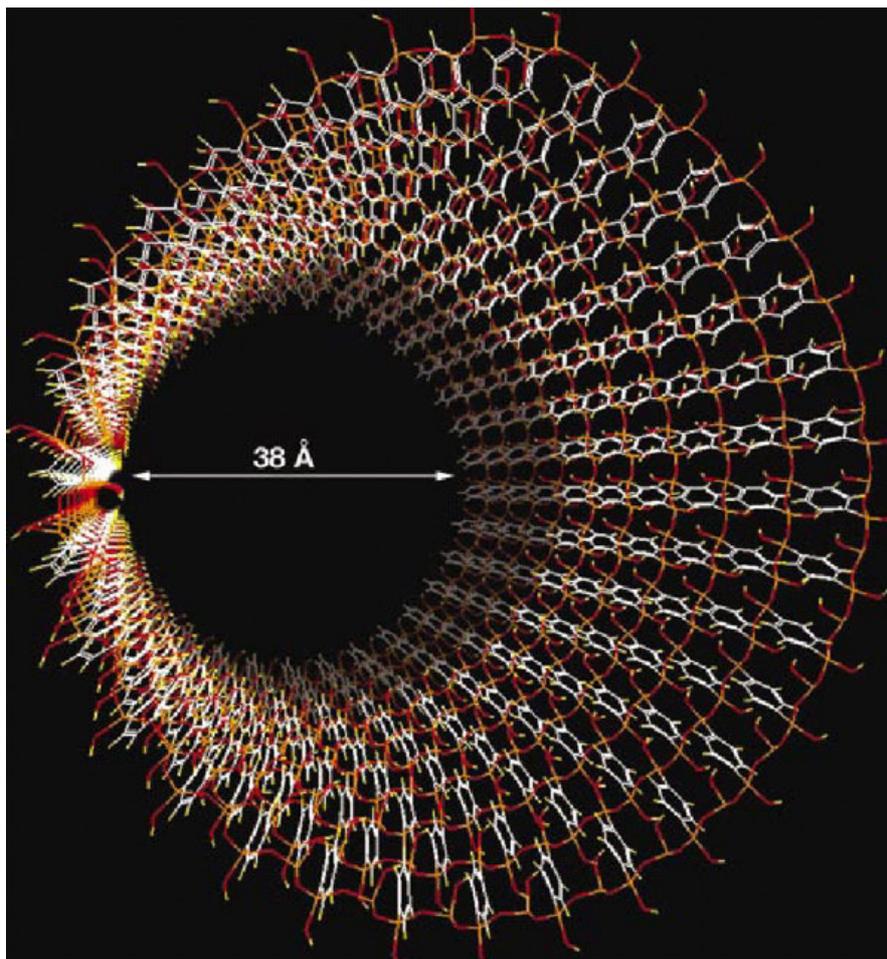
Die erste Arbeit, in der von PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden berichtet wurde, stammt von Inagaki *et al.*<sup>[46]</sup> die wie Yoshina-Ishii *et al.* 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) (**5**) als Präcursor in Gegenwart von OTAC als SDA unter basischen Bedingungen einsetzten.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Benzol-verbrückten PMOs zeigte neben den Reflexen, die der hochgeordneten 2D-hexagonalen Mesophase ( $p6mm$ ) zugeordnet wurden, vier zusätzliche Reflexe (100, 200, 300, 400) im Weitwinkelbereich ( $2\theta > 10^\circ$ ), die auf die Existenz einer Periodizität von  $7,6 \text{ \AA}$  auf molekularer Skala hinweisen (**Abbildung 10**).



**Abbildung 10:** Röntgenpulverdiffraktogramm eines mesoporösen Benzol-verbrückten PMOs. (a) Probe nach dem Entfernen des Tensids. (b) Komposit-Probe, die das Tensid noch enthält. Die Reflexe im Kleinwinkel-Bereich ( $1 < 2\theta < 7$ ) sind in einer vergrößerten Darstellung in der Abbildung eingebettet. Dieses Material zeigt Periodizität sowohl auf der mesoskopischen ( $d = 45.5, 26.0$  und  $22.9 \text{ \AA}$ ) wie auch auf der molekularen Skala ( $d = 7.6, 3.8$  und  $2.5 \text{ \AA}$ ). (Abbildung übernommen aus Lit. 46.)

Diese kristallähnliche Organisation der organischen Brücke innerhalb der Porenwände (ein Modell der Porenwand zeigt **Abbildung 11**) konnte durch HRTEM-Aufnahmen bestätigt werden, die zahlreiche Gitterbeugungslinien (*lattice fringes*) entlang der Porenachse zeigten und ebenfalls einen Abstand von  $7,6 \text{ \AA}$  aufwiesen. Das Produkt ( $\varnothing = 3,8 \text{ nm}$ ,  $S_{BET} = 818 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zeigte eine thermische Stabilität bis zu  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 11:** Modell der Porenoberfläche eines mesoporösen Benzol-verbrückten Organosilicas. Die Benzolmoleküle sind kreisförmig entlang der Pore angeordnet und eingebettet zwischen den auf beiden Seiten angrenzenden Silica-Schichten. Das Silica ist an der Porenoberfläche mit Silanol-Gruppen abgesättigt. Die Benzol- und Silica-Schichten sind alternierend entlang der Porenachse mit einem Abstand von 7,6 Å angeordnet; Silicium orange, Sauerstoff rot, Kohlenstoff weiß, Wasserstoff gelb. (Abbildung übernommen aus Lit. 46.)

1,4-Benzol-verbrückte PMO-Materialien mit kristallähnlich aufgebauten Porenwänden wurden auch von Bion und Mitarbeiter synthetisiert.<sup>[47]</sup> Durch die Variation der Länge der Kohlenwasserstoffkette ( $C_{14}$  bis  $C_{18}$ ) der eingesetzten Trimethylammoniumhalogenid-Tenside konnten die Porendurchmesser der Produkte zwischen 2,3 und 2,9 nm variiert werden. Ferner konnten Kapoor *et al.* zeigen, dass die Synthese von Benzol-verbrückten PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden auch durch Verwendung der Organosilica-Präkursoren 1,4-Bis(diallylethoxysilyl)benzol bzw. 1,4-Bis(triallylsilyl)benzol und unter Einsatz von OTAC als SDA im alkalischen Milieu möglich ist.<sup>[48]</sup>

Ein weiteres aromatisches PMO-System, das sowohl periodisch geordnete Mesoporosität als auch eine Periodizität auf molekularer Ebene zeigt, konnte durch Kapoor *et al.* (aus der Gruppe von Inagaki) dargestellt werden, indem sie 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP) (**9**) als Organosilica-Quelle verwendeten und in Gegenwart von OTAC als SDA unter

basischen Bedingungen umsetzen.<sup>[49]</sup> Sie erhielten ein Material ( $\varnothing = 3,5$  nm,  $S_{BET} = 869$  m<sup>2</sup>/g), das aufgrund der Periodizität der Mesoporen einen Reflex im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms zeigte und fünf zusätzliche Reflexe im höheren Winkelbereich aufwies, die durch die kristallgleiche Anordnung der Biphenyl-Einheiten innerhalb der Porenwand hervorgerufen wurden. Die aus dem Diffraktogramm abgeleitete Periodizität der organischen Brücke von 11,6 Å wurde durch einen entsprechenden Abstand der Gitterbeugungslinien auf den HRTEM-Aufnahmen bestätigt.

Jüngst wurde die Reihe der Organosilica-Präkursoren, die PMO-Produkte mit einem kristallähnlichen Arrangement der organischen Brücken ergeben, durch Arbeiten von Sayari und Wang<sup>[50]</sup> um einen Vertreter erweitert. Sie setzen 1,4-Bis[(*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl]benzol [BTEVB] (**10**) als Präcursor im Basischen mit OTAC als SDA um und erhielten 2D-hexagonale PMO-Materialien, die ebenfalls kristalline Porenwände besitzen. Mit dieser Synthese ist es gleichzeitig zum ersten Mal gelungen, ein PMO-Material mit einem System als verbrückender Einheit darzustellen, das eine über den Benzolkern hinausgehende Konjugation aufweist. Zudem konnten sie zeigen, dass sich mit diesem Präcursor in einer konventionellen Sol-Gel-Route (ohne Zusatz von SDAs) Materialien erhalten lassen, die zwar erwartungsgemäß keine mesoskopische Ordnung aufwiesen, jedoch interessanterweise Periodizität auf der molekularen Ebene zeigten. Gleichzeitig und unabhängig von den Arbeiten von Sayari und Wang synthetisierten Cornelius *et al.*<sup>[51]</sup> 1,4-Divinylbenzol-verbrückte PMOs ( $\varnothing = 2,7$  nm,  $S_{BET} = 800$  m<sup>2</sup>/g), um die Möglichkeiten zu einer weitergehenden chemischen Funktionalisierung der Doppelbindungen dieses PMOs zu untersuchen. Insbesondere wird hier an postsynthetische Hydroborierungen zum Aufbau von (chiralen) Diolen, an Cycloadditionen sowie an Diels-Alder-Reaktionen gedacht.

Die Synthese aromatischer PMO-Systeme mit einer kristallgleichen Organisation der organischen Brücken innerhalb der Porenwände ist nicht auf symmetrisch substituierte Vorläuferverbindungen beschränkt, wie wiederum Kapoor *et al.* durch die erfolgreiche Umsetzung der nicht-symmetrischen Vorläuferverbindung 1,3-Bis(triethoxysilyl)benzol (**6**) zum entsprechenden PMO-Produkt demonstrieren konnten.<sup>[52]</sup>

## 1.3.4 Synthese von PMOs durch Strukturdirigierung mittels nicht-ionischer Tenside

### 1.3.4.1 PMOs mit großen Poren

Nach den ersten Berichten über die Synthesen von PMOs wurden in den darauf folgenden Jahren große Anstrengungen unternommen, den Porendurchmesser dieser Materialklasse zu vergrößern, auch gerade im Hinblick auf potentielle Anwendungen wie etwa im Bereich der Katalyse, Sorption oder Wirt-Gast-Chemie. Die Porendurchmesser der bisher durch Strukturdirigierung mittels ionischer Alkylammonium-Tenside (mit Kettenlängen von C<sub>12</sub> bis C<sub>20</sub>) dargestellten PMOs waren beschränkt auf den Bereich zwischen 2 und 5 nm. Diese Limitierung konnte schließlich durch die Verwendung verschiedener nicht-ionischer Triblockcopolymerer wie P123<sup>®</sup> (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>), F127<sup>®</sup> (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>) oder B50-6600 (EO<sub>39</sub>BO<sub>47</sub>EO<sub>39</sub>) als SDA in saurem Milieu überwunden werden. Diese Triblockcopolymerer wurden zuvor schon erfolgreich bei der Synthese verschiedener großporiger mesoporöser reiner Silicaphasen wie SBA-15 (*p6mm*), SBA-16 (*Im $\bar{3}m$* ) und FDU-1 (*Fm $\bar{3}m$* ) verwendet.<sup>[53-56]</sup> Die Darstellung verläuft bei Einsatz nicht-ionischer Tenside im sauren Milieu über den *S<sup>+</sup>XI<sup>+</sup>*-Pfad (**Abbildung 3**).

Von der ersten erfolgreichen Synthese großporiger PMOs mittels Strukturierung durch Triblockcopolymerer wurde von Muth *et al.* im Jahr 2001 berichtet.<sup>[57]</sup> Dabei wurde 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan (BTME) (**2**) als Vorläuferverbindung verwendet, um in Gegenwart von P123<sup>®</sup> als supramolekularem Templat in saurem Milieu das entsprechende Ethanverbrückte Silica zu synthetisieren, das eine SBA-15-analoge 2D-hexagonale Porenstruktur (Porendurchmesser von 6,5 nm, spezifische Oberfläche von 913 m<sup>2</sup>/g) aufwies.

Dieselbe Organosilica-Quelle (**2**) und dasselbe strukturdirigierende Agens verwendeten auch Burgleigh *et al.*,<sup>[58]</sup> wobei sie die Reaktionsmischungen jedoch zusätzlich mit unterschiedlichen Mengen des Quell-Additivs 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB) versetzen. Mit steigender Konzentration an TMB stieg der Porendurchmesser sukzessive von 6 auf bis zu 20 nm an, während sich die Porenstruktur von wurmartigen Motiven zu einer hexagonalen Anordnung von kugelförmigen Poren wandelte.

Der Ordnungsgrad dieser durch Triblockcopolymerer strukturierten Materialien lässt sich durch Zugabe anorganischer Salze wie NaCl zur Synthesemischung verbessern. Die Salze üben einen spezifischen Effekt auf die Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Kopfgruppen der Tenside und den anorganischen Spezies aus. Auf diese Weise konnten Guo

*et al.*<sup>[59]</sup> ein hochgeordnetes großporiges ( $\varnothing = 6,4 \text{ nm}$ ) Ethan-verbrücktes PMO 2D-hexagonaler Symmetrie ( $p6mm$ ) gewinnen.

Den Einfluss des Mischungsverhältnisses des Organosilica-Präcursors zum SDA P123<sup>®</sup> und der Effekt der Säurekonzentration, den diese bei der Synthese von Ethan-verbrückten PMOs auf den Grad struktureller Ordnung und die externe Morphologie der Produkte ausüben, wurde in einigen Arbeiten von Bao *et al.*<sup>[60-62]</sup> untersucht. Durch die Optimierung der genannten Syntheseparameter gelang es ihnen, hochgeordnete Materialien zu erhalten, ohne dabei anorganische Salze zusetzen zu müssen. Im Gegensatz zu den korrespondierenden reinen Silicaphasen erweisen sich die Poreneigenschaften und externen Morphologien der Ethan-verbrückten PMOs in hohem Maße abhängig von der Säurekonzentration in der Polymerlösung. Des Weiteren berichteten Zhu *et al.*<sup>[63]</sup> über die Synthese einer großporigen Ethan-verbrückten Silicaphase, wobei der TLCT-Ansatz gewählt wurde. Sie verwendeten dazu eine aus dem binären P123<sup>®</sup>/Wassergemisch ausgebildete lyotrope Flüssigkristallphase als SDA, der der Präcursor zugesetzt wurde, und erhielten gut geordnete monolithische 2D-hexagonale PMO-Materialien ( $\varnothing = 7,7 \text{ nm}$ ,  $S_{BET} = 957 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Synthese von 2D-hexagonalen ( $p6mm$ ) Ethan-verbrücktem Silica mit großen Poren konnte auch durch die Verwendung des Triblockcopolymers Poly(ethylenoxid)-poly(DL-milchsäure-co-glycolsäure)-poly(ethylenoxid) (EO<sub>16</sub>(L<sub>28</sub>G<sub>3</sub>)EO<sub>16</sub>; LGE53) als SDA erreicht werden, wie Cho *et al.* berichteten.<sup>[64]</sup> Das Produkt wies eine große hydrothermale Stabilität auf: Selbst nach einer 25-tägigen hydrothermalen Behandlung in siedendem Wasser blieb die strukturelle Integrität des Materials fast vollständig erhalten. Die zum Vergleich unter denselben Bedingungen synthetisierte reine Silicaphase sowie ein mittels OTAC als SDA synthetisiertes Ethan-verbrücktes PMO verloren hingegen bereits nach einer 48- bzw. 24-stündigen Hydrothermalbehandlung ihre mesoskopische Ordnung.

Bei der Strukturierung von großporigen PMOs mittels P123<sup>®</sup> werden gewöhnlich 2D-hexagonale Phasen erhalten. Verwendet man stattdessen F127<sup>®</sup> oder B50-6600 als SDA sind unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auch großporige PMOs mit kubischer Struktur zugänglich. Einige Autoren versprechen sich von einer dreidimensionalen Porenstruktur im Hinblick auf zukünftige katalytische Anwendungen einen Vorteil, da diese einen effizienteren Stofftransport gewährleisten würden – eine Aussage, die hingegen erst noch bewiesen werden müsste. So versuchten Cho *et al.*<sup>[65]</sup> ein dem SBA-16 analoges Ethan-verbrücktes Silica durch Co-Kondensation von BTEE (**2**) und TEOS in Gegenwart des Triblockcopolymers F127<sup>®</sup> zu synthetisieren, mussten jedoch feststellen, dass nur dann Produkte kubischer Struktur erhalten wurden, solange der BTEE-Gehalt nicht mehr als 10 Gewichtsprozent betrug. Guo *et al.*<sup>[66]</sup>

waren die ersten, die ein reines großporiges Ethan-verbrücktes Silica mit kubischer Symmetrie ( $Im\bar{3}m$ ) herstellen konnten ( $\varnothing = 9,8$  nm,  $S_{BET} = 989$  m<sup>2</sup>/g). Sie verwendeten BTME (2) als Organosilica-Präcursor und F127<sup>®</sup> als SDA in saurem Milieu unter Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um die Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen des Triblockcopolymers und der Organosilicaspezies zu erhöhen, eine Maßnahme, die sich als absolut notwendig herausstellte: Ohne den Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden lediglich amorphe gelartige Substanzen erhalten. Ein weiteres Ethan-verbrücktes Silica mit kubischer Symmetrie und bis zu 10 nm großen käfigartigen Poren, ähnlich der Struktur der reinen Silicaphase FDU-1, wurde von Matos *et al.*<sup>[67]</sup> synthetisiert, wobei das stärker hydrophobe Triblockcopolymer B50-6600 (EO<sub>39</sub>BO<sub>47</sub>EO<sub>39</sub>) als Templat genutzt wurde. Die Synthese eines hochgeordneten Ethan-verbrückten PMO-Materials mit einem  $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie besitzenden käfigartigen Porensystem ( $\varnothing = 5,6$  nm,  $S_{BET} = 796$  m<sup>2</sup>/g) das unter Verwendung von BTME (2) und F127<sup>®</sup> als SDA unter sauren Bedingungen und durch Zusatz von KCl dargestellt wurde, publizierten kürzlich Zhao *et al.*<sup>[68]</sup>

Die meisten großporigen PMOs, von denen in der Literatur bisher berichtet worden ist, beschränken sich auf Ethan-verbrückte Materialien, was an der kommerziellen Verfügbarkeit der entsprechenden Präkursoren BTME und BTEE (2) liegen dürfte. Bedauerlicherweise bietet die Ethanbrücke keine besonders weitreichenden Möglichkeiten zu weitergehenden chemischen Modifikationen. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist nur über wenige Synthesen großporiger PMO-Materialien berichtet worden, deren organische Brücken komplexerer Natur sind.

Das erste Benzol-verbrückte PMO mit großen Poren wurde von Goto und Inagaki<sup>[69]</sup> hergestellt. Sie erhielten ein gut geordnetes Material 2D-hexagonaler Symmetrie ( $\varnothing = 7,4$  nm,  $S_{BET} = 1029$  m<sup>2</sup>/g), das jedoch im Gegensatz zu den entsprechenden Benzol-verbrückten Silicas, die im Basischen in Gegenwart von Alkylammonium-Tensiden als SDA synthetisiert wurden, im Bereich höherer Winkel im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Reflexe zeigte und somit keine kristallinen Porenwände aufwies. Die thermogravimetrische Analyse ergab, dass das Material bis 550 °C stabil war und damit die Benzol-verbrückten Silicas, die mit Hilfe von Alkylammoniumtensiden dargestellt wurden, noch einmal um 50 °C übertraf.

Die Integration einer weiteren ungesättigten organischen Brücke in großporige PMOs konnte durch Sayari und Mitarbeiter bewerkstelligt werden,<sup>[70]</sup> die 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethen (3) als Präcursor einsetzen und durch den Zusatz von Butanol zur polymeren Reaktionslösung zu gut strukturierten Ethen-verbrückten PMO-Materialien mit engen Porenradienverteilungen ( $\varnothing =$

8,0 nm) gelangten. Daran durchgeführte Bromierungen ergaben, dass ca. 30 % der Ethenbrücken für chemische Reaktionen zugänglich waren. Großporige Methylen-verbrückte PMO-Materialien mit 2D-hexagonaler Porensymmetrie konnten schließlich von Zhang *et al.*<sup>[71]</sup> bzw. Bao *et al.*<sup>[72]</sup> unter Einsatz von P123 als SDA synthetisiert werden. Kürzlich präsentierten wiederum Zhang *et al.* die erfolgreiche Synthese eines neuen Isocyanat-verbrückten PMO-Materials unter Verwendung von (23) bzw. P123 als Tensid und unter Zugabe von NaCl zur Reaktionsmischung.<sup>[73]</sup>

#### 1.3.4.2 PMOs mit kleinen Poren

Im Jahr 2002 wurde eine weitere vielversprechende Syntheseroute für PMO-Materialien etabliert, bei der als Strukturdirektoren nicht-ionische Polyoxyethylenalkylether wie beispielsweise – um die beiden prominentesten Vertreter dieser Klasse zu nennen – Polyoxyethylen-(10)-cetylother ( $C_{16}H_{33}(EO)_{10}OH$ ) bzw. Polyoxyethylen-(10)-stearylother ( $C_{18}H_{37}(EO)_{10}OH$ ) zum Einsatz kommen, die unter den Markennamen Brij<sup>®</sup> 56 bzw. Brij<sup>®</sup> 76 vertrieben werden. Wie auch bei den Triblockcopolymeren, werden die Synthesen mit Brij<sup>®</sup>-Tensiden, die aus hydrophoben Kohlenwasserstoffketten und hydrophilen PEO-Blöcken zusammengesetzt sind, in saurem Milieu durchgeführt, so dass sie mechanistisch ebenfalls dem  $S^+XI^+$ -Pfad folgen. Dieser führt generell zu höheren Hydrolyse- und Kondensationsraten des Präcursors, höheren Produktausbeuten und tendenziell zu dickeren Porenwänden, die in Bezug auf die thermische Stabilität wünschenswert sein können. Die Vorteile von Brij<sup>®</sup>-Tensiden gegenüber den Triblockcopolymeren sind, dass sie billig, ungiftig und bioabbaubar sind. Allerdings sind die Porendurchmesser der mit Brij<sup>®</sup>-Tensiden darstellbaren PMO-Materialien auf ca. 5,5 nm beschränkt; die Werte für die spezifischen Oberflächen sind entsprechend höher.

Burgleigh *et al.*<sup>[74]</sup> berichteten über die Synthese von Ethan-verbrückten PMOs, die mit Hilfe von Brij<sup>®</sup> 56 bzw. Brij<sup>®</sup> 76 unter starker Variation der Säurekonzentration strukturiert wurden. Die mit Brij<sup>®</sup> 76 strukturierten PMOs wiesen ein hochgeordnetes 2D-hexagonales ( $p6mm$ ) Porensystem mit Porendurchmessern zwischen 4,3 und 4,5 nm auf, während der Ordnungsgrad der Produkte, die mit Brij<sup>®</sup> 56 strukturiert wurden, geringer ausfiel und die Porendurchmesser entsprechend der kürzeren Alkylkette bei etwas niedrigeren Werten von 3,6 – 3,9 nm lagen. Alle Produkte wiesen spezifische Oberflächen von ca. 1000 m<sup>2</sup>/g auf. Interessanterweise erwies sich der Ordnungsgrad und die Symmetrie der Mesostruktur als nahezu unabhängig von der Säurekonzentration, während die Ethan-verbrückten PMOs, die

mit CTAC im Sauren synthetisiert wurden, einen sehr niedrigen Ordnungsgrad aufwiesen und Änderungen des pH-Wertes sich in signifikanter Weise auf die resultierende Mesophase auswirkten.

In einer weiteren Arbeit von Burtleigh *et al.*<sup>[75]</sup> wurde ein neues Brij<sup>®</sup>-76-basiertes Syntheseprotokoll für die Synthese von langreichweitig geordneten 2D-hexagonalen PMO-Materialien vorgestellt, darunter Methylen-, Ethan-, Ethen- und Benzol-verbrückte. Diese Materialien zeichneten sich durch eine erhebliche mechanische und hydrothermale Stabilität aus, die sogar die der unter denselben Bedingungen zum Vergleich synthetisierten reinen Silicaphasen übertraf.<sup>[76]</sup> Von erfolgreichen Synthesen von Brij<sup>®</sup>-strukturierten Ethan-verbrückten PMO-Materialien wurde außerdem von Hamoudi and Kaliaguine<sup>[77]</sup> und Sayari und Mitarbeitern<sup>[78]</sup> berichtet. Letztere konnten auch mit Hilfe von Brij<sup>®</sup>-Tensiden gut bis sehr gut geordnete Ethen- und Benzol-verbrückte PMOs erhalten.<sup>[70,79]</sup> Das Ethen-verbrückte PMO enthielt gut 20 % mehr zugängliche C=C-Doppelbindungen als das entsprechende Material, das durch die Strukturierung mittels P123<sup>®</sup> gewonnen wurde. Das Benzol-verbrückte PMO mit 2D-hexagonaler Symmetrie zeigte im Gegensatz zu den im Basischen mit Alkyltrimethylammonium-Tensiden, aber ebenso wie die mit P123<sup>®</sup> im Sauren strukturierten Benzol-verbrückten Silicas kein kristallähnliches Arrangement der organischen Brücken innerhalb der Porenwand, wie aus der Abwesenheit von Reflexen im höheren Winkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms geschlossen wurde. Die Fourier-transformierten TEM-Aufnahmen ergaben gemäß der Autoren Hinweise auf eine zwar nur partielle aber neuartige Ordnung der Benzoleinheiten, die nicht parallel zur Porenachse ausgerichtet seien, sondern einen Winkel von 57° einschlossen.

Von der Präparation zweier völlig neuen PMO-Materialien berichteten kürzlich Hunks und Ozin,<sup>[80,81]</sup> bei der ebenfalls Brij<sup>®</sup> 56 und Brij<sup>®</sup> 76 als SDA verwendet wurden. Unter Verwendung der beiden Organosilica-Quellen Bis-4-(triethoxysilyl)phenylether (**16**) und Bis-4-(triethoxysilyl)phenylsulfid (**17**) in Gegenwart von Brij<sup>®</sup> 76 und dem Zusatz von kleinen Mengen NaCl wurden die entsprechenden 4-Phenylether- und 4-Phenylsulfid-verbrückten PMOs synthetisiert. Die Präkursoren erhielten sie durch Grignard-Reaktionen von TEOS mit den entsprechenden Bromderivaten des 4-Phenylethers bzw. -sulfids. Dem 4-Phenylether-verbrückten Material konnte eine wurmartige mesoporöse Struktur zugeordnet werden, während das 4-Phenylsulfid-verbrückte PMO weniger gut strukturiert war, was die Autoren auf eine weniger effiziente Packungsmöglichkeit der sterisch etwas anspruchsvolleren und rotationseingeschränkten Schwefelbrücke innerhalb der Porenwand zurückführten. Die Porendurchmesser dieser neuen PMO-Materialien bewegten sich zwischen 2 und 3 nm, und

die Bestimmung der spezifischen Oberflächen ergab Werte von 637 m<sup>2</sup>/g für das 4-Phenylether- bzw. 432 m<sup>2</sup>/g für das 4-Phenylsulfid-PMO. Beide Produkte waren (an Luft) bis ca. 500 °C stabil und erreichten damit thermische Belastbarkeiten, die mit denen der rigiden Benzol- und Biphenyl-verbrückten PMOs vergleichbar sind.<sup>[80]</sup>

Hunks and Ozin<sup>[81]</sup> gelang es außerdem durch die Strukturierung mit Brij<sup>®</sup>-Tensiden PMO-Materialien mit Arylmethylenbrücken darzustellen, ausgehend von den entsprechenden Organosilica-Präkursoren des Typs 1,4-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (n = 0 - 2), **(5)**, **(7)**, **(8)** unter saurer Katalyse und dem Zusatz von NaCl zur Reaktionsmischung. Das 1,4-Benzol-verbrückte PMO war bereits bekannt, die PMOs mit der 4-Benzyl- und *p*-Xylenbrücke wurden hier hingegen zum ersten Mal beschrieben. Alle Produkte zeigten eine 2D-hexagonale Anordnung der Mesoporen bei vergleichsweise beschränkter langreichweitiger Ordnung und Porendurchmesser von 2 bis 3 nm, wobei das *p*-Xylen-verbückte Material auffällig kleinere Poren, ein beträchtlich kleineres Porenvolumen und kleinere spezifische Oberflächen aufwies. Die thermische Stabilität der Produkte sank mit zunehmender Zahl der Methyleinheiten der organischen Brücken, d.h. in der Reihenfolge **(5)** > **(7)** > **(8)**.

Dass die Synthese von PMO-Verbindungen im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Synthesen auch unter neutralen Bedingungen realisiert werden kann, konnten Zhang *et al.*<sup>[82]</sup> zeigen. Sie synthetisierten 2D-hexagonale Ethan-verbrückte PMOs unter Verwendung von BTME **(2)** in Gegenwart von Brij<sup>®</sup> 76 als Strukturdirektor, wobei als Katalysator für die Hydrolyse des Organosilica-Präcursors geringe Mengen von Fluorid-Ionen zugesetzt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Ausbildung einer geordneten 2D-hexagonalen Mesostruktur unter neutralen Bedingungen nur durch den Zusatz von einigen zweiwertigen anorganischen Salzen wie z.B. NiCl<sub>2</sub> bzw. bei Anwesenheit des bereits erwähnten Hydrolysekatalysators möglich war.

Einen weiteren interessanten Synthesepfad für PMOs beschritten Kapoor und Inagaki,<sup>[83]</sup> indem sie ein aus OTAC und Brij<sup>®</sup> 30 (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(EO)<sub>4</sub>OH) bestehendes binäres Tensidgemisch als SDA unter basischen Bedingungen einsetzten. Aus der Vorläuferverbindung BTME **(2)** erhielten sie eine hochgeordnete Ethan-verbrückte Silicaphase ( $\varnothing = 2,8$  nm,  $S_{BET} = 744$  m<sup>2</sup>/g) mit kubischer Symmetrie ( $Pm\bar{3}n$ ), ähnlich der reinen Silicaphase SBA-1. REM-Untersuchungen ergaben, dass das Material aus Partikeln einheitlicher Größe (5  $\mu$ m) und wohldefinierter dodekaedrischer Morphologie bestand. Bemerkenswert bei der Synthese war die Sensitivität bezüglich der Zusammensetzung des Tensidgemisches: Das optimale Brij<sup>®</sup>

30/OTAC-Mischungsverhältnis betrug 15/85 und bereits kleinste Abweichungen davon führten lediglich zu sehr schlecht geordneten Produkten.

### 1.3.5 PMOs aus tris- und multi-silylierten Präkursoren

Von einem übergeordneten strukturbezogenen Standpunkt aus, lassen sich PMO-Materialien, die aus bis-silylierten Präkursoren aufgebaut sind, als MCM-41/SBA-15-Phasen auffassen, bei denen im Idealfall (wenngleich praktisch unmöglich) ein Viertel aller Si-O-Si-Einheiten durch Si-R-Si-Einheiten (R = organische Brücke) ersetzt ist, entsprechend einer formalen Summenformel von  $[R_{0,5}SiO_{1,5}]$ . Anders als das bivalente Sauerstoffatom kann jedoch die organische Brücke prinzipiell auch zu mehr als zwei Siliciumatomen Bindungen eingehen. Dies erlaubt es grundsätzlich, die bisher realisierten Struktur motive von PMOs noch beträchtlich zu erweitern, insbesondere wenn man an die vielfältigen Möglichkeiten denkt, die sich durch den Einsatz von Mischungen aus tris-, bis- und monosilylierten Präkursoren ergäben.

Im Jahre 2002 publizierten Kuroki *et al.*<sup>[84]</sup> die erfolgreiche Synthese eines aromatischen PMO-Materials, das aus dem Dreipunkt-Verknüpfungspräcursor 1,3,5-Tris(triethoxysilyl)benzol (**11**) erhalten wurde. Die Stickstoffphysisorptionsmessungen sprachen allerdings eher für das Vorliegen eines mikroporösen als mesoporösen Materials. Ab ca. 600 °C (unter Stickstoffatmosphäre) beginnt das 1,3,5-Benzol-verbrückte PMO Benzol-Gruppen abzuspalten, während Xerogele aus 1,3-Bis- und 1-Monobenzol-verbrückten Silicas, die zu Vergleichszwecken präpariert wurden, sich bereits bei 500 bzw. 450 °C anfangen zu zersetzen.

Ein weiteres strukturell interessantes Motiv entwarfen Landskron *et al.*,<sup>[85]</sup> indem sie den cyclischen Präcursor 1,3,5-Tris(diethoxysilyl)cyclohexan (**4**) einsetzten, der schließlich zu miteinander verbundenen  $[Si(CH_2)]_3$ -Ringstrukturen führte. Dieses PMO-Material (Porendurchmesser von 2,2 nm) zeigte bis zu Temperaturen von 500 °C (unter Stickstoffatmosphäre) keine wesentlichen Zersetzungserscheinungen, und die Ordnung des Mesoporensystems blieb gar bis 600 °C intakt, ohne dass dabei der Porendurchmesser abnahm. Es wurde ferner gezeigt, dass das Material als orientierter dünner Film erhalten werden konnte, der eine außergewöhnlich niedrige Dielektrizitätskonstante aufwies.

Die Übertragung eines strukturellen Aufbauprinzips, das dem Bereich der Organischen Chemie entspringt – das Dendrimerkonzept – wurde durch Landskron und Ozin im Jahr 2004 erreicht.<sup>[86]</sup> Verschiedene Dendrimer-Bildungsblöcke ((**20**), (**21**), (**22**)) mit hydrolysierbaren

Alkoxysilylgruppen am äußeren Rand wurden sowohl über den ionischen (mittels OTAC) als auch nicht-ionischen (mittels Triblockcopolymeren) Synthesepfad ihrer Selbstorganisation überlassen, um durchschnittlich bis hochgeordnete *Periodisch Mesoporöse Dendrisilicas* (PMDs) zu ergeben, mit Porendurchmessern und Wandstärken, die für die jeweiligen Syntheserouten typisch sind. <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Messungen ergaben, dass die allermeisten SiC<sub>4</sub>-Bildungsblöcke während der Synthese nicht gespalten wurden.

Und schließlich präsentierten Hunks and Ozin<sup>[87]</sup> Vertreter einer neue Klasse bifunktioneller PMOs, die aus Einquellen-Präkursoren gebildet wurden und entweder Siloxan-Disilsesquioxan- (DT<sup>2</sup>-Typ) (**18**) oder Siloxy-Trisilsesquioxan-Einheiten (MT<sup>3</sup>-Typ) (**19**) enthielten.<sup>d</sup> Hunks und Ozin wendeten die nicht-ionische Triblockcopolymer-Syntheseroute unter stark sauren Bedingungen an und erhielten 2D-hexagonal geordnete mesoporöse Substanzen mit Porendurchmessern von 6,2 (DT<sup>2</sup>-Typ) bzw. 5,8 nm (MT<sup>3</sup>-Typ) und einer Wandstärke von ungefähr 5,7 nm. Trotz der relativ dicken Porenwände erwiesen sich diese Materialien als nur unterdurchschnittlich thermisch belastbar (stabil bis ca. 250 °C an Luft).

### 1.3.6 PMOs aus Mischungen von bis- und mono-silylierten Präkursoren

Wie aus **Abbildung 7** hervorgeht, ist die Zahl der bisher erfolgreich synthetisierten PMO-Materialien recht begrenzt. Der Grund dafür ist vor allem darin zu suchen, dass längst nicht alle Organosilica-Präkursoren erfolgreich zu mesostrukturierten Produkten umgesetzt werden können, weil ihnen die nötigen strukturellen Voraussetzungen fehlen, insbesondere mangelnde Rigidität der organischen Brücke. Ein weiterer Grund stellt gewiss die häufig nicht-triviale Synthese solcher Präkursoren dar, die nicht kommerziell erhältlich sind. Möglichkeiten, die Variabilität von PMOs zu erweitern, bestehen jedoch darin, bifunktionelle PMOs aufzubauen, indem in Co-Kondensationsreaktionen Mischungen aus verbrückten Bis(trialkoxysilyl)organosilanen [(RO)<sub>3</sub>Si-R'-Si(OR)<sub>3</sub>] und terminalen Trialkoxysilylorganosilanen [(RO)<sub>3</sub>Si-R''] in Gegenwart eines strukturdirigierenden Agens' umgesetzt werden (in Analogie zu den Co-Kondensationsreaktionen von TEOS/TMOS und terminalen Trialkoxysilylorganosilanen [(RO)<sub>3</sub>Si-R'']). Die resultierenden bifunktionellen PMOs

---

[d] Zur Klassifizierung bzw. Nomenklatur: „Klassische“ PMOs, die aus Silsesquioxanen aufgebaut und über zwei Punkte im Netzwerk verankert sind, gehören zum T<sup>2</sup>-Typ. Die Organosilica-Verbindungen werden entsprechend ihrer Zahl an Sauerstoffatomen, die um den Siliciumkern gruppiert sind, klassifiziert. Das Siliciumatom kann eine bis vier Siloxanbrücken ausbilden, wobei eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasubstitution entsprechend mit dem Buchstaben M, D, T bzw. Q bezeichnet wird.

bestehen dann aus einer Kombination von verbrückenden organischen Einheiten und terminalen organischen Gruppen, deren Enden in das Poreninnere weisen und damit für weitere chemische Reaktionen zugänglich sind. Auch die Synthesen dieser bifunktionellen PMOs werden mit den bewährten ionischen Alkylammonium- oder nicht-ionischen Brij<sup>®</sup>- bzw. Triblockcopolymer-Tensiden als SDA durchgeführt. In der Literatur finden sich bisher Berichte über Synthesen, bei denen die verbrückende Komponente beispielsweise aus Ethan-, Ethen-, Benzol- oder Biphenylspezies bestehen kann, während die terminalen Funktionalitäten verschiedene Alkyl-, Amino-, Thiol-, Cyano-, Vinyl-, Alkoxy-, Phosphonsäure- aromatische sowie heteroaromatische Gruppen umfassen können.<sup>[88-101]</sup>

### 1.3.7 PMOs aus Mischungen zweier unterschiedlicher bis-silylierter Präkursoren

Eine weitere Möglichkeit, bifunktionelle PMO-Materialien zu synthetisieren, besteht darin, zwei verschiedene verbrückte Bis(trialkoxysilyl)-Präkursoren in einer Mischung und in Gegenwart eines SDAs co-kondensieren zu lassen. Die erhaltenen PMOs bestehen dann aus zwei verschiedenen organischen Brücken, die innerhalb des Gerüsts der Porenwand kovalent gebunden sind, anders als bei Mischungen mit terminalen Trialkoxyorganosilanen, bei denen die funktionelle Gruppe anschließend in das Poreninnere zeigt und Nachteile in Bezug auf die mesoskopische Ordnung und Porosität verursachen kann.

Zhu *et al.*<sup>[102]</sup> berichteten von einer Synthese eines Porenwand-funktionalisierten PMO-Materials, das Ethan- und Propylethylendiamin-Brücken enthält. Sie erhielten es durch die Co-Kondensation von BTEE (**2**) und Cu(II)-komplexiertem *N,N'*-Bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (BTSPED), wobei der TLCT-Ansatz (P123<sup>®</sup>) gewählt wurde. Der vorgeformte Cu(II)-Komplex wurde ausgesucht, um die Flexibilität der Ethylendiamin-Gruppierung zu verringern, was sich positiv auf die Tendenz zur Ausbildung einer Mesophase auswirken sollte. Der Porendurchmesser des so funktionalisierten Materials nahm bei einer Steigerung des molaren Verhältnisses BTSPED zu BTEE (**2**) von 0.1 auf 0.3 von 11 auf 21 nm zu. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die eingelagerten Cu<sup>2+</sup>-Ionen reversibel aus dem Porenwand-Gerüst entfernt bzw. gegen Zn<sup>2+</sup>-Ionen ausgetauscht werden können.

Wahab *et al.*<sup>[103]</sup> berichteten von einem weiteren Versuch, verbrückte Amin-funktionalisierte Ethan-Silicamaterialien durch Co-Kondensation von BTEE (**2**) und Bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]amin (BTMSPA) in Gegenwart von CTAB darzustellen. Bedauerlicherweise erhielten sie bis zu einem Gehalt von 18 Mol-% BTMSPA in der Reaktionsmischung nur

schlecht geordnete Materialien, ein weiteres Steigern des Amingehalts verschlechterte die Mesostruktur weiter. Burleigh *et al.*<sup>[104]</sup> gelang es, eine neue Familie bifunktioneller PMOs darzustellen, die Ethan- und Benzolbrücken enthält und mittels Co-Kondensation der entsprechenden verbrückten Organosilane in Gegenwart von Brij<sup>®</sup> 76 als SDA erhalten wurde. Interessanterweise erhielten sie unabhängig vom molaren Verhältnis der beiden Präkursoren in der Ausgangsmischung stets gut geordnete 2D-hexagonale (*p6mm*) Phasen mit nahezu identischen Porositäten. Die Elementaranalyse ergab, dass aufgrund der unterschiedlichen Hydrolyse- bzw. Kondensationsraten stets ein höherer Anteil an Benzol-Einheiten in das resultierende Material eingebaut wurde als es einem Anteil in der Ausgangsmischung entsprach. Des Weiteren wurde berichtet, dass es sogar gelang – unter Anwendung desselben Syntheseprotokolls – multifunktionelle PMOs herzustellen, die bis zu vier verschiedene organische Brücken enthielten, darunter Methylen-, Ethan-, Ethylen- und Benzoleinheiten.

Zudem wurde die Synthese von 2D-hexagonalen bifunktionellen Benzol- und chelatisierenden Ethylendiamin-verbrückten PMOs mit Brij<sup>®</sup> 76 als SDA durch Jayasundera *et al.*<sup>[105]</sup> publiziert. Die erhaltenen Materialien waren in der Lage sowohl *p*-Chlorphenol als auch Cu<sup>II</sup>-Ionen zu adsorbieren, und es konnte gezeigt werden, dass die jeweilige Adsorption mit der gleichen Effizienz auch aus binären *p*-Chlorphenol/Cu(II)-Lösungen erfolgen kann.

### 1.3.8 Chiralität und PMOs

Gerade im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse bzw. Chromatographie sollte die Entwicklung von PMO-Materialien mit chiralen organischen Brücken von großem Interesse sein. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist sicherlich den Chiralitätstransfer von Organosilica-Präcursor in die eigentlichen Hybridmaterialien zu gewährleisten, das heißt es dürfen während der PMO-Synthesen keine Racemisierungsprozesse auftreten. In der Literatur sind bisher nur einige wenige Synthesen von chiralen PMO-Produkten beschrieben worden.

Alvaro *et al.* berichteten über die Synthese von Hybridmaterialien, welche sie allerdings über Co-Kondensationsreaktionen aus Mischungen von bis-silylierten Binaphthyl- bzw. Cyclohexadiyl-Präkursoren und TEOS herstellten.<sup>[106]</sup> Der maximale Gehalt an chiralem Präcursor in der Reaktionsmischung, der noch nicht zu einer signifikanten Abnahme der mesoskopischen Ordnung des resultierenden Produkts führte, betrug 15 %. Ebenfalls unter der Verwendung von Mischungen mit TEOS und einem entsprechenden Organosilica-

Präcursor gelang Baleizao *et al.* der Einbau von leider nur 2,5 % eines chiralen Vanadyl-Salen-Komplexes in der erhaltenen Silica-Matrix.<sup>[107]</sup> Auch unter Anwendung von Co-Kondensationsmethoden realisierten Jiang *et al.* die Synthese eines Ethan-Silicas, welches mit 30 mol-% an monosilyliertem chiralem trans-1*R*,2*R*-Diaminocyclohexan modifiziert war.<sup>[108]</sup> Kürzlich wurde über die Synthese von hydroxyl- bzw. amin-funktionalisierten Ethan-Silicas berichtet. Die chiralen PMO-Materialien wurden ausgehend von BTEY (**3**) mit Hilfe der chiralen Reagentien *R*-BINAP bzw. IPCBH<sub>2</sub> (*S*-Isopinocampheylmonoboran) dargestellt.<sup>[109,110]</sup> Darüber hinaus sei noch die Synthese von Ethen- bzw. Benzol-verbrückten PMO-Materialien mit chiralen Mesoporenkanälen durch Meng *et al.* zu erwähnen. Dies wurde durch die Verwendung von achiralen Tensiden und kleinen Mengen *L*-Tartrats realisiert, wobei allerdings das Verhältnis von links- zu rechtshändigen Kanälen nur 55/45 betrug.<sup>[111]</sup> Schließlich gelang Inagaki *et al.* die Synthese eines chiralen PMO-Materials mit chiralen Phenylethan-Brücken unter Einsatz des Organosilica-Präcursors (*R*)-(+)-1,2-Bis(trimethoxysilyl)phenylethan (**24**).<sup>[112]</sup>

Ein sehr wichtiger Aspekt bei der Darstellung von chiralen PMO-Materialien ist sicherlich der Nachweis der Chiralität in den erhaltenen Endprodukten. Dieser wurde zum Teil von den Autoren der beschriebenen Synthesen durch die Drehung von linear polarisiertem Licht bzw. über Circular dichroismusmessungen erbracht.

## 2. Motivation / Aufgabenstellung

Zu Beginn dieser Arbeit waren, wie in der Einleitung erläutert, nur wenige Synthesen für PMO-Materialien mit aromatischen Brücken beschrieben worden. Deshalb wurde sich als Ziel gesetzt neue Synthesemöglichkeiten für aromatische PMOs zu erschließen, wobei dies durch den Einsatz unterschiedlicher Strukturdirektoren bzw. durch Variation der Synthesebedingungen erfolgen sollte. Für diese Studien wurden hierfür zunächst die Organosilica-Präkursoren BTEBP (**9**) bzw. BTET (**15**) gewählt, welche zu Biphenyl- bzw. Thiophen-verbrückten Hybridmaterialien führen.

Biphenyl-verbrückte PMOs mit Porengrößen von 3,5 nm waren bisher nur unter alkalischen Bedingungen mit OTAC als SDA zugänglich. Daher sollte aufbauend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit „*Synthese und Charakterisierung molekularer Vorläuferverbindungen und deren Einsatz in der Darstellung mesoporöser Organosilicas*“ (Jürgen Morell, 2003) ein Schwerpunkt dieser Arbeit sein, auch im sauren Synthesemilieu mit geeigneten Tensiden geordnete Verbindungen mit unterschiedlichen Porengrößen zu erhalten. Hierzu wurden die oligomeren Tenside Brij 56 bzw. Brij 76 und das Triblockcopolymer P123 gewählt. In der Einleitung wurde beschrieben, dass es unter dem Einsatz von OTAC als SDA im Alkalischen möglich ist, Biphenyl-verbrückte PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden zu synthetisieren. Deshalb sollten Untersuchungen zur Klärung des Bildungsmechanismus dieser Materialien durchgeführt werden. Mit Hilfe von *in situ*-SAXS-Messungen sollte an diesem Reaktionssystem die Fragestellung erörtert werden, ob die Ordnung der Mesophase bzw. die Ordnung auf molekularer Ebene simultan oder aber völlig unabhängig voneinander ablaufen.

Thiophen-verbrückte PMO-Materialien waren bisher nur mit Porengrößen von 2,0 nm über eine saure Syntheseroute mit Cetylpyridiniumchlorid als SDA zugänglich. Deshalb sollte die Synthese von Thiophen-verbrückten PMOs auch mit anderen Porendurchmessern ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit sein. Hierzu sollten wieder die oben aufgeführten Tenside als SDAs unter sauren Bedingungen zum Einsatz kommen. Ferner sollte versucht werden, unter Verwendung anderer Tenside auch Thiophen-verbrückte PMOs mit 3D-kubischer statt 2D-hexagonaler Symmetrie der Porensysteme darzustellen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit sollte die Synthese von bifunktionellen PMO-Materialien mit unterschiedlichen Anteilen von organischen Brücken sein. Bifunktionelle PMOs waren bisher unter anderem mit Mischungen von zum einen Benzol- und Ethan-Einheiten und zum anderen von Ethan- und Ethylendiamin- bzw. Propylethylendiamin-Brücken beschrieben worden. Es

sollte deshalb versucht werden, mit Mischungen der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB PMO-Produkte mit einem unterschiedlichen Gehalt an Thiophen- bzw. Benzol-Gruppen in den Porenwänden zu synthetisieren, das heißt es sollte eine Mischungsreihe bifunktioneller Materialien erstellt werden. Durch die Verwendung der oben aufgeführten SDAs sollten hier auch wieder die Porengrößen der Endprodukte variiert werden. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Bestimmung des Gehalts der beiden organischen Brücken in den Porenwänden der PMOs, wozu raman- bzw. festkörper-NMR-spektroskopische Methoden herangezogen werden sollten.

Bisher waren in der Literatur nur einige wenige Beispiele von PMO-Materialien mit chiralen organischen Brücken bekannt, obwohl gerade im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse bzw. Chromatographie chirale PMOs von größtem Interesse sein sollten. Daher sollte ein abschließender Schwerpunkt dieser Arbeit die Synthese eines neuen chiralen Benzylether-verbrückten Organosilica-Präcursors und dessen Einsatz in der Darstellung chiraler PMO-Verbindungen sein. Zunächst sollte eine Syntheseroute für den neuen Präcursor ausgehend von 1,4-Dibrombenzol entworfen und schließlich dessen Synthese realisiert werden. Abschließend sollte nun das Ziel die Darstellung eines neuen chiralen Benzylether-verbrückten PMO-Materials sein, was durch Verwendung entsprechender SDAs unter sauren oder alkalischen Bedingungen verwirklicht werden sollte.

### 3. Charakterisierungsmethoden

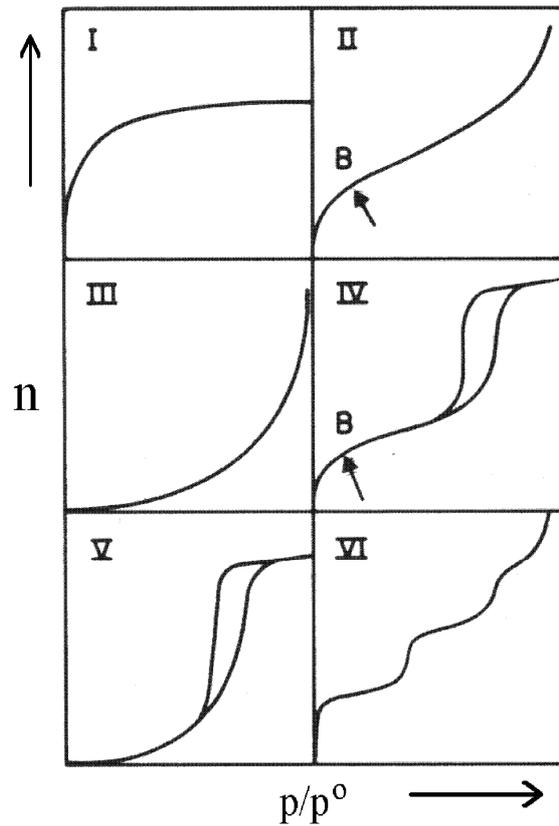
#### 3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem AXS D8 Advance-Pulverdiffraktometer der Firma Bruker und einem X'Pert PRO-Pulverdiffraktometer der Firma PANalytical mit gefilterter  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 0,15405 nm aufgenommen. Die Messungen der Pulver-Proben wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spannung bzw. Stromstärke des Generators wurden auf 40 kV bzw. 40 mA eingestellt.

#### 3.2 Stickstoffphysisorption

Die Messungen der Stickstoffphysisorptionsisothermen wurden mit einer Autosorb 6 der Firma Quantachrome durchgeführt. Als Adsorptiv wurde Stickstoff bei 77 K verwendet. Der Messbereich umfasste standardmäßig 41 Messpunkte in dem Druckbereich  $p/p_0 = 0,02$  bis 0,993. Die Proben wurden vor der Messung in der Regel 24 h bei 100 °C ausgeheizt. Die Porendurchmesser wurden basierend auf der BJH-Theorie aus dem Desorptionsast der Isotherme bestimmt, während die spezifische Oberfläche der Proben nach der BET-Methode in der Regel in dem Druckbereich  $p/p_0 = 0,03$  bis 0,3 berechnet wurde.

An dieser Stelle soll nicht näher auf die Theorie der Sorptionsanalyse eingegangen werden, sondern nur kurz die charakteristischen Verläufe der Sorptionsisothermen sowie die verschiedenen Hystereseformen beschrieben werden. Nach der IUPAC wird abhängig von der jeweiligen Porosität der Materialien zwischen sechs charakteristischen Isothermenverläufen unterschieden, die in **Abbildung 12** dargestellt sind. Der Isothermentyp I ist charakteristisch für einen mikroporösen Feststoff, während der Typ II bei un- oder makroporösen Materialien auftritt. Isothermen des Typs III bzw. V kennzeichnen das Vorliegen schwacher Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Der Isothermentyp IV hingegen ist charakteristisch für mesoporöse Materialien. Der sprunghafte Anstieg der Adsorptionsisotherme bzw. Abfall der Desorptionsisotherme kommt durch einsetzende Kapillarkondensation bzw. -verdampfung in den Mesoporen zustande und ist charakteristisch für mesoporöse Substanzen. Der Punkt B kennzeichnet den Endpunkt einer monomolekularen Adsorbatschicht. Der Isothermentyp VI zeigt einen stufenweisen Aufbau und wird bei einheitlich nicht porösen Stoffen infolge wiederholter Monoschicht-Adsorption beobachtet.



**Abbildung 12:** Auftretende Typen von Stickstoffisothermen nach IUPAC.<sup>[113]</sup>

Je nach Porengröße bzw. Porengeometrie können zusätzlich unterschiedliche Hystereseformen auftreten, das heißt Adsorptions- und Desorptionsast liegen nicht übereinander. Die verschiedenen Hystereseformen sind in **Abbildung 13** gezeigt. Die Hystereseform H1 kennzeichnet das Vorliegen von mesoporösen Substanzen mit einheitlich zylindrischer Porengeometrie und scharfen Porendurchmesserverteilungen, während eine H2-Hysterese auftritt, wenn bei mesoporösen Stoffen die Poren von der Zylindergeometrie abweichen bzw. uneinheitliche Größen aufweisen. Die Hystereseform H3 liegt bei großen, schlitzförmigen Poren vor und mikroporöse Materialien mit Schlitzporen zeigen eine H4-Hysterese.

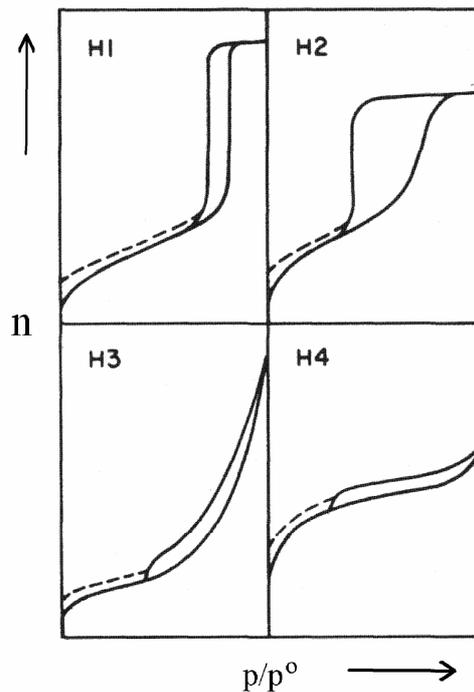


Abbildung 13: Auftretende Hystereseformen von Stickstoffisothermen nach IUPAC.<sup>[113]</sup>

### 3.3 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Flüssigkeiten wurden mit einem AM 200 bzw. AM 400 der Firma Bruker aufgenommen. Für alle NMR-Messungen wurde  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard verwendet, wobei die Konzentration von TMS 0,03 % betrug.

### 3.4 $^{29}\text{Si}$ - und $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS NMR)

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem MSL-400-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Resonanzfrequenz war 79,4 MHz und die Probenrotation betrug 3,5 kHz mit einem 7 mm-Rotor. Die weiteren Messbedingungen waren ein  $\pi/2$ -Puls von 6  $\mu\text{s}$  sowie eine Wiederholzeit von 300 s. Weitere Messungen von  $^{29}\text{Si}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem MSL-400-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Probenrotation betrug 6,0 kHz mit einem 6 mm-Rotor. Die anderen Messbedingungen waren ein  $\pi/12$ -Puls mit einer Wiederholzeit von 180 s.

### **3.5 IR-Spektroskopie**

Die Infrarotspektroskopiemessungen wurden mit einem IFS 25 FTIR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Messungen der Proben erfolgten in Form eines KBr-Presslings bei festen Proben bzw. in Form eines Films bei flüssigen Proben. Der Messbereich lag standardmäßig zwischen 400 und 4000 Wellenzahlen mit einer maximalen Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.6 Raman-Spektroskopie**

Die Ramanspektren wurden mit Hilfe eines Jobin-Yvon-Raman-Mikroskops aufgenommen. Das Anregungslicht mit einer Wellenlänge von 514,5 nm eines Ar-Ionenlasers wurde mit einem Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Die während der Anregung auftretende Rayleigh-Streuung wurde mit Hilfe eines holographischen Notch-Filters von Kaiser Optics abgefangen, während das Raman-Streulicht mit einem CCD-Multikanal-Detektorsystem detektiert wurde. Das spektrale Auflösungsvermögen des Messsystems lag bei ca. 1/cm und die während der Messung auf der Probe liegende Leistung betrug weniger als 20 mW.

### **3.7 Thermogravimetrie-Massen-Spektrometrie (TG / MS)**

Die Thermogravimetrie-Massen-Spektrometrie-Messungen wurden mit einem Netsch STA 409C-Thermobalance, welches an ein Balzer-Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt war, durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K / min und die Messungen wurden an der Umgebungsluft durchgeführt.

### **3.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

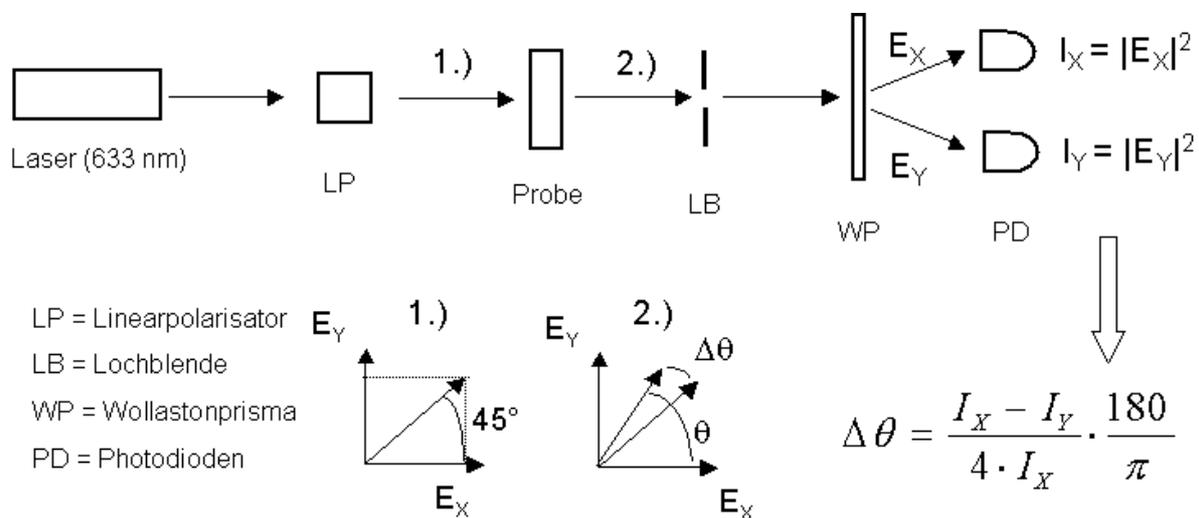
Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem CM 300 UT der Firma Philips erstellt. Die Beschleunigungsspannung betrug 300 kV und die festen Proben wurden auf einem Kupferdrahtnetz unter dem Mikroskop betrachtet.

### 3.9 Computersimulationen der Porenwandstrukturen

Die Computersimulationen der Porenwandstrukturen der PMOs wurden mit Hilfe des Programms Accelrys Materials Studio 4.0 basierend auf Kraftfeldrechnungen (COMPASS-Kraftfeld) erstellt.<sup>[114]</sup>

### 3.10 Optische Aktivitätsmessungen

Die optischen Aktivitätsmessungen wurden mit einem Versuchsaufbau vorgenommen, wie er schematisch in **Abbildung 14** dargestellt ist.



**Abbildung 14:** Experimenteller Aufbau für die Messungen der optischen Aktivität.

Für die Bestimmungen der optischen Aktivität wurde die Drehung der Polarisation von linear polarisiertem Licht, welches durch die Proben trat, durch eine Differenzmethode gemessen. Dazu wurde zunächst das Licht eines Helium-Neon-Lasers mit einer Wellenlänge von 632,8 nm mit Hilfe eines Linearpolarisators (LP) linear zu einem Polarisationswinkel von  $45^\circ$  zu der horizontalen x-Richtung polarisiert ( $\theta = 45^\circ$ ). Der Laser wurde mit einem optischen Chopper auf 8 kHz abgestimmt, um eine Lock-in-Dedektionstechnik zu ermöglichen. Das Laserlicht durchlief nun zunächst die Proben in einer Küvette mit einem normalen Einfall und anschließend ein Irisdiaphragma (I), um auftretende Streulichte effekte zu unterdrücken. Danach wurde das polarisierte Licht mit Hilfe eines Wollastonprismas (WP) in die horizontal bzw. vertikal polarisierte Komponente (x-Komponente bzw. y-Komponente der elektrischen Feldvektoren  $E_x$  bzw.  $E_y$ ) separiert. Die Intensitätsdifferenzen der beiden zugehörigen

Lichtstrahlen  $I_x$  bzw.  $I_y$  ( $I_x = |E_x|^2$  und  $I_y = |E_y|^2$ ) wurde schließlich mit einem Paar von ausbalancierten Photodioden (PD) mit Hilfe einer Lock-in-Technik gemessen. Eine optische aktive Probe ändert nun den Polarisationswinkel um  $\Delta\theta$ , wobei gilt:

$$\tan^2 \theta = \frac{I_y}{I_x}$$

Dabei ist  $\theta$  der Winkel zwischen der x-Richtung und der Polarisationsrichtung des durch die zu messenden Proben tretenden Lichts. Eine Taylorreihenentwicklung um  $\theta = 45^\circ (= \pi/4)$  ergibt dann:

$$\frac{I_y}{I_x} = \tan^2 \left( \frac{\pi}{4} + \Delta\theta \right) \approx 1 + 4 \cdot \Delta\theta$$

Für  $\Delta\theta$  in Grad folgt schließlich:

$$\Delta\theta = \frac{I_x - I_y}{4I_x} \cdot \frac{180^\circ}{\pi}$$

Um eine aufgrund von Streueffekten an Pulvern auftretende Reduzierung der Polarisation zu minimieren, wurden Suspensionen der festen Pulverproben in einem Gemisch aus den nicht chiralen Lösungsmitteln Ethanol / Chloroform im Verhältnis 1 : 1 verwendet. Dies war notwendig, um einen möglichst angenäherten Brechungsindex der unterschiedlichen Medien zu gewährleisten, wobei aber zu erwähnen ist, dass die angesprochenen Streueffekte nur reduziert aber nicht völlig unterdrückt werden konnten. Die optischen Messungen an den Flüssigkeiten wurden in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Die hohe Sensitivität der beschriebenen Differenzmessmethode erlaubte einen sehr kurzen optischen Weg des Lichts durch die Küvette, welche eine Länge von 1 cm im Gegensatz zu den 10 cm eines üblichen Standardmessaufbaus für optische Aktivitätsmessungen aufwies.

## 4. Ergebnisteil und Diskussion

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der verschiedenen PMO-Synthesen, welche im experimentellen Teil beschrieben sind, vorgestellt und diskutiert werden. Es ist anzumerken, dass es sich bei den im folgenden Ergebnisteil beschriebenen Produkten jeweils um die extrahierten Materialien handelt, das heißt, dass die Strukturdirektoren nach der eigentlichen Synthese durch Extraktion wieder entfernt worden sind. Die Nummerierung der einzelnen PMO-Produkte sowie die jeweiligen Extraktionszeiten können wiederum auch dem experimentellen Teil entnommen werden.

### 4.1. Biphenyl-verbrückte PMOs

#### 4.1.1 Produkte der alkalischen Synthese mit OTAC als SDA

Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist die Synthese und Charakterisierung von Biphenyl-verbrückten PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden bereits von Inagaki *et al.* publiziert worden.<sup>[49]</sup> In **Abbildung 15** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm einer solchen Verbindung gezeigt (Produkt A1). Im Diffraktogramm des PMOs treten neben dem 1. Reflex bei  $2\theta = 1,87^\circ$  ( $d = 4,71$  nm), welcher auf das Vorliegen von periodisch geordneten Mesoporen hindeutet, noch fünf weitere Reflexe bei  $2\theta = 7,45^\circ$ ,  $14,95^\circ$ ,  $22,47^\circ$ ,  $30,12^\circ$  und  $37,91^\circ$  ( $d = 1,18$  nm,  $0,59$  nm,  $0,39$  nm,  $0,29$  nm und  $0,24$  nm) auf. Diese Reflexe mit äquidistantem Abstand im höheren Winkelbereich kennzeichnen das Vorliegen von kristallähnlichen Bereichen in den Porenwänden mit einer Periodizität von  $1,18$  nm. Diese Periodizität entspricht dabei dem Abstand zwischen zwei durch die Biphenyl-Brücken getrennten Silicaschichten innerhalb der Porenwand.

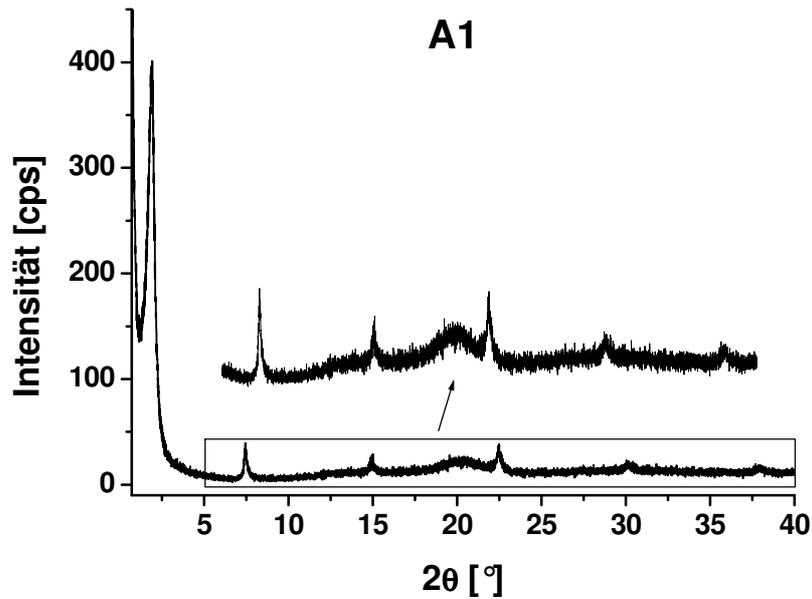


Abbildung 15: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts A1.

Die Stickstoffphysisorptionsmessung ergibt für das Produkt A1 eine spezifische Oberfläche von  $784 \text{ m}^2/\text{g}$  mit einem Porendurchmesser von  $2,3 \text{ nm}$ . Die Stickstoffisotherme zeigt einen für mesoporöse Substanzen charakteristischen Verlauf vom Typ IV.

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme sowie die Porengrößenverteilung vom Produkt A1 sind in **Abbildung 16** dargestellt.

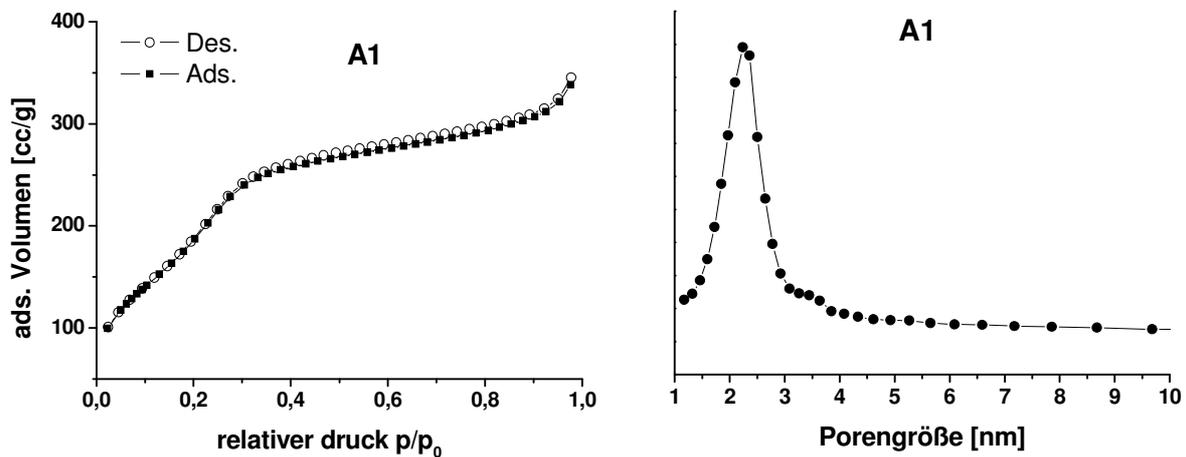
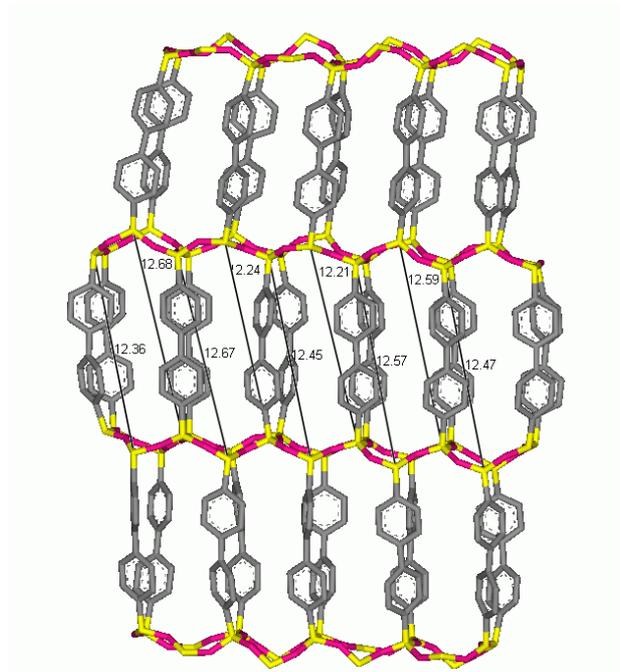


Abbildung 16: Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts A1.

In **Abbildung 17** ist eine Computersimulation der Porenwand eines Biphenyl-verbrückten PMO dargestellt, welche basierend auf Kraftfeldrechnungen erstellt worden ist.

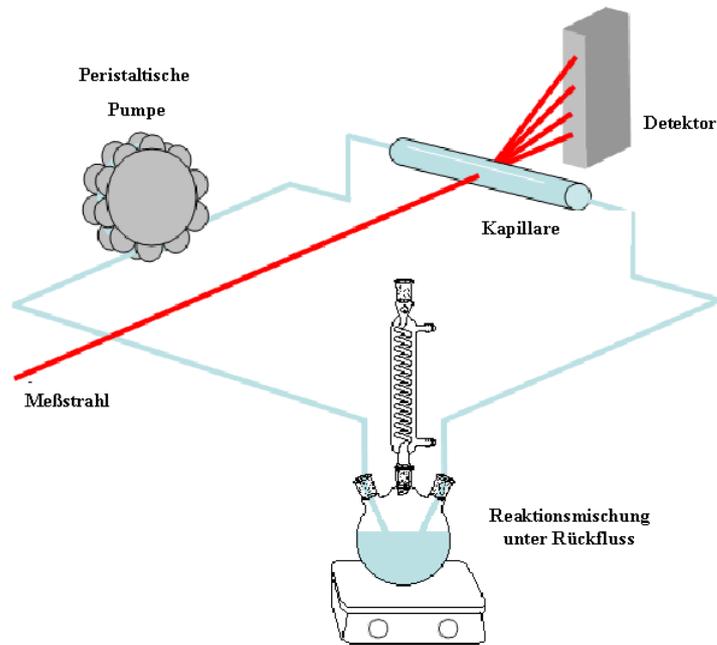


**Abbildung 17:** Computersimulation der Porenwand eines Biphenyl-verbrückten PMO-Materials.

#### 4.1.2 Untersuchung des Bildungsmechanismus

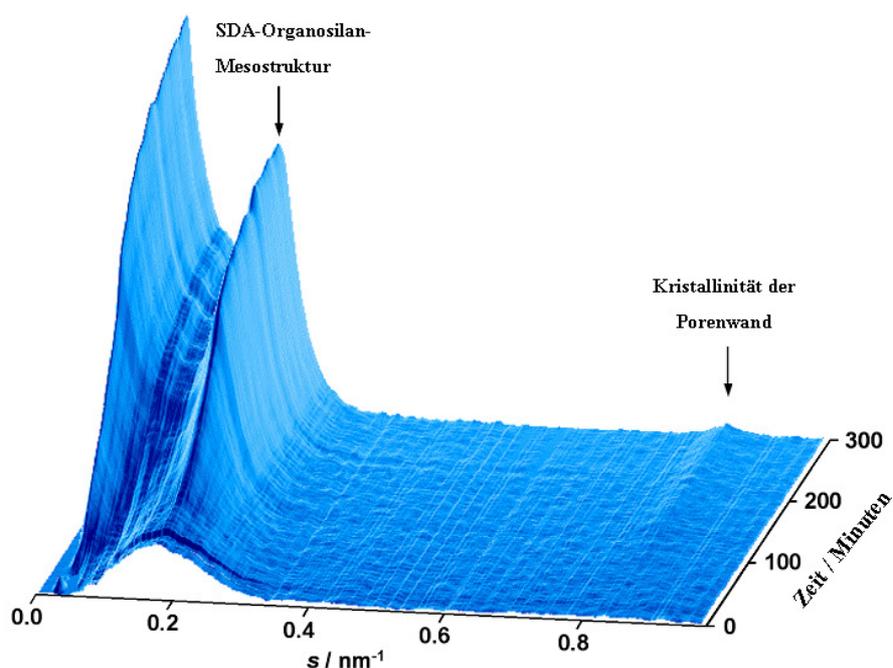
Ausgehend von den Arbeiten von Inagaki *et al.* wurde nun im Rahmen dieser Arbeit der Bildungsmechanismus solcher Biphenyl-verbrückten PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden untersucht. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob der Ordnungsprozess der Mesoporen bzw. der kristallähnlichen Porenwänden simultan oder aber zeitlich unabhängig voneinander abläuft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit Hilfe von *in situ*-SAXS-Messungen werden nun im folgenden Teil beschrieben und diskutiert.

Die *in situ*-SAXS-Messungen wurden an der Austrian SAXS beamline am ELETTRA synchrotron in Triest, Italien durchgeführt. Die eigentliche Untersuchung der Bildung mesoporöser Biphenyl-Silicas wurde mit dem in **Abbildung 18** dargestellten Versuchsaufbau vorgenommen.



**Abbildung 18:** Versuchsaufbau für die *in situ*-SAXS-Messungen.

Für den Aufbau wurde eine dünne Kapillare über Schläuche mit einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler verbunden, wobei mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe die Reaktionslösung aus dem Kolben durch die Kapillare gepumpt werden konnte. Während der eigentlichen Messung trat der Synchrotron-Strahl durch die mit der Reaktionsmischung gefüllten Kapillare und traf auf den dahinter platzierten Detektor. Für die Herstellung der zu untersuchenden Reaktionslösung für die Bildung der Biphenyl-verbrückten PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden wurden NaOH und OTAC in Wasser gelöst und BTEBP hinzugesetzt. Die molaren Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer betragen: BTEBP : OTAC : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,3 : 8,1 : 927. Nachdem die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde sie anschließend in den Dreihalskolben überführt und auf 95 °C erhitzt. Ferner konnte die Lösung in der Kapillare ebenfalls während der Messung erhitzt werden, um eine einigermaßen konstante Reaktionstemperatur zu gewährleisten. Das Ergebnis der Untersuchung der Bildung des PMO ist in **Abbildung 19** dargestellt, welche das zeitabhängige Kleinwinkeldiffraktogramm zeigt, das während der Reaktion in einem Zeitraum von 300 Minuten mit Hilfe der Synchrotronstrahlung erhalten worden ist.



**Abbildung 19:** Zeitabhängiges SAXS-Diffraktogramm für die Bildung von Biphenyl-Silicas mit kristallähnlichen Porenwänden.

Aus dem Diffraktogramm lässt sich entnehmen, dass sich innerhalb einer Reaktionszeit von 60-150 min langsam ein Reflex auszubilden beginnt, welcher der Entstehung der SDA-Organosilan-Mesostruktur mit einem  $d$ -Wert von 5,25 nm zugeschrieben werden kann. Ferner treten in diesem Zeitraum auch diffuse Streueffekte verursacht durch die gebildeten Micellen des Tensids auf. Der  $d$ -Wert der sich ausbildenden Biphenyl-Silica-Mesophase steigt innerhalb eines Zeitraums von 300 Minuten, welcher den Abbruch der Messung kennzeichnet, letztlich auf 5,36 nm an. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass sich die Ausbildung der Mesophase im Vergleich zu der von reinen Silicas deutlich langsamer vollzieht, was durch eine kleinere Hydrolyse- bzw. Kondensationsrate des verwendeten Organosilica-Präcursors im Vergleich zu zum Beispiel TEOS bei dem eingestellten pH-Wert von 13,5 erklärt werden kann. Des Weiteren sind zu keinem Zeitpunkt der Bildungsreaktion weitere Reflexe höherer Ordnung zu beobachten, welche der Entstehung der Mesophase zugeordnet werden können. Aus dem Diffraktogramm lässt sich ferner entnehmen, dass parallel zu dem Reflex aufgrund der Bildung der Mesophase ein weiterer Reflex mit einem  $d$ -Wert von 1,17 nm entsteht, welcher der periodischen Ordnung der Biphenyl-Brücken zwischen den Silicaschichten innerhalb der Porenwände des Hybridmaterials zugeordnet werden kann. Sowohl die  $d$ -Werte als auch die relativen Intensitäten der beiden auftretenden

Reflexe stehen in gutem Einklang mit den Ergebnissen des extrahierten PMO-Produkts A1. Da beide Reflexe im Diffraktogramm zur selben Zeit entstehen, lässt sich demnach daraus schließen, dass sowohl die Entstehung der mesoskopischen Ordnung als auch die Bildung der kristallähnlichen Porenwände des Biphenyl-verbrückten PMO-Material simultan als ein Resultat eines hochkooperativen Prozesses ablaufen. Es soll schließlich noch angemerkt werden, dass die Ausbildung der Periodizitäten auf mesoskopischer bzw. molekularer Ebene auch im Falle eines Divinyl-verbrückten PMO mit kristallähnlichen Porenwänden in einem simultanen Prozess ablaufen.

#### **4.1.3 Produkte der sauren Synthesen**

Da wie schon erwähnt die Synthese von Biphenyl-verbrückten PMOs nur unter alkalischen Bedingungen bisher bekannt war, wurde nun versucht auch unter sauren Bedingungen mit BTEBP als Präcursor und den Tensiden P123 und Brij 76 bzw. Brij 56 mesostrukturierte Verbindungen zu erhalten.

##### **I.) Produkte mit P123 als SDA**

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Biphenyl-verbrückten Verbindung A2 ist in **Abbildung 20** gezeigt. Im Diffraktogramm der Verbindung ist bei  $2\theta = 0,82^\circ$  ( $d = 10,76$  nm) lediglich eine Schulter im abfallenden Röntgenprimärstrahl zu erkennen, welche auf das Vorliegen einer sehr geringen Mesostrukturierung des Produkts hindeutet. In weiteren Versuchen konnte auch durch Variation verschiedener Reaktionsparameter während der Synthese wie Tensidkonzentration, Temperatur, pH-Wert, Zugabe von Ethanol, etc. keine bessere periodische Ordnung der Mesoporen in den Endprodukten erhalten werden.

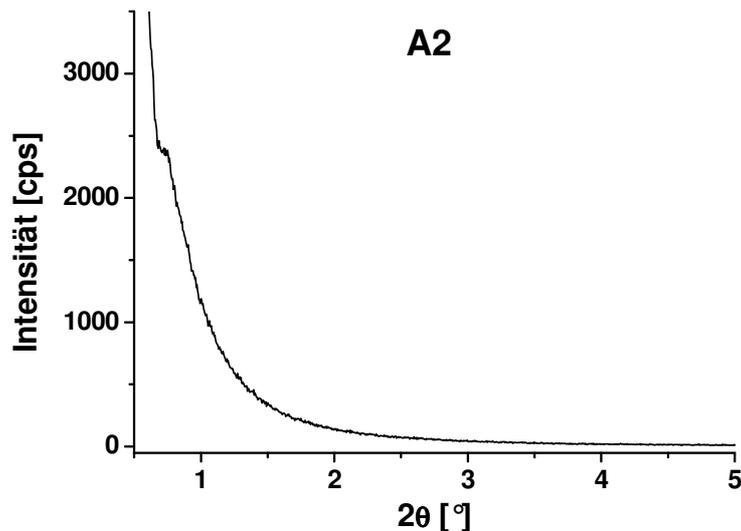
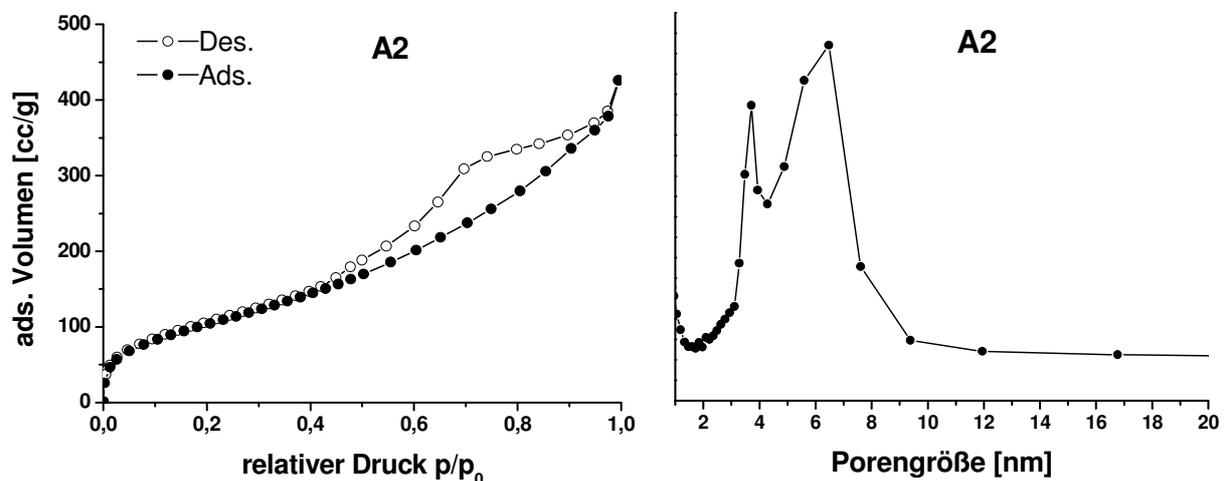


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts A2.

Die Stickstoffisotherme sowie die Porengrößenverteilung des Produkts A2 sind in der **Abbildung 21** dargestellt. Die Stickstoffisotherme zeigt noch den Verlauf vom Typ IV mit H<sub>2</sub>-Hysterese. Die Porengröße der Verbindung beträgt 6,4 nm, was in dem Bereich liegt, welcher auch für den Einsatz von P123 als Strukturdirektor zu erwarten war. Die Probe besitzt des Weiteren eine spezifische Oberfläche von 393 m<sup>2</sup>/g.



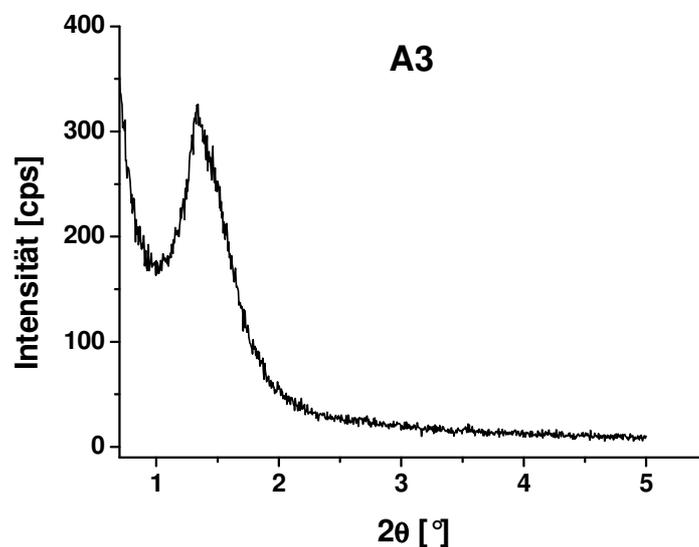
**Abbildung 21:** Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts A2. Das Maximum der Porenradienverteilung zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnet nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern wird durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isotherme im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effekt“).<sup>[e]</sup>

[e] Der sogenannte „Tensile-Strength-Effekt“ kommt durch eine uneinheitliche Porengeometrie wie zum Beispiel Flaschenhalsgeometrie zustande. Er bewirkt einen sprunghaften Abfall in dem Desorptionsast der Isotherme, welcher auf eine schlagartige Verdampfung von metastabilem Kondensat in den Poren im Druckbereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen wird. Bei der Berechnung der Porengrößenverteilung aus dem Desorptionsast der Isotherme entsteht daher ein zweites Maximum zwischen 3,7 und 4 nm, welches aber nicht das Vorliegen weiterer Mesoporen innerhalb des Materials kennzeichnet.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass es Sayari *et al.* kürzlich gelungen ist, eine Biphenyl-verbrückte PMO-Verbindung mit sogar kristallähnlichen Porenwänden unter Verwendung von P123 unter sauren Bedingungen zu synthetisieren.<sup>[115]</sup> Im Unterschied zu den vorgenommenen Syntheseversuchen in dieser Arbeit wurde 1-Butanol zur Reaktionsmischung zugesetzt, was anscheinend einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase im Selbstorganisationsprozess von Präcursor und Tensid zu haben scheint.

## II.) Produkte mit Brij 76 als SDA

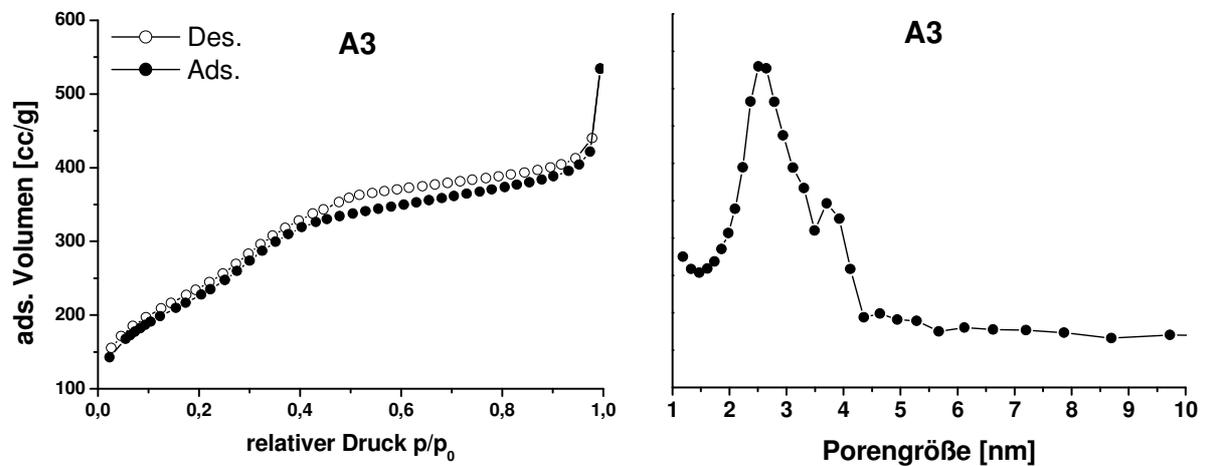
Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Biphenyl-verbrückten PMO-Produkts A3 ist bei  $2\theta = 1,34^\circ$  ( $d = 6,61$  nm) ein wenig intensiver Reflex zu erkennen, welcher das Vorliegen von wenn auch relativ gering periodisch geordneten Mesoporen anzeigt (**Abbildung 22**). Es kann in diesem Falle also nicht von einer 2D-hexagonal geordneten sondern eher von einer wurmlochartig strukturierten Mesophase gesprochen werden. Auch hier konnte die Variation der Reaktionsparameter in weiteren Versuchen nicht dazu führen, besser geordnete Verbindungen zu erhalten.



**Abbildung 22:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts A3.

Die Stickstoffphysisorptionsisotherme sowie die Porengrößenverteilung vom Produkt A3 sind in **Abbildung 23** dargestellt. Die Stickstoffphysisorptionsmessung ergibt für das Produkt A3 eine spezifische Oberfläche von  $849$   $\text{m}^2/\text{g}$  mit einem Porendurchmesser von  $2,6$  nm. Sowohl Porengröße als auch spezifische Oberfläche der Probe liegen in einem Bereich, welche für

den Einsatz von Brij 76 als Strukturdirektor als typisch gelten. Die Stickstoffisotherme zeigt auch hier einen Verlauf vom Typ IV ohne Hysterese.



**Abbildung 23:** Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts A3. Das Maximum der Porenradienverteilung zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnet nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern wird durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isotherme im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[e]</sup>

### III.) Produkte mit Brij 56 als SDA

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des mit Brij 56 als SDA erhaltenen Biphenyl-verbrückten PMO A4, welches in **Abbildung 24** dargestellt ist, tritt bei  $2\theta = 1,34^\circ$  ( $d = 6,68 \text{ nm}$ ) ein im Vergleich zum Produkt A3 weniger intensiver Reflex auf, was auf das Vorliegen eines geringeren Ordnungsgrades der Poren innerhalb der Verbindung schließen lässt. Es liegt also auch in diesem Falle ein wurmlochartig mesostrukturiertes Material vor. Eine Verbesserung der Ordnung des Porensystems konnte auch hier in weiterführenden Experimenten nicht erreicht werden.

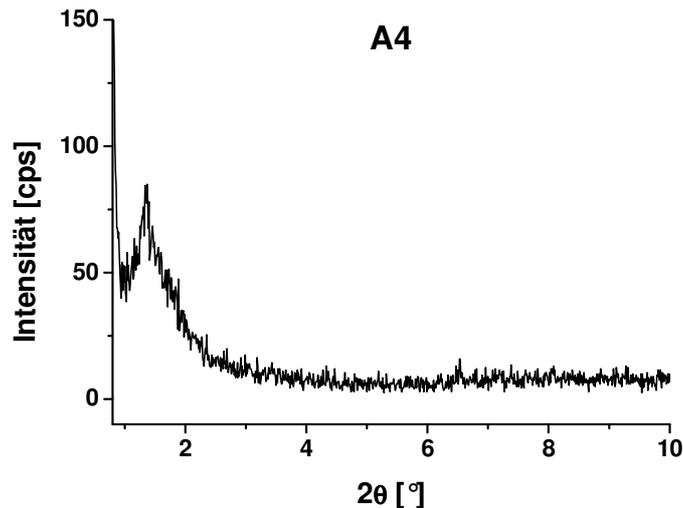


Abbildung 24: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts A4.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung des Produkts A4 sind in **Abbildung 25** dargestellt.

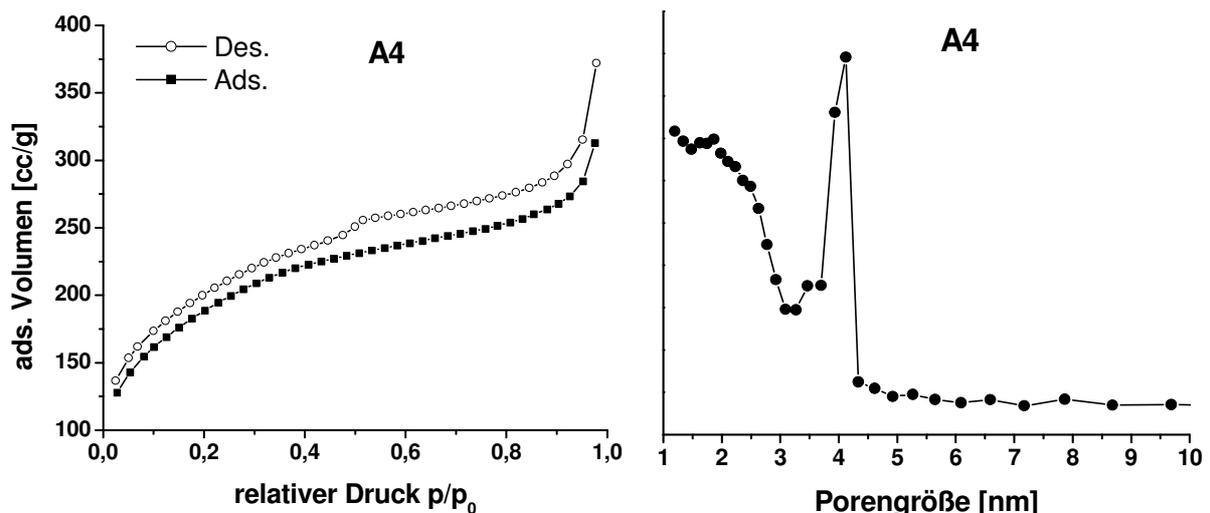


Abbildung 25: Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts A4. Das Maximum der Porengrößenverteilung zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnet nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern wird durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isotherme im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[e]</sup>

Der Verlauf der Isotherme entspricht hier einem sich überlagernden Verlauf des Typs I und des Typs IV, welcher auf das Vorliegen von Mikro- als auch Mesoporen in dem Produkt hindeutet. Dies wird auch durch die relativ breite Porengrößenverteilung der Probe bestätigt, da diese zwar zum Teil noch über 2 nm also im Bereich der mesoporösen Verbindungen zum Teil aber auch unterhalb 2 nm liegt, was auf das Vorliegen von Mikroporen hindeutet. Die spezifische Oberfläche des Materials beträgt  $649 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es unter sauren Synthesebedingungen zwar möglich ist, durch Einsatz der Strukturdirektoren P123 und Brij 76 bzw. Brij 56 Biphenyl-verbrückte PMO-Verbindungen zu synthetisieren, der Ordnungsgrad der Porensysteme in den Endprodukten aber im Vergleich zur alkalischen Synthese mit OTAC als SDA in allen hier vorgestellten Fällen wesentlich geringer ist. Auch konnte bei keinem der Produkte der sauren Synthesen das Vorliegen von kristallähnlichen Bereichen innerhalb der Porenwände nachgewiesen werden.

In **Tabelle 1** sind nochmals die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie- sowie der Stickstoffphysisorptionsmessungen der Biphenyl-verbrückten PMO-Produkte A2-A4 zusammengestellt.

**Tabelle 1:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte A2-A4.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>A2</b>	0,82 (Schulter)	10,76	6,4	393
<b>A3</b>	1,34	6,61	2,6	849
<b>A4</b>	1,34	6,68	2 + Mikroporen	649

## 4.2 Thiophen-verbrückte PMOs

Wie in der Einleitung beschrieben, waren Thiophen-verbrückte PMO-Materialien bisher nur mit relativ kleinen Porengrößen (2,0 nm) unter Einsatz von Cetylpyridiniumchlorid als SDA unter schwach sauren Bedingungen von Yoshina-Ishii *et al.* synthetisiert worden.<sup>[42]</sup> Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit nun Versuche unternommen, die Darstellung Thiophen-verbrückter PMOs mit anderen Porengrößen bzw. anderer Porensymmetrie unter dem Einsatz unterschiedlicher Tenside zu realisieren. Als Strukturdirektoren, die zu 2D-hexagonal mesostrukturierten Verbindungen führen sollten, wurden dabei die nicht-ionischen Tenside P123 sowie Brij 76 bzw. Brij 56 verwendet und ferner wurde der Versuch unternommen, durch Einsatz der Tenside CTAC, Brij 700 bzw. F127 Thiophen-verbrückte PMOs mit kubischer Ordnung der Porensysteme darzustellen. Alle hier erwähnten Synthesen fanden unter stark sauren Reaktionsbedingungen mit BTET als Präcursor statt. Die Ergebnisse dieser Syntheseversuche sollen nun vorgestellt werden.

### 4.2.1 Produkte der sauren Synthesen

#### I.) Produkte mit P123 als SDA

In **Abbildung 26** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Thiophen-verbrückten PMO-Verbindung B1 dargestellt, welche mit P123 als SDA hergestellt worden ist. Im Diffraktogramm treten drei Reflexe bei  $2\theta = 0,96^\circ$  ( $d = 9,17$  nm),  $2\theta = 1,65^\circ$  ( $d = 5,34$  nm),  $2\theta = 1,89^\circ$  ( $d = 4,67$  nm) auf, die als (100)-, (110)- und (200)-Reflex einer vorliegenden 2D-hexagonalen Mesophase (Raumgruppe:  $p6mm$ ) indiziert werden können. Sowohl Schärfe als auch Intensität der Reflexe kennzeichnen den hohen Ordnungsgrad des Porensystems in dem erhaltenen mesoporösen Material. Die Gitterkonstante ( $a = 2d_{(100)} / \sqrt{3}$ ) der hexagonalen Elementarzelle, errechnet aus dem  $d$ -Wert des (100)-Reflexes, beträgt 10,59 nm. Reflexe im höheren Winkelbereich, die auf das Vorliegen von kristallähnlichen Bereichen in den Porenwänden hinweisen würden, konnten allerdings bei diesem PMO-Material nicht beobachtet werden.

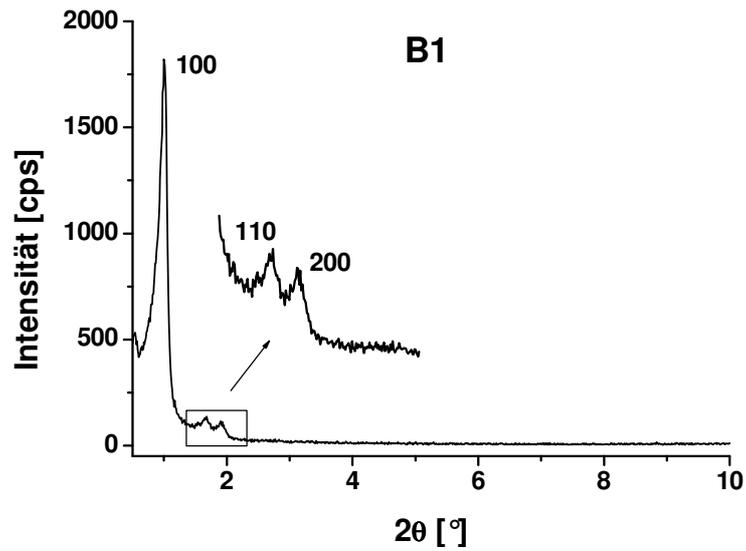
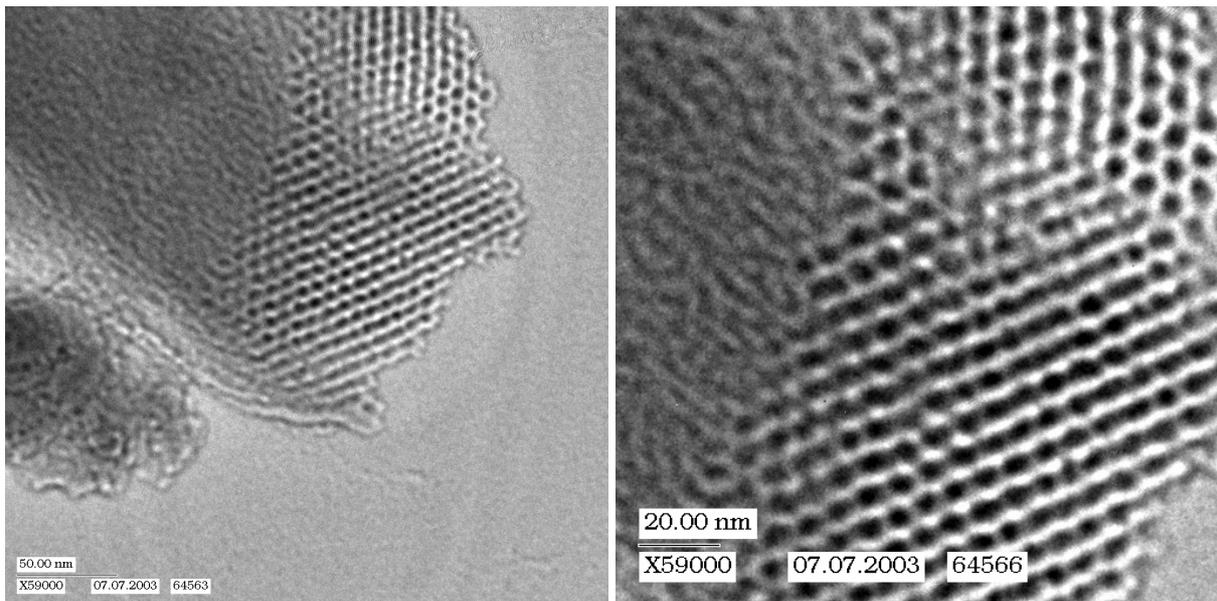


Abbildung 26: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts B1.

Die hohe strukturelle Ordnung des 2D-hexagonalen Porensystems in dem PMO wird ferner durch die Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen in **Abbildung 27** bewiesen.



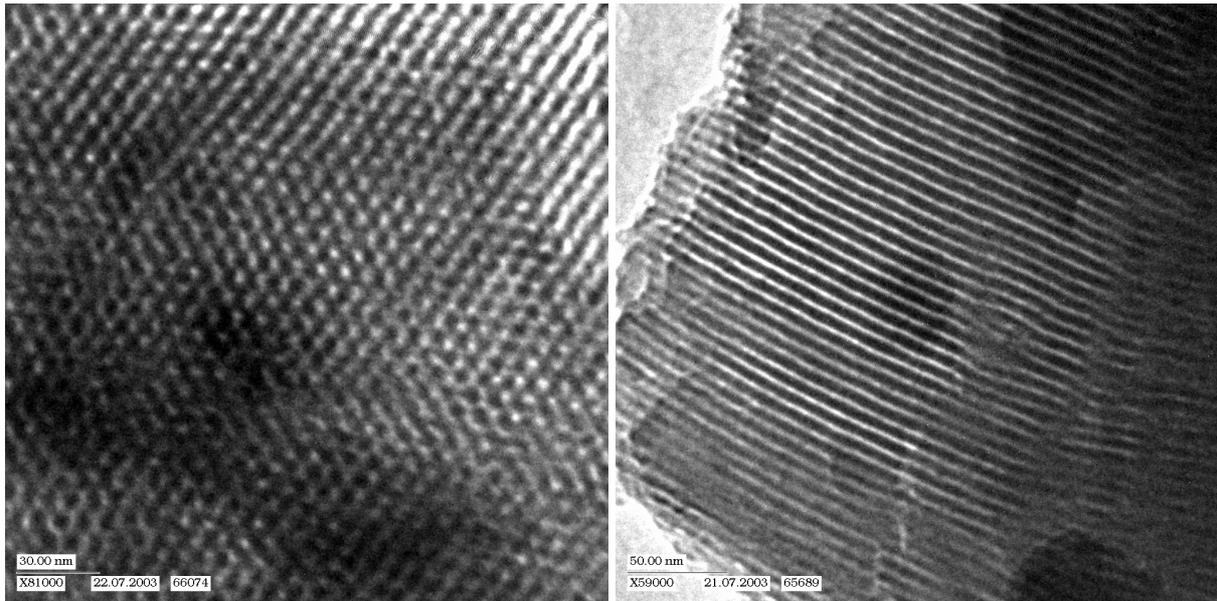


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen des Produkts B1.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung für das Produkt B1 sind in **Abbildung 28** dargestellt.

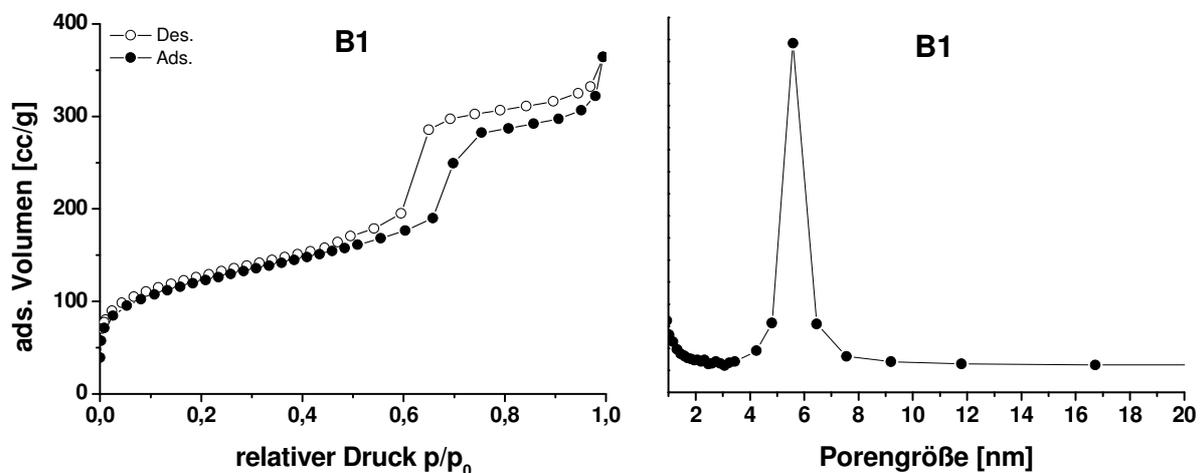


Abbildung 28: Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts B1.

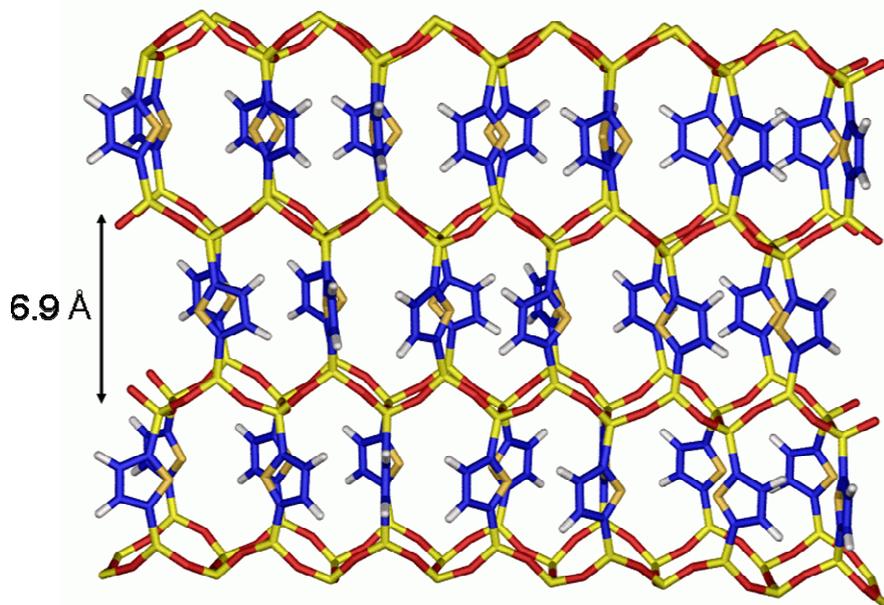
Für das PMO ergibt sich daraus eine spezifische Oberfläche von  $414 \text{ m}^2/\text{g}$  und ein Porendurchmesser von  $5,6 \text{ nm}$ . Die Isotherme zeigt den typischen Verlauf vom Typ IV mit H1-Hysterese und die Wandstärke des Materials, welche durch Subtraktion der Porengröße von der Gitterkonstanten berechnet wird, beträgt  $4,99 \text{ nm}$ . In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass die spezifischen Oberflächen bzw. Porengrößen dieser Thiophen-verbrückten PMOs zwischen  $400$  und  $550 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $5 - 6 \text{ nm}$  variieren können.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie- bzw. Stickstoffphysisorptionsdaten des PMO-Produkts B1 sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts B1.

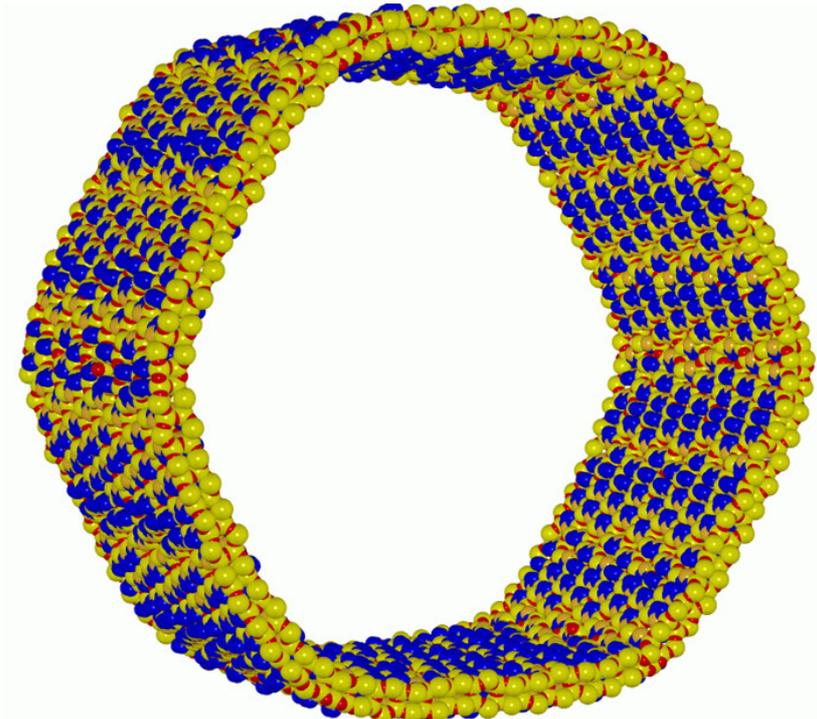
Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	hkl	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
	0,96	9,17	100				
<b>B1</b>	1,65	5,34	110	10,59	5,6	414	4,99
	1,89	4,67	200				

Zur besseren Veranschaulichung des strukturellen Aufbaus der Porenwände eines Thiophen-verbrückten PMOs können anhand von Kraftfeldrechnungen erstellte Computersimulationen dienen. In **Abbildung 29** ist die Simulation eines Ausschnitts aus der Porenwand gezeigt. Der Abstand zwischen den durch die Thiophen-Einheiten getrennten Silicaschichten beträgt 6,9 Å.



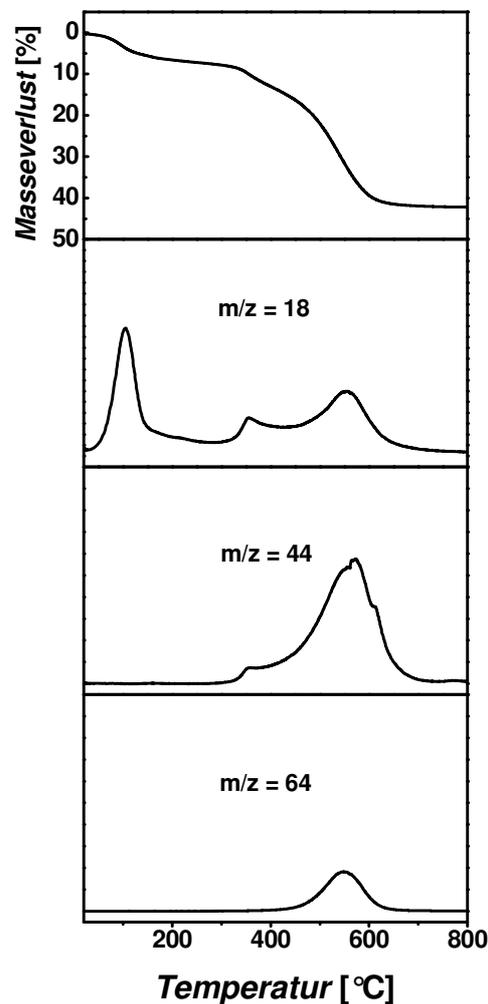
**Abbildung 29:** Computersimulation der Porenwand eines Thiophen-verbrückten PMO.

In **Abbildung 30** ist die Simulation einer ganzen Pore eines Thiophen-verbrückten PMO-Materials dargestellt.



**Abbildung 30:** Computersimulation einer ganzen Pore eines Thiophen-verbrückten PMO.

Die Frage nach der thermischen Stabilität der Verbindung konnte durch TG / MS-Messungen geklärt werden (**Abbildung 31**).



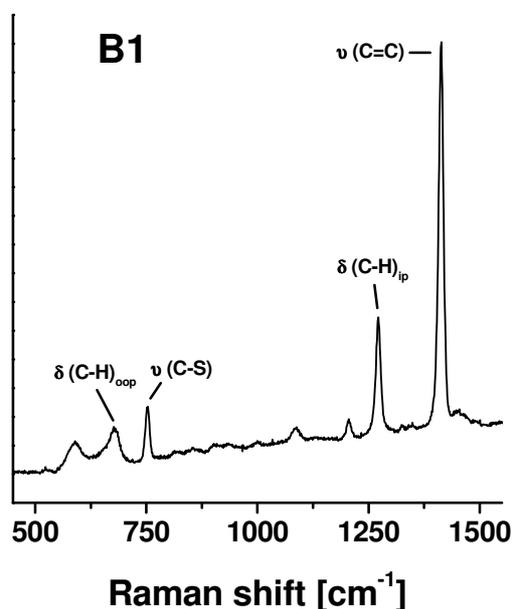
**Abbildung 31:** TG / MS-Kurve des Produkts B1.

Die TG / MS-Kurve des Produkts B1, welche an der Umgebungsluft gemessen wurde, kann in drei Temperaturbereiche unterteilt werden. Der erste Bereich zwischen 20 und 300 °C mit einem Masseverlust von 7,8 % kann dem Abdampfen von Wasser ( $m/z = 18$ ) von der inter- bzw. intrapartikulären Oberfläche des Materials zugeschrieben werden. In dem zweiten Bereich zwischen 300 und 400 °C mit einem Masseverlust von 5,2 % kann zusätzlich noch  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) detektiert werden, was auf das Einsetzen der Oxidation des Kohlenwasserstoffs in den organischen Brücken der Verbindung hindeutet. Der letzte und größte Bereich der TG / MS-Kurve zwischen 400 und 800 °C mit einem Masseverlust von 29,2 %, in welchem neben denen von Wasser und  $\text{CO}_2$  zusätzlich das Massesignal von  $\text{SO}_2$  auftritt, kann der vollständigen Verbrennung der Thiophen-Brücken in den Porenwänden des

PMOs zugeschrieben werden. Der totale Masseverlust des Materials beträgt zwischen 300 und 800 °C 34,4 % und steht damit in gutem Einklang mit dem theoretischen Masseverlust von 36 %, wenn man von einer vollständig kondensierten PMO-Verbindung mit der allerdings idealisierten Summenformel  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$  ausgeht. Da die MS-Signale von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{SO}_2$  erst in dem letzten Bereich der Kurve merklich ansteigen, ergibt sich daraus eine thermische Stabilität des PMO-Materials von bis zu 400 °C.

Der Beweis, dass die organischen Brücken auch nach der PMO-Synthese bzw. der Extraktion des SDA noch in dem Endprodukt vorliegen und nicht während der Reaktion abgespalten worden sind, konnte mit Hilfe der Raman- bzw. der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie erbracht werden.

**Abbildung 32** zeigt das Raman-Spektrum des Produkts B1. Die in dem Spektrum auftretenden charakteristischen Schwingungsbanden der Thiophen-Brücken in den Porenwänden sind in **Tabelle 3** zusammengestellt. Der Nachweis, ob die Si-C-Bindungen in den PMOs nach der Synthese noch intakt sind, lässt sich aber, wie theoretische Simulationen der Schwingungsmoden gezeigt haben, nicht mit dieser Methode untersuchen. Dies ist in einer weiterführenden Publikation von Hoffmann *et al.*<sup>[116]</sup> beschrieben worden und soll an dieser Stelle deshalb auch nicht weiter diskutiert werden.



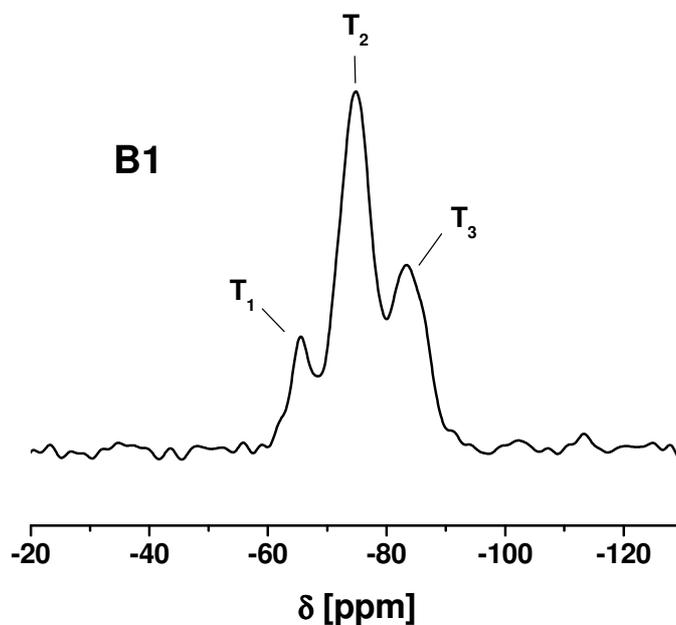
**Abbildung 32:** Raman-Spektrum des Produkts B1.

**Tabelle 3:** Zuordnung der Schwingungsbanden im Raman-Spektrum des Produkts B1.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingung
677	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$
753	$\nu(\text{C-S})$
1273	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1414	$\nu(\text{C=C})$

Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Produkts B1 ist in **Abbildung 33** gezeigt. In dem Spektrum sind drei charakteristische  $\text{T}^n$ -Signale ( $n = 1,2,3$ ) zu erkennen, die kovalent an Kohlenstoff gebundenen Si-Atomen zugeordnet werden können. Da des Weiteren im Spektrum keine  $\text{Q}^n$ -Signale [ $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ ;  $n = 2-4$ ] auftreten, ist damit erwiesen, dass die Si-C-Bindungen der organischen Einheiten in dem PMO-Material noch intakt und nicht während der Synthese gespalten worden sind. Weitere  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen an PMO-Proben des gleichen Typs zeigten allerdings, dass bis zu 4 % der Si-C-Bindungen der Thiophen-Brücken während der Synthese gespalten werden können, was durch das Auftreten von  $\text{Q}^n$ -Signalen in den Spektren ersichtlich wurde.

Die auftretenden  $\text{T}^n$ -Signale des Spektrums der Probe B1 sind nochmals in **Tabelle 4** dargestellt.

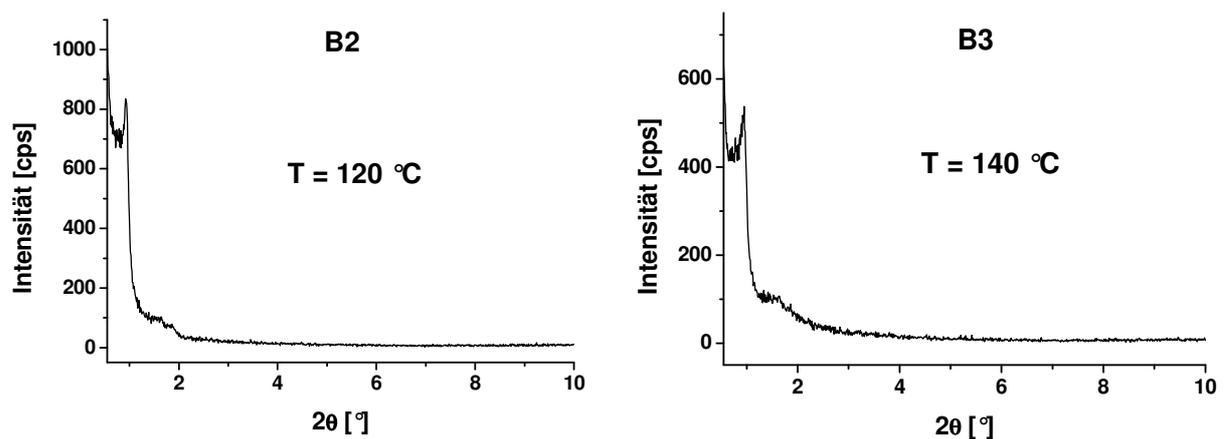


**Abbildung 33:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Produkts B1.

**Tabelle 4:** Zuordnung der Signale im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Produkts B1.

$T^n$	$\delta$ [ppm]	Strukturelement	Relativer Anteil [%]
1	-65,9	C-Si(OSi)(OH) <sub>2</sub>	10,6
2	-74,9	C-Si(OSi) <sub>2</sub> (OH)	59,0
3	-83,9	C-Si(OSi) <sub>3</sub>	30,4

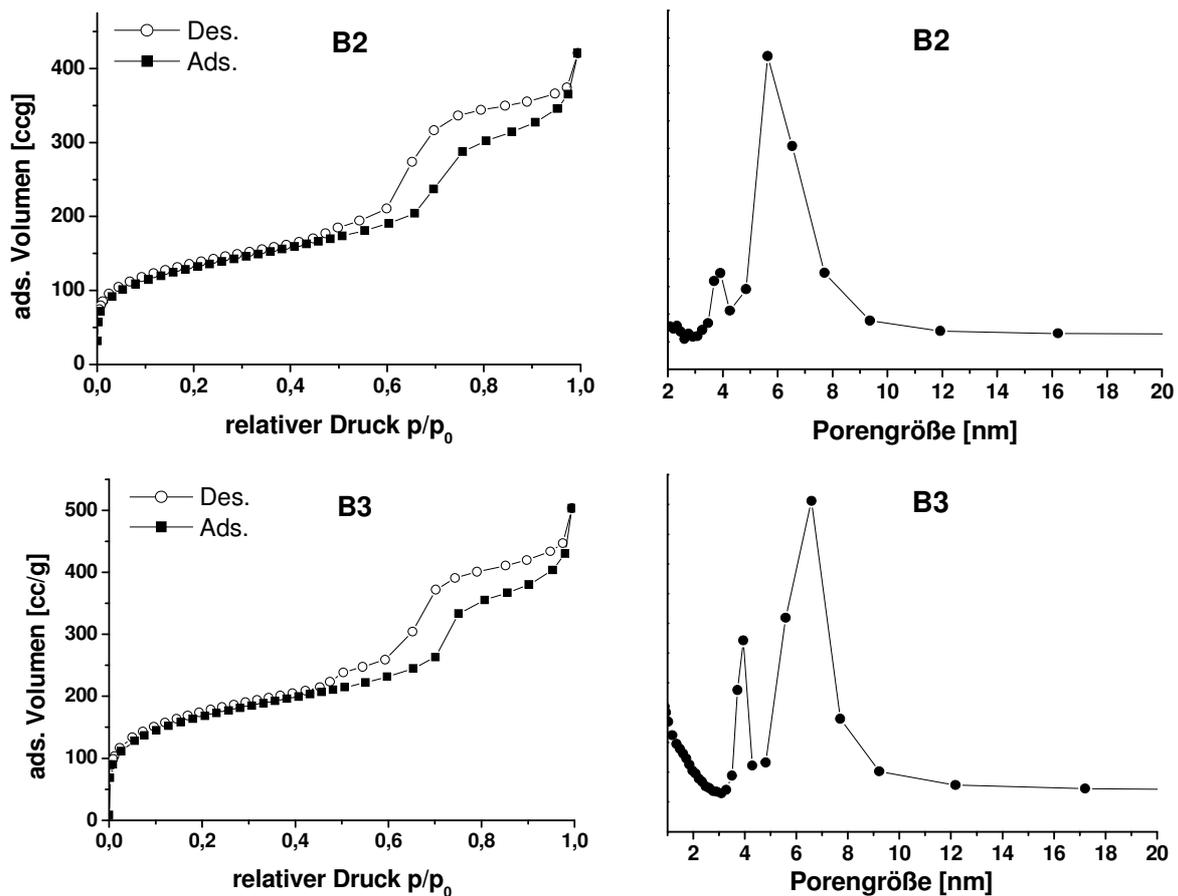
Wie schon erwähnt liegen die Porendurchmesser der mit P123 als SDA synthetisierten PMO-Materialien zwischen 5 und 6 nm. Deshalb wurde nun versucht durch eine höhere Temperatur während der hydrothermalen Behandlung, Produkte mit Porendurchmessern größer als 6 nm zu erhalten. Die Synthesen wurden dazu bei 120 bzw. 140 °C im Autoklaven durchgeführt. In **Abbildung 34** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Thiophen-verbrückten PMO-Produkte B2 und B3 dargestellt.



**Abbildung 34:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte B2 und B3.

Aus den beiden Diffraktogrammen wird klar ersichtlich, dass es bei höherer Temperatur während der hydrothermalen Behandlung zu einer deutlichen Verringerung der mesoskopischen Ordnung der Produkte kommt. Dies wird in beiden Fällen durch eine Abnahme der Intensität des (100)-Reflexes bzw. durch das nahezu nicht mehr Auftretens des (110)- bzw. (200)-Reflexes in den Diffraktogrammen gekennzeichnet.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen für die Produkte B2 bzw. B3 sind in der **Abbildung 35** dargestellt.



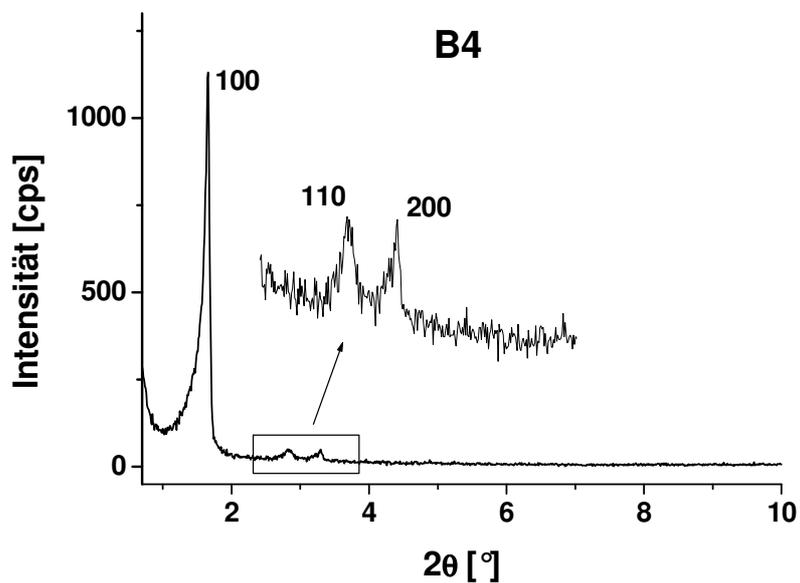
**Abbildung 35:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte B2 und B3. Die Maxima der Porenradienverteilungen zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnen nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern werden durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isothermen im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[e]</sup>

Beide Isothermen der Produkte entsprechen dem Verlauf des Typs IV. Die Porendurchmesser betragen für das bei 120 °C synthetisierte PMO 5,6 nm und für das bei 140 °C erhaltene Material 6,6 nm. Eine Temperatur von 120 °C führt demnach nicht zu einer Steigerung der Porengröße sondern offenbar nur zu einer Abnahme des Ordnungsgrades des Porensystems. Durch eine Temperatur von 140 °C während der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven ist es zwar prinzipiell möglich, die Porendurchmesser der PMO-Verbindungen auf über 6 nm zu erhöhen, aber dies geht offensichtlich gleichzeitig auch mit einer deutlichen Verringerung der mesostrukturellen Ordnung in dem erhaltenen Produkt einher. Zusammenfassend lässt sich demnach feststellen, dass man durch den Einsatz von P123 als SDA unter sauren Bedingungen hochgeordnete mesoporöse PMOs mit Thiophen-Brücken synthetisieren kann, deren Porengrößen im Bereich zwischen 5 und 6 nm liegen. Will man aber geordnete Materialien mit größeren Porendurchmessern erhalten, kann man dies offenbar nicht durch eine Erhöhung der Temperatur während der hydrothermalen Behandlung erreichen, da die Ordnung der Porensysteme in den Endprodukten stark abnimmt.

Neben der bereits beschriebenen Synthese mit P123 als SDA können Thiophen-verbrückte PMOs aber auch mit den nicht-ionischen Tensiden Brij 76 bzw. Brij 56 im sauren Milieu dargestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollen nun im Folgenden diskutiert werden.

## II.) Produkte mit Brij 76 als SDA

In **Abbildung 36** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des Thiophen-verbrückten PMO-Produkts B4 gezeigt, welches mit Brij 76 als SDA erhalten worden ist. Im Diffraktogramm treten drei Reflexe bei  $2\theta = 1,64^\circ$  ( $d = 5,39$  nm),  $2\theta = 2,83^\circ$  ( $d = 3,12$  nm),  $2\theta = 3,27^\circ$  ( $d = 2,70$  nm) auf, die auch hier das Vorliegen einer sehr hoch geordneten 2D-hexagonalen Mesophase (Raumgruppe:  $p6mm$ ) nachweisen. Es können die hkl-Werte (100) dem ersten und (110) bzw. (200) dem zweiten bzw. dritten Reflex zugeordnet werden. Die Gitterkonstante  $a$  berechnet aus  $d_{(100)}$  beträgt 6,22 nm. Im höheren Winkelbereich konnten auch bei diesem Produkt keine weiteren Reflexe beobachtet werden, die kristallähnliche Porenwände nachweisen würden.



**Abbildung 36:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts B4.

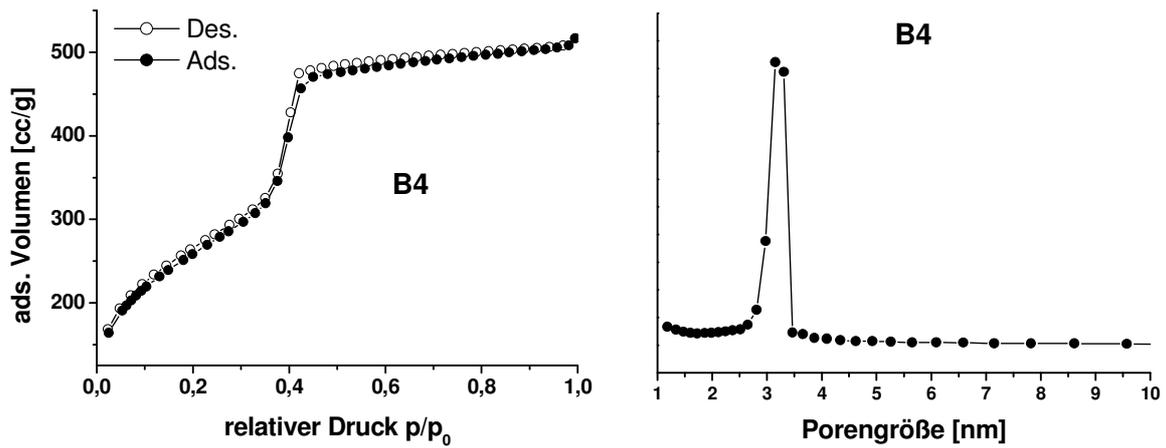
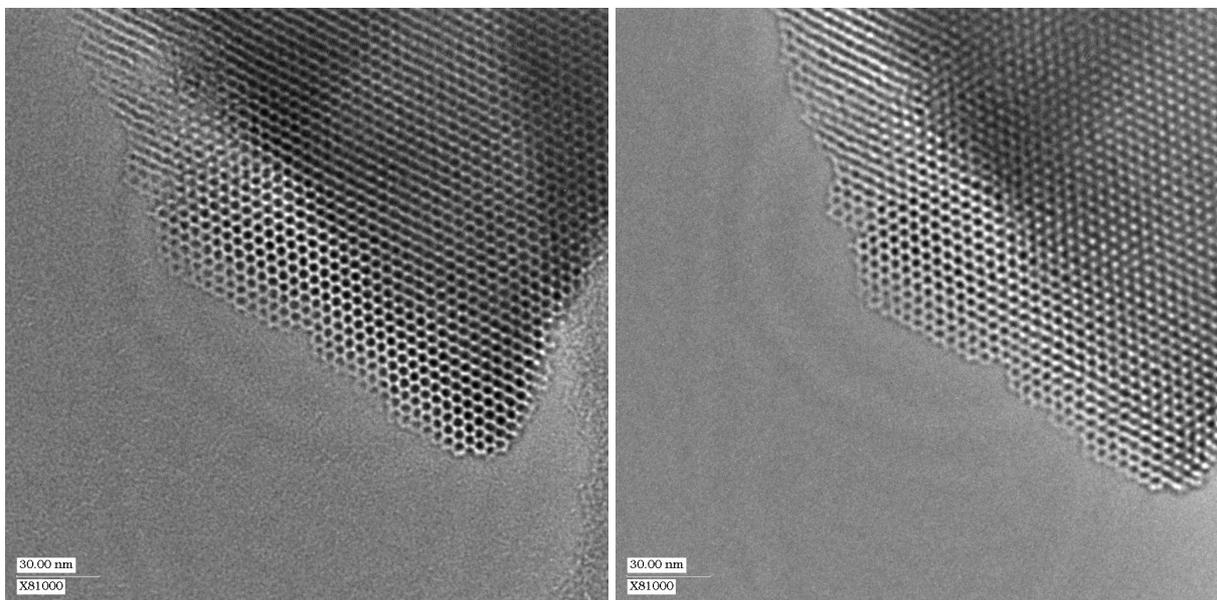
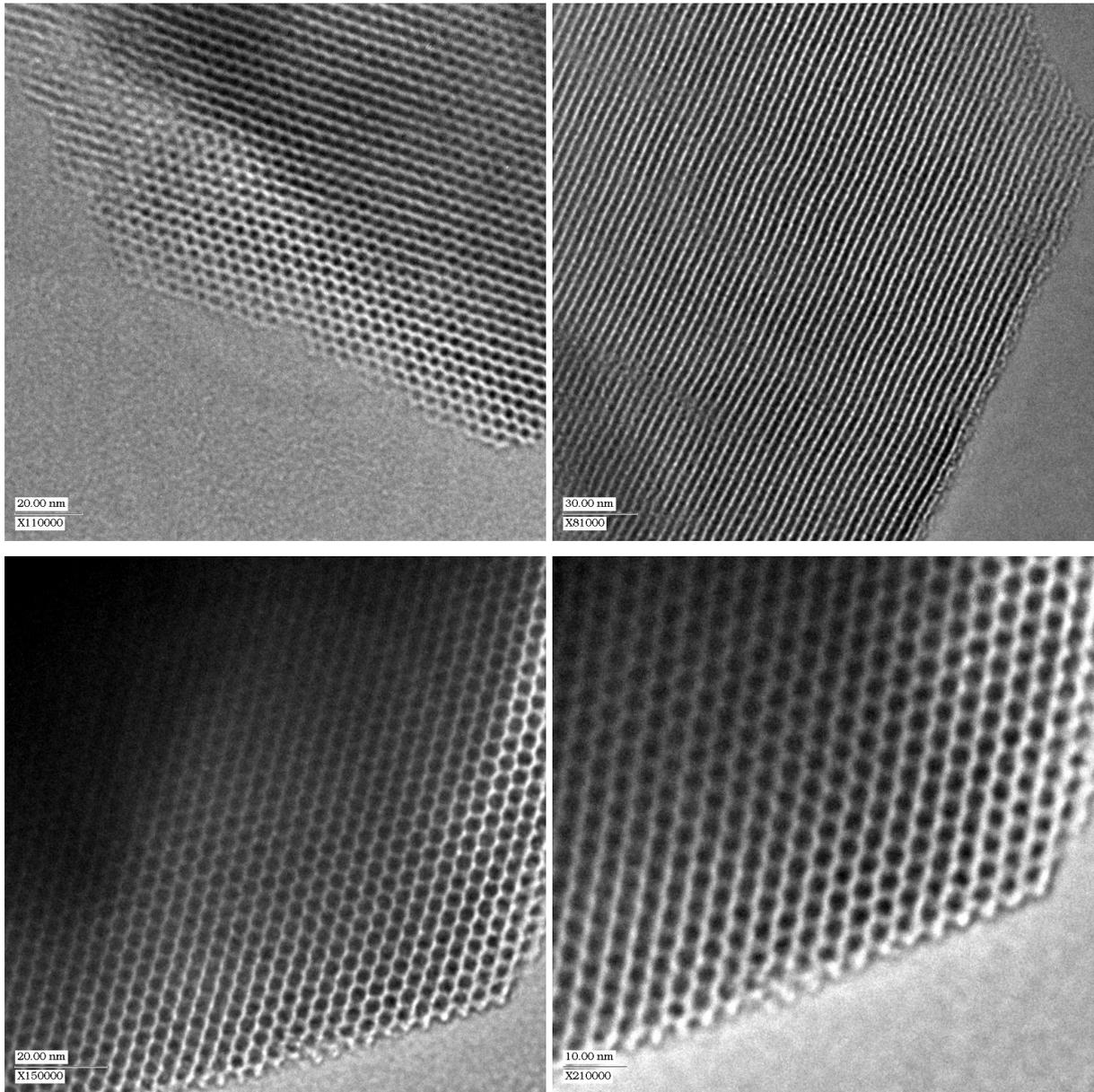


Abbildung 37: Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts B4.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung für das Produkt B4 sind in **Abbildung 37** dargestellt. Das PMO weist eine spezifische Oberfläche von  $926 \text{ m}^2/\text{g}$  mit einer mittleren Porengröße von  $3,2 \text{ nm}$  auf. Es handelt sich wiederum um den bekannten Typ-IV-Isothermenverlauf ohne Hysterese und die Wandstärke des Materials beträgt  $3,02 \text{ nm}$ .

Der sehr hohe Ordnungsgrad des 2D-hexagonalen Porensystems in dem PMO-Material wird durch die TEM-Aufnahmen der Verbindung untermauert, welche in **Abbildung 38** gezeigt werden.





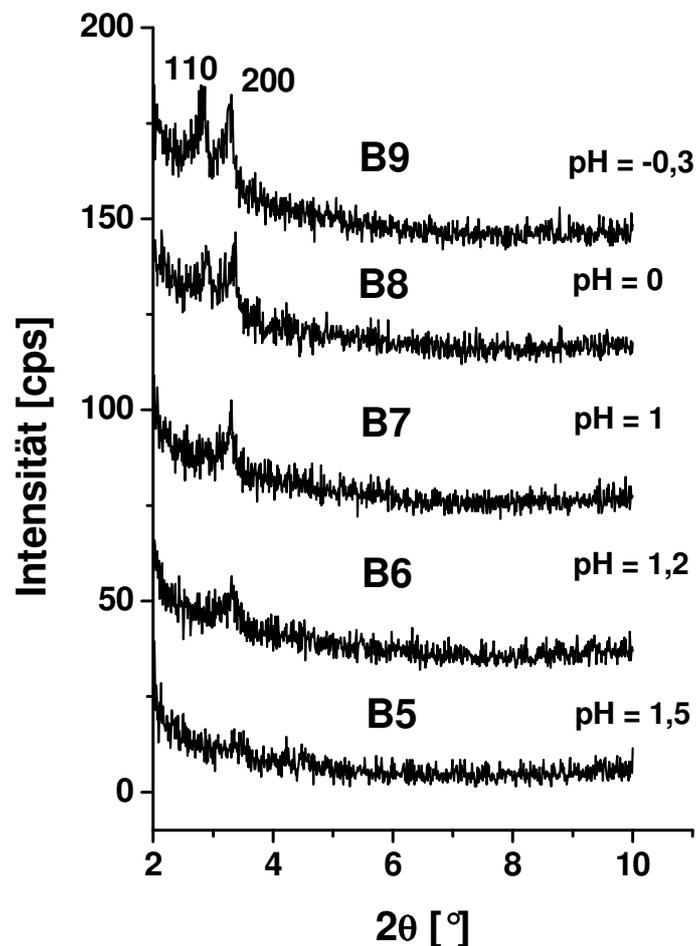
**Abbildung 38:** TEM-Aufnahmen des Produkts B4.

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie- bzw. Stickstoffphysisorptionsmessungen des Produkts B4 sind in **Tabelle 5** zusammengestellt.

**Tabelle 5:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts B4.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	hkl	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
	1,64	5,39	100				
<b>B4</b>	2,83	2,91	110	6,22	3,2	926	3,02
	3,27	2,53	200				

In **Abbildung 39** sind Ausschnitte aus den Diffraktogrammen der Thiophen-verbrückten PMO-Produkte B5-B9, welche ebenfalls mit Brij 76 als SDA synthetisiert worden sind, dargestellt. Anhand dieses Beispiels soll veranschaulicht werden, wie entscheidend der richtige pH-Wert für die Synthesen von PMO-Verbindungen sein kann. Der pH-Wert wurde für die Synthesen von 1,5 für B5 auf -0,3 für B9 erniedrigt (pH-Werte wurden berechnet). Man kann den Diffraktogrammen entnehmen, dass mit abfallendem pH-Wert der periodische Ordnungsgrad der Mesophasen signifikant zunimmt, was durch die Ausbildung des (110)- bzw. (200)-Reflexes gekennzeichnet wird. Bei pH = 1,5 sind die beiden Reflexe fast gar nicht zu erkennen sind, während sie bei pH = -0,3 deutlich ausgebildet im Diffraktogramm vorliegen. Ein niedriger pH-Wert führt offenbar aufgrund stärkerer Präcursor-Tensid-Wechselwirkungen zu einer besseren Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase während des Selbstorganisationsprozesses.



**Abbildung 39:** pH-abhängige Ausbildung der (110)- bzw. (200)-Reflexe in den Produkten B5-B9.

Auch die Porosität der Verbindungen hängt stark vom pH-Wert ab, was durch die **Tabelle 6**, in welcher die Stickstoffphysisorptionsergebnisse für die Proben B5-B9 aufgelistet sind,

deutlich wird. Mit abfallendem pH-Wert während der Synthesen steigen die Porengrößen von 2,7 auf 3,3 nm bzw. die spezifischen Oberflächen von 834 auf 966 m<sup>2</sup>/g an.

**Tabelle 6:** Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte B5-B9.

Produkt	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>B5</b>	2,7	834
<b>B6</b>	2,7	815
<b>B7</b>	2,7	797
<b>B8</b>	3,1	873
<b>B9</b>	3,3	966

### III.) Produkte mit Brij 56 als SDA

**Abbildung 40** zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des Thiophen-verbrückten PMO-Materials B10, in welchem drei Reflexe (100, 110 und 200) auftreten, die auch in diesem Falle das Vorliegen einer hochgeordneten 2D-hexagonalen mesostrukturierten PMO-Verbindung (Raumgruppe:  $p6mm$ ) kennzeichnen. Der Ordnungsgrad ist in diesem Falle aber als ein wenig geringer im Vergleich zu dem Produkt B4 einzuschätzen, was sich in der geringeren Intensität und Schärfe der beiden kleinen Reflexe (110 und 200) ausprägt und auf schwächere Präcursor-Tensid-Wechselwirkungen während der Synthese zurückzuführen ist. Die Reflexe treten im Diffraktogramm bei  $2\theta = 1,75^\circ$  ( $d = 5,04$  nm),  $3,04^\circ$  ( $d = 2,91$  nm) und  $3,49^\circ$  ( $d = 2,53$  nm) auf und die Gitterkonstante  $a$  beträgt 5,82 nm, wobei Reflexe im höheren Winkelbereich auch hier nicht beobachtet werden konnten.

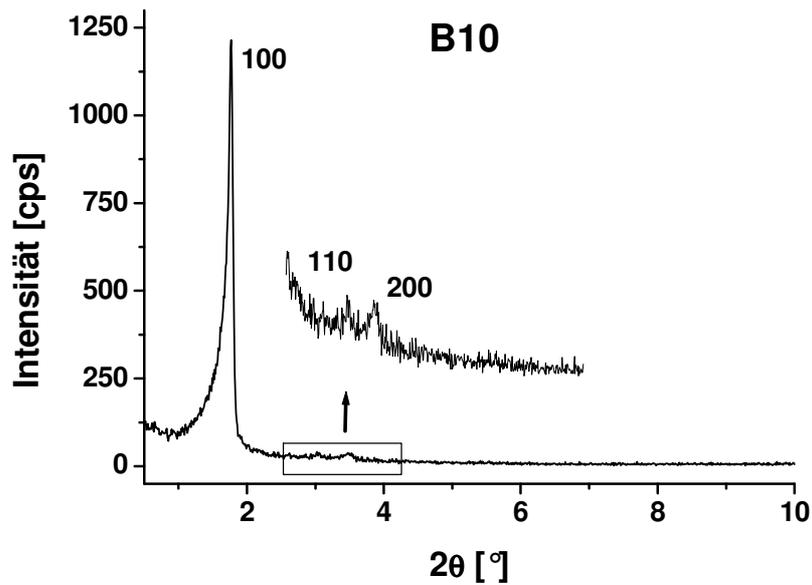


Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts B10.

Der hohe Ordnungsgrad des Mesoporensystems des PMO-Materials kann auch hier wieder durch die TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abbildung 41).

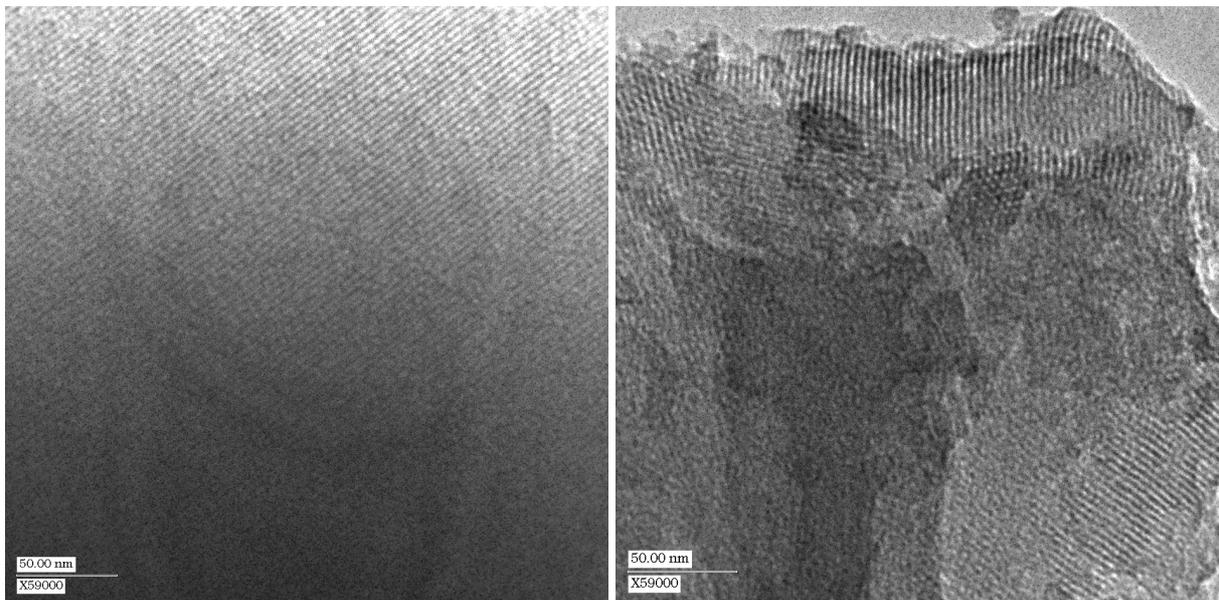


Abbildung 41: TEM-Aufnahmen des Produkts B10.

In **Abbildung 42** ist die Stickstoffisotherme sowie die Porendurchmesserverteilung des Produkts B10 dargestellt. Die spezifische Oberfläche und der Porendurchmesser des PMO besitzen Werte von  $955 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $3,0 \text{ nm}$ , wobei der Isothermenverlauf auch in diesem Falle wieder dem vom Typ IV ohne Hysterese entspricht. Wie es aufgrund der etwas kürzeren Alkylkette des Tensids Brij 56 im Vergleich zu Brij 76 auch zu erwarten war, ist die

Porengröße des PMOs B10 etwas kleiner im Vergleich zu B4. Die Wandstärke des Materials beläuft sich auf 2,82 nm.

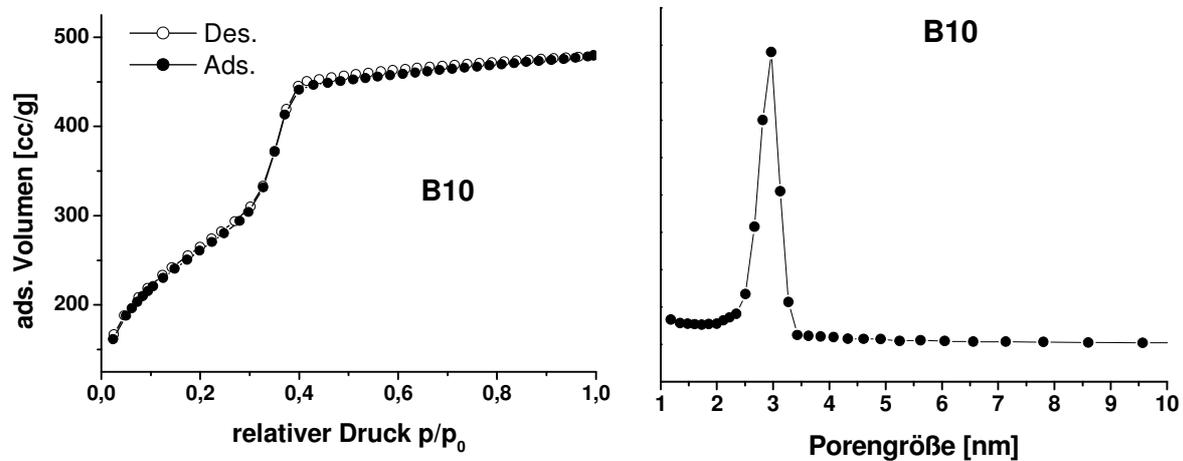


Abbildung 42: Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts B10.

In **Tabelle 7** sind die Röntgenpulverdiffraktometrie- bzw. Stickstoffphysisorptionsdaten des Thiophen-verbrückten PMO B10 zusammengefasst.

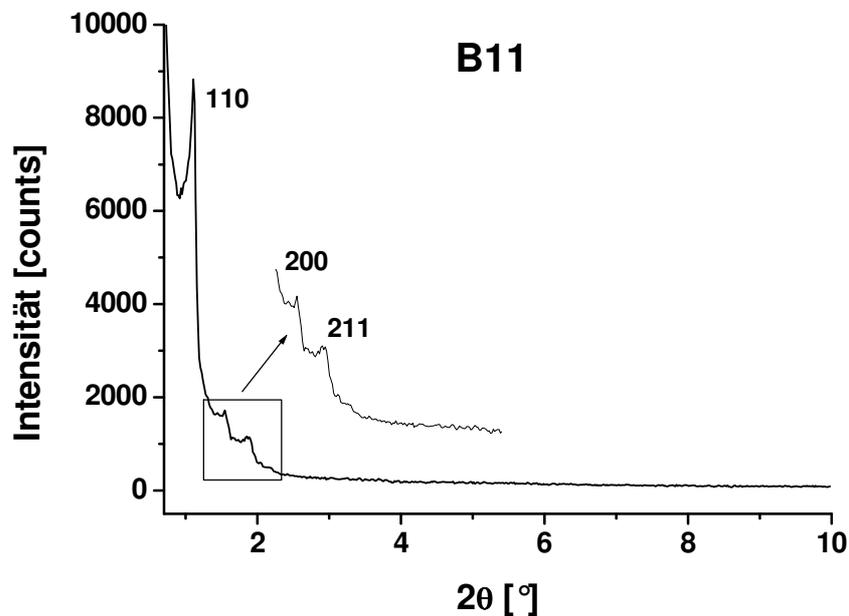
**Tabelle 7:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts B10.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	hkl	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
	1,75	5,04	100				
<b>B10</b>	3,04	2,91	110	5,82	3,0	955	2,82
	3,49	2,53	200				

Es lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass es sowohl mit den Tensiden P123 als auch mit Birj 76 bzw. Brij 56 möglich ist, Thiophen-verbrückte PMO-Materialien mit hochgeordneten 2D-hexagonalen Porensystemen und hohen spezifischen Oberflächen bzw. den für die Tenside typischen Porengrößen zu synthetisieren. Im folgenden Teil sollen nun die Versuche beschrieben und diskutiert werden, unter dem Einsatz anderer Strukturdirektoren auch Thiophen-verbrückte PMOs mit kubischer Porensymmetrie darzustellen.

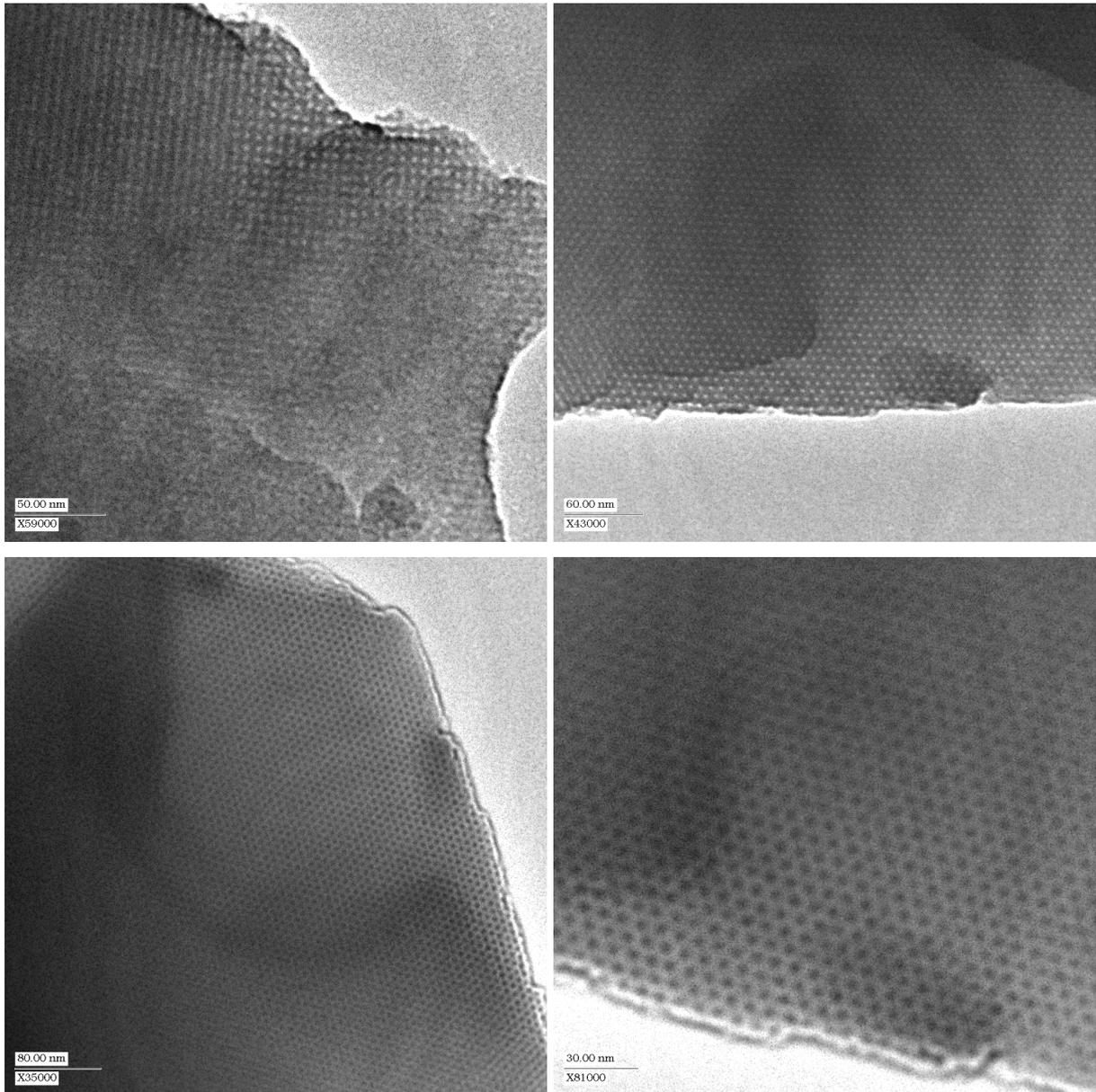
#### IV.) Produkte mit Brij 700 als SDA

In **Abbildung 43** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des Thiophen-verbrückten PMO-Produkts B11 gezeigt, welches mit Brij 700 als SDA synthetisiert wurde. Es sind im Diffraktogramm drei Reflexe bei  $2\theta = 1,11^\circ$  ( $d = 7,97$  nm),  $1,55^\circ$  ( $d = 5,69$  nm) und  $1,89^\circ$  ( $d = 4,68$  nm) zu erkennen, denen die hkl-Werte (110), (200) bzw. (211) zugeordnet werden können. Aus dem Diffraktogramm geht hervor, dass in diesem Falle eine Verbindung mit kubischer Porensymmetrie mit der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  vorliegt, wobei die Struktur derer der reinen Silicaphase SBA-16 entspricht. Die Gitterkonstante  $a$  ( $a = d_{(110)} \cdot \sqrt{2}$ ) der kubischen Elementarzelle berechnet aus dem  $d$ -Wert des (110)-Reflexes beträgt 11,27 nm.



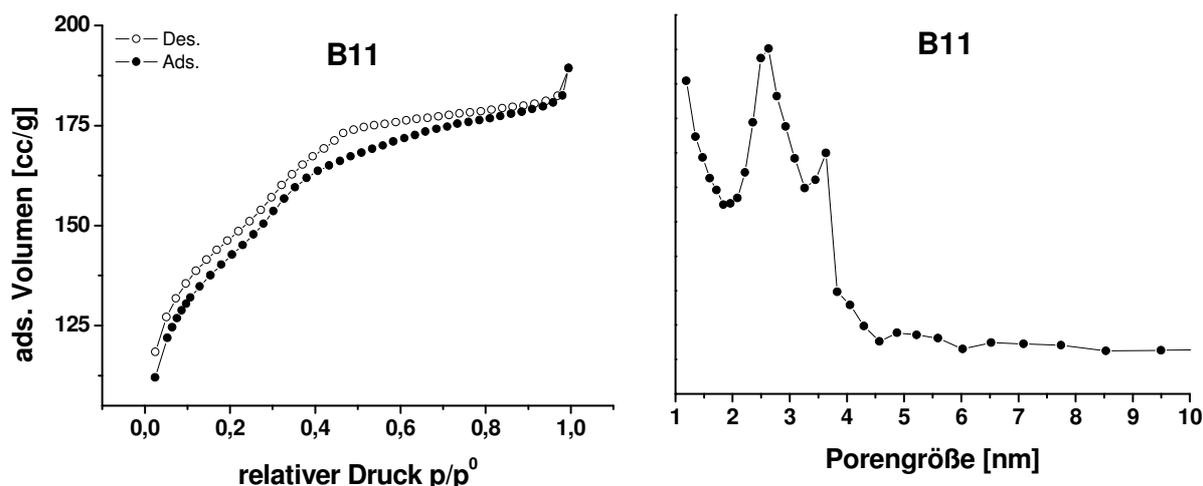
**Abbildung 43:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts B11.

Der Ordnungsgrad innerhalb des Produkts ist als hoch einzuschätzen, was auch durch die TEM-Aufnahmen vom PMO B11 bestätigt wird, welche in **Abbildung 44** dargestellt sind und das Vorliegen einer kubischen Mesostruktur nachweisen.



**Abbildung 44:** TEM-Aufnahmen des Produkts B11. (Die TEM-Aufnahmen rechts und links unten wurden entlang der [111]-Richtung aufgenommen, während das Bild links oben den Blick entlang [100] zeigt.)

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung für das PMO-Produkt B11 sind in **Abbildung 45** gezeigt. Es liegt eine Typ IV-Isotherme ohne Hysterese vor und der Porendurchmesser bzw. die spezifische Oberfläche des Materials betragen 2,5 nm bzw. 466 m<sup>2</sup>/g. Die Wandstärke hat im Vergleich zu der Porengröße einen großen Wert von 7,26 nm, welche sich nach  $d_{Wand} = \sqrt{3} \cdot a / 2 - d_{Poren}$  berechnen lässt.<sup>[117]</sup> Ein großer Wert für die Wandstärke wurde auch bei der Synthese des reinen SBA-16-Silicas mit Brij 700 als SDA beobachtet.<sup>[117]</sup>



**Abbildung 45:** Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts B11. Das Maximum der Porenradienverteilung zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnet nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern wird durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isotherme im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[e]</sup>

Die Röntgenpulverdiffraktometrie- und die Stickstoffphysisorptionsdaten für das PMO-Produkt B11 sind in **Tabelle 8** zusammengestellt.

**Tabelle 8:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts B11.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	hkl	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
	1,11	7,97	110				
<b>B11</b>	1,55	5,69	200	11,27	2,5	466	7,26
	1,89	4,68	211				

## V.) Produkte mit CTAC als SDA

**Abbildung 46** zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Thiophen-verbrückten PMO-Verbindung B12, welche mit CTAC als SDA unter sauren Bedingungen erhalten worden ist. Im Diffraktogramm sind neben drei intensiven Reflexen bei  $2\theta = 2,15^\circ$  ( $d = 4,13$  nm),  $2,40^\circ$  ( $d = 3,681$  nm) und  $2,61^\circ$  ( $d = 3,38$  nm) noch drei weitere kleine Reflexe bei  $2\theta = 3,69^\circ$  ( $d = 2,39$  nm),  $3,84^\circ$  ( $d = 2,29$  nm) und  $3,97^\circ$  ( $d = 2,23$  nm) zu beobachten, welche das Vorliegen eines sehr hohen Grades an mesostruktureller Ordnung innerhalb des Produkts kennzeichnen. Die sechs Reflexe können mit den folgenden hkl-Werten indiziert werden: 1.) (200), 2.) (210), 3.) (211), 4.) (222), 5.) (320) und 6.) (321). Aus dem Diffraktogramm lässt sich

entnehmen, dass es sich um ein Thiophen-verbrücktes PMO mit kubischer Anordnung des Porensystems mit der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  handelt, welches eine analoge Struktur zu derer der reinen Silicaphase SBA-1 aufweist. Die Gitterkonstante  $a$  der kubischen Elementarzelle berechnet aus  $d_{(210)}$  ( $a = d_{(210)} \cdot \sqrt{5}$ ) beträgt 8,23 nm.

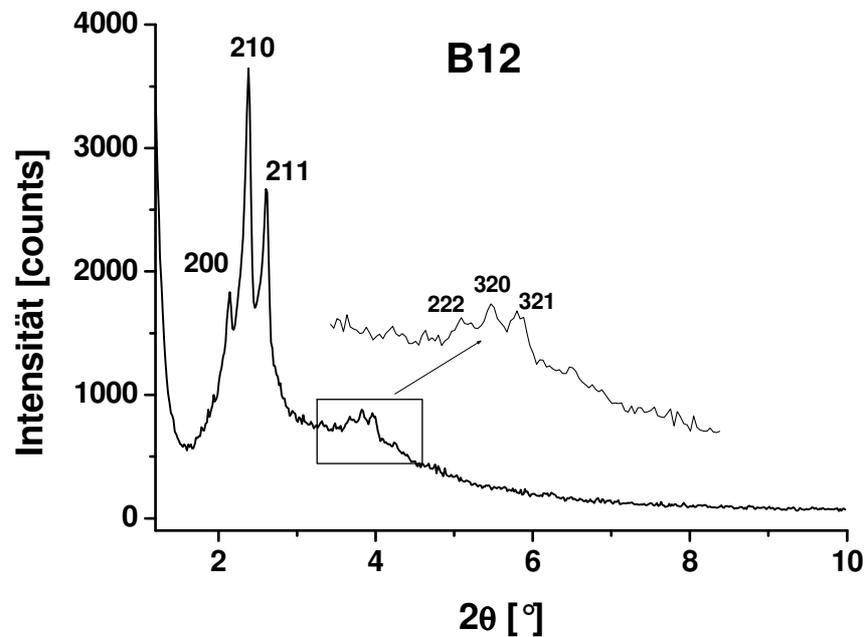
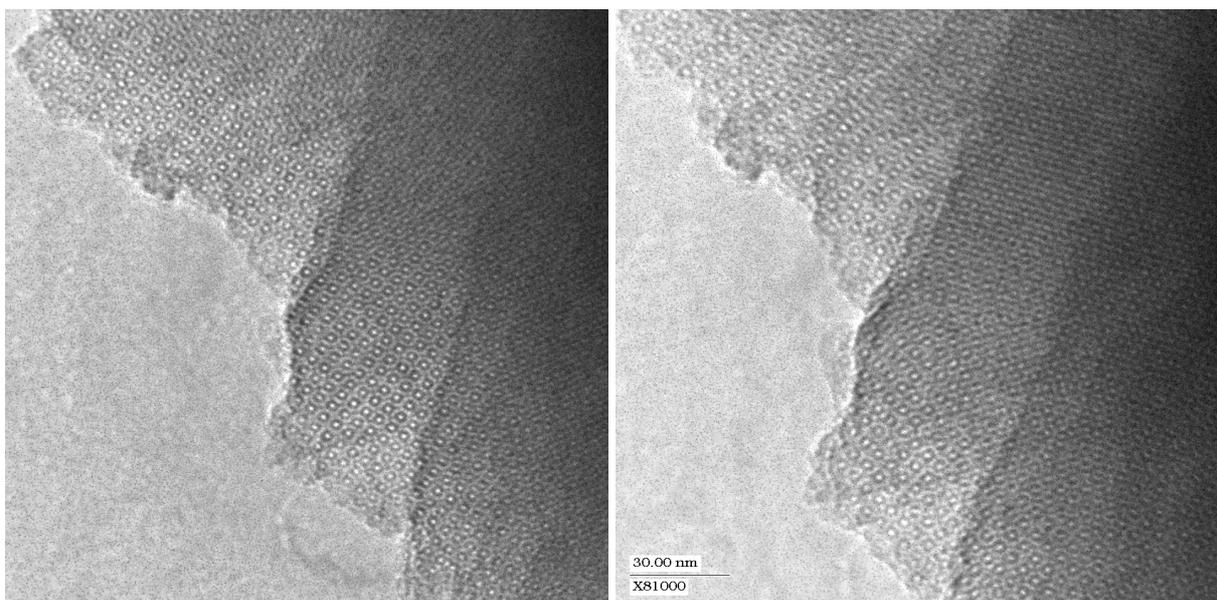


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts B12.

Das Vorliegen eines sehr hoch geordneten PMO-Materials mit kubischer Porensymmetrie wird auch durch die TEM-Aufnahmen nachgewiesen, welche in **Abbildung 47** gezeigt sind.



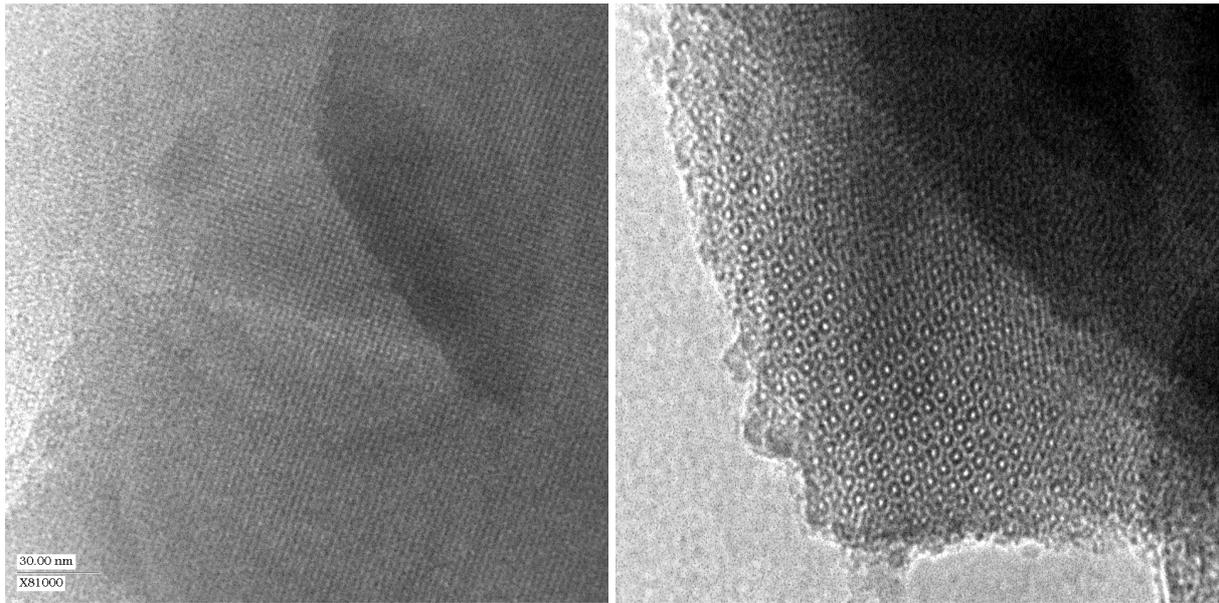
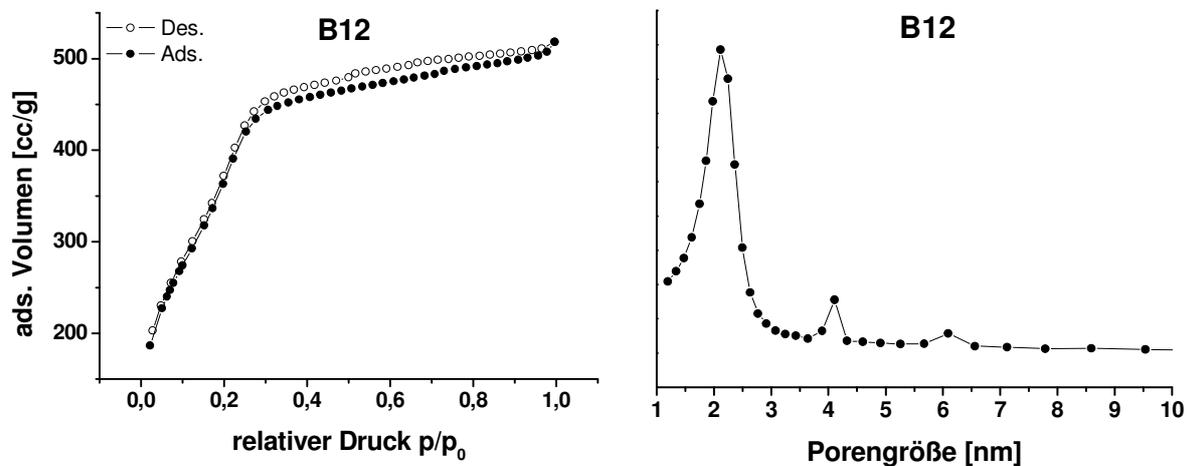


Abbildung 47: TEM-Aufnahmen des Produkts B12.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung für das PMO-Produkt B12 sind in **Abbildung 48** dargestellt.



**Abbildung 48:** Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts B12. Das Maximum der Porengrößenverteilung zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnet nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern wird durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isotherme im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[e]</sup>

Die Isotherme zeigt den charakteristischen Verlauf vom Typ IV ohne Hysterese, während die Porengröße 2,2 nm beträgt. Die spezifische Oberfläche besitzt einen extrem hohen Wert von 1478 m<sup>2</sup>/g.

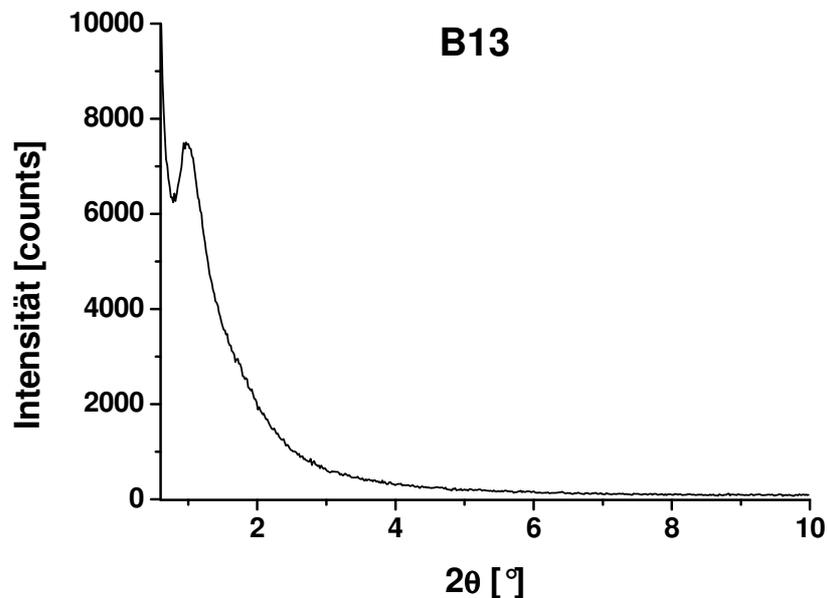
Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie- sowie der Stickstoffphysisorptionsmessungen sind nochmals in **Tabelle 9** zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts B12.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	hkl	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>B12</b>	2,15	4,13	200			
	2,40	3,68	210			
	2,61	3,38	211	8,23	2,2	1478
	3,69	2,39	222			
	3,84	2,29	320			
	3,97	2,23	321			

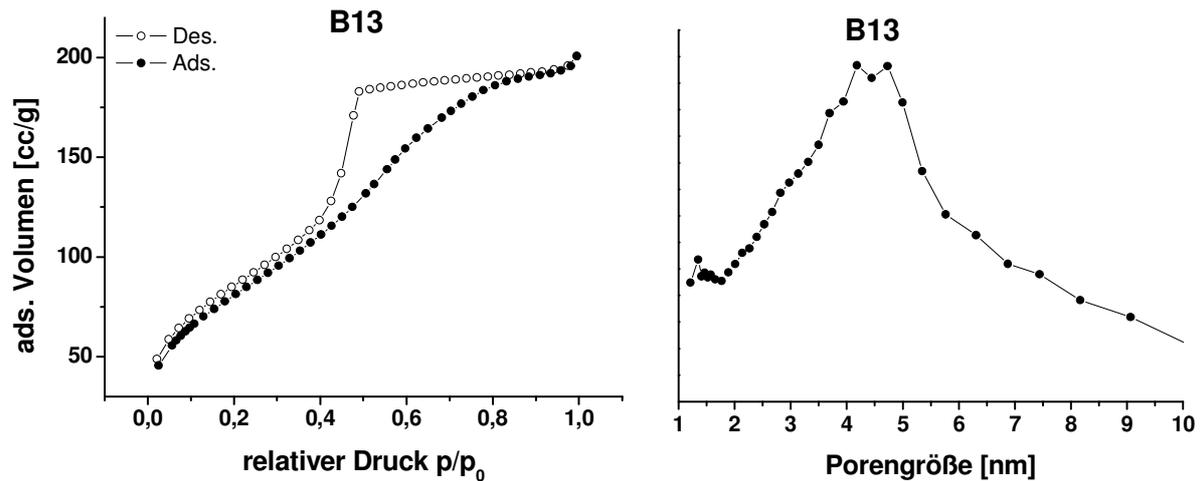
## VI.) Produkte mit F127 als SDA

**Abbildung 49** zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Thiophen-verbrückten Verbindung B13, die mit F127 als SDA erhalten worden ist. Im Gegensatz zu den Synthesen mit P123 ist es mit dem Triblockcopolymer F127 auch möglich, kubische ( $Im\bar{3}m$ ) PMO-Phasen zu erhalten.<sup>[66]</sup> Man erkennt im Diffraktogramm bei  $2\theta = 0,98^\circ$  ( $d = 9,05$  nm) einen wenig intensiven Reflex, der eher auf das Vorliegen einer wurmlochartigen als einer kubischen Mesophase hindeutet.



**Abbildung 49:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts B13.

Die Stickstoffisotherme sowie die Porendurchmesserverteilung sind in **Abbildung 50** dargestellt. Es handelt sich noch um eine Typ IV-Isotherme mit deutlich ausgeprägter H<sub>2</sub>-Hysterese und es liegt demnach auch eine sehr breite Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 4,4 nm vor. Die spezifische Oberfläche beträgt 304 m<sup>2</sup>/g. Es liegt also eine PMO-Verbindung vor, deren Periodizität des Porensystems bzw. die porösen Eigenschaften limitiert sind.



**Abbildung 50:** Stickstoffisotherme und Porendurchmesserverteilung des Produkts B13. Die Porendurchmesserverteilung wurde aus dem Adsorptionsast der Stickstoffisotherme berechnet.

**Tabelle 10** zeigt nochmals die Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie- bzw. der Stickstoffphysisorptionsmessung für das Produkt B13.

**Tabelle 10:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts B13.

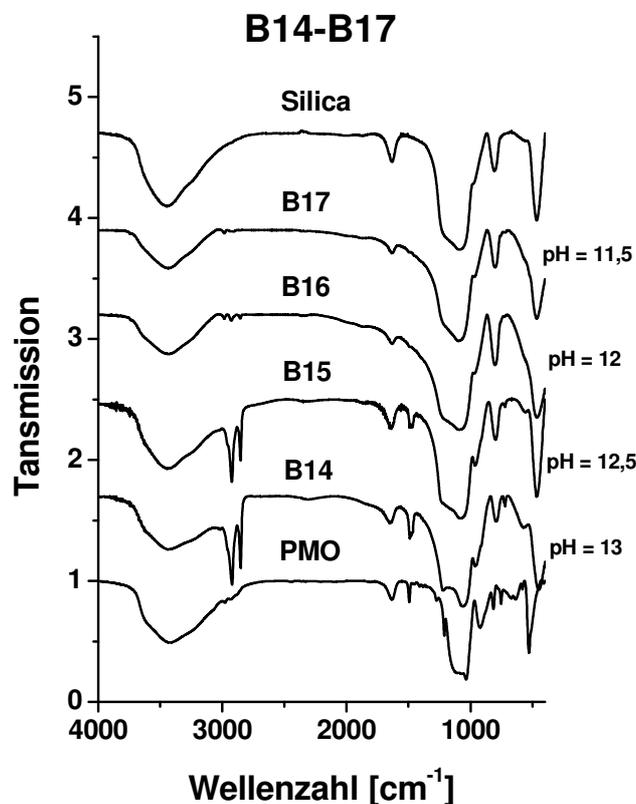
Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>B13</b>	0,98	9,05	4,4	304

Es soll noch angemerkt werden, dass es in weiteren Versuchen allerdings nicht möglich war, eine Verbesserung in Hinblick auf Struktur und Porosität der Produkte zu erreichen.

Die Synthese von Thiophen-verbrückten PMO-Materialien mit periodisch kubischer Symmetrie der Porensysteme war demnach nur unter Einsatz der Tenside Brij 700 und CTAC unter sauren Synthesebedingungen realisierbar, wobei hingegen mit dem Tensid F127 als SDA keine kubische PMO-Verbindung erhalten werden konnte.

## 4.2.2 Produkte der alkalischen Synthesen mit OTAC als SDA

In **Abbildung 51** sind die Produkte der Synthesen, die mit OTAC als Tensid unter alkalischen Bedingungen erhalten worden sind, gezeigt. Zu Vergleichszwecken sind die Spektren von reinem Silica bzw. einem Thiophen-verbrückten PMO, welches im sauren Milieu erhalten worden ist, dargestellt. Aus den IR-Spektren wird ersichtlich, dass bei den gewählten pH-Werten im alkalischen Bereich nur Schwingungen auftreten, die Si-O-Einheiten zuzuordnen sind, was durch einen Vergleich mit dem Spektrum des reinen Silicas deutlich wird. Es sind demnach nur reine Silicas und keine Organosilicas als Endprodukte entstanden. Die Schwingungsbanden im Bereich zwischen  $2800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren der Verbindungen B14 bzw. B15 stammen von sich noch nach der Extraktion in den Proben befindlichen Tensids. Es lässt sich folglich feststellen, dass im Gegensatz zu den sauren Synthesen offenbar die Si-C-Bindungen des Präkursors BTET nahezu vollständig hydrolysieren, was dazu führt, dass über die dadurch entstehende Silica-Spezies  $(\text{OH})_{1+x}\text{Si}(\text{OR})_{3-x}$  nur reine Silicas als Endprodukte erhalten wurden. Unter alkalischen Bedingungen ließen sich demnach keine Thiophen-verbrückten PMO-Materialien synthetisieren.



**Abbildung 51:** IR-Spektren der Produkte B14-B17.

### 4.3 Bifunktionelle PMOs

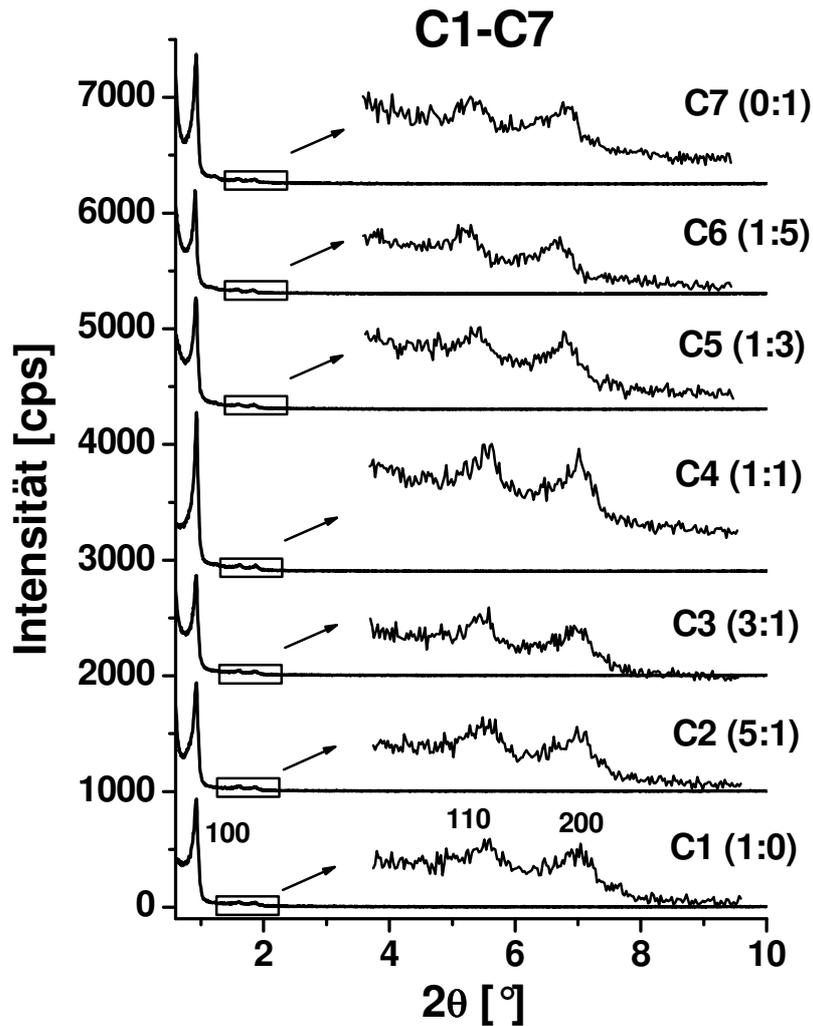
Wie der Einleitung zu entnehmen ist, können bifunktionelle PMOs mit variablen Anteilen an organischen Brücken durch Einsatz von Mischungen zweier unterschiedlicher bis-silylierter Organosilica-Präkursoren synthetisiert werden. Beschrieben wurden unter anderem bifunktionelle PMOs mit zum einen Benzol- und Ethan-Einheiten und zum anderen mit Ethan- und Ethylendiamin- bzw. Propylethylendiamin-Brücken.<sup>[102,104,105]</sup> Die bifunktionellen PMOs, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert worden sind, enthalten auf der einen Seite unterschiedliche Anteile an Thiophen- und Benzol-Brücken und auf der anderen Seite auch Mischungen von Thiophen- und Ethan-Brücken, wobei die entsprechenden Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB bzw. BTEE für die Synthesen verwendet wurden. Durch den Einsatz unterschiedlicher Tenside konnten so auch wieder die Porengrößen der erhaltenen bifunktionellen Materialien variiert werden. Die Arbeiten dieser PMO-Synthesen zu bifunktionellen PMOs werden nun im Folgenden vorgestellt.

#### 4.3.1 Bifunktionelle PMOs mit Thiophen- / Benzol-Brücken

Die Synthese von bifunktionellen PMO-Materialien mit Thiophen- und Benzol-Einheiten erfolgte durch Mischungen mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB in Gegenwart der Strukturdirektoren P123 und Brij 76 bzw. Brij 56 unter sauren Synthesebedingungen.

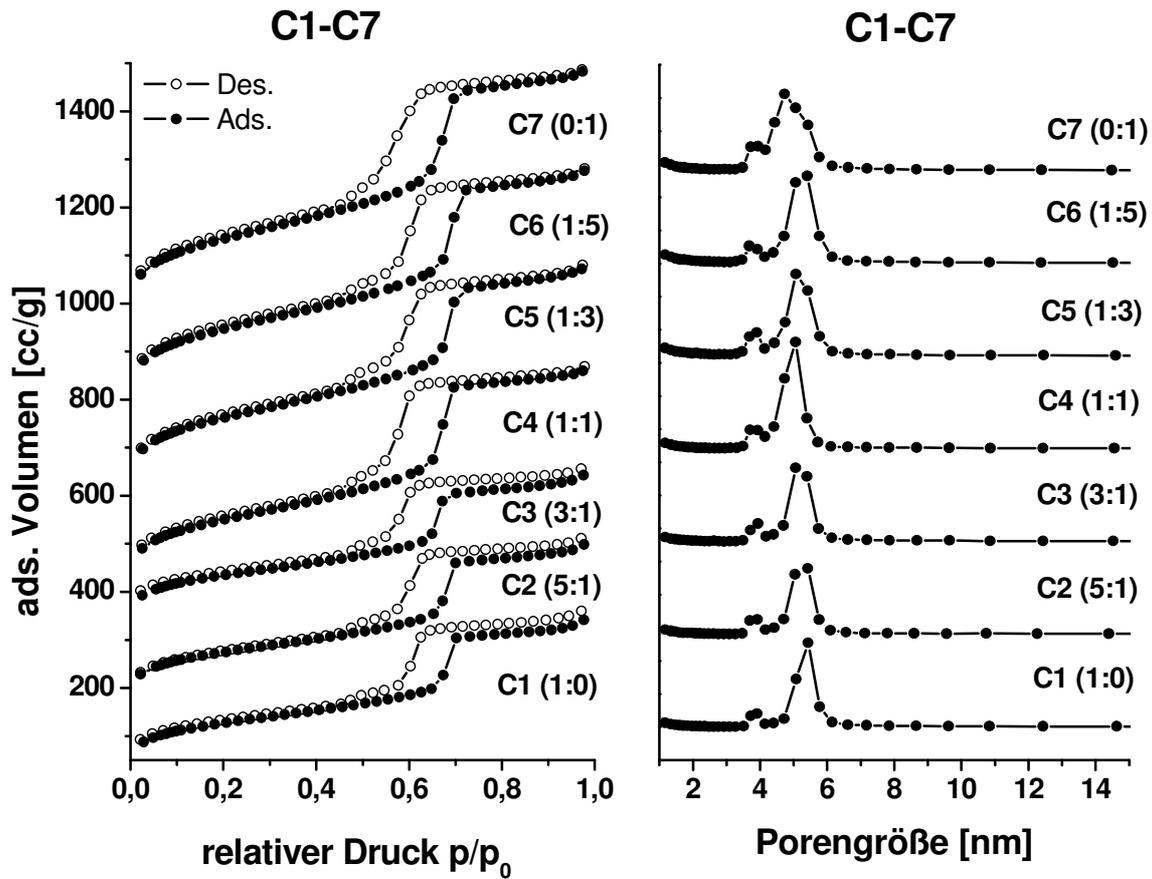
##### I.) Produkte mit P123 als SDA

In allen Röntgenpulverdiffraktogrammen der bifunktionellen PMOs C1-C7 (**Abbildung 52**) mit unterschiedlichen Anteilen an Thiophen- und Benzol-Brücken, die mit P123 als SDA erhalten worden sind, zeigen drei Reflexe, die als (100)-, (110) und (200)-Reflexe von hochgeordneten 2D-hexagonalen Mesophasen ( $p6mm$ ) indiziert werden können. Unabhängig von den molaren Verhältnissen der Organosilica-Präkursoren BTET bzw. BTEB in den ausgehenden Reaktionsmischungen erweist sich dabei der mesostrukturelle Ordnungsgrad der erhaltenen PMO-Verbindungen. Die  $d$ -Werte der (100)-Reflexe der Produkte ändern sich nur leicht und variieren zwischen 9,5 und 9,7 nm, während die Gitterkonstanten  $a$  zwischen 11,0 und 11,2 nm liegen. Kristallähnliche Porenwände liegen hier, wie zu erwarten war, nicht vor.



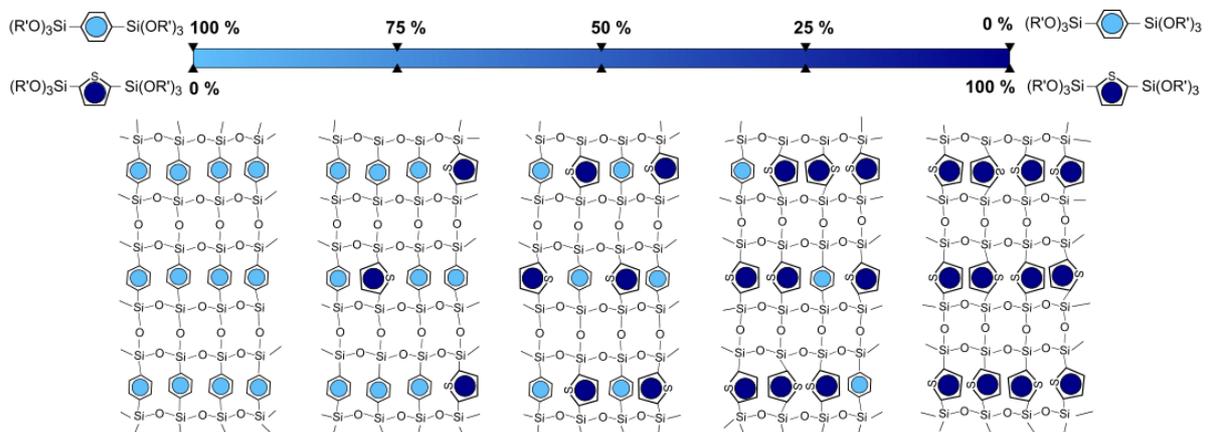
**Abbildung 52:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte C1-C7. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C1 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C2 = 5:1, C3 = 3:1, C4 = 1:1, C5 = 1:3, C6 = 1:5 und C7 = 0:1.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen der Produkte C1-C7 sind in **Abbildung 53** dargestellt. In allen Fällen liegen charakteristische Typ IV-Isothermen mit H1-Hysterese vor, wobei mit steigendem Anteil an Thiophen-Einheiten in den Porenwänden die spezifischen Oberflächen der PMOs von 800 bis 440 m<sup>2</sup>/g sinken, während die Porengrößen von 4,8 auf 5,4 nm ansteigen. Parallel dazu steigen die Wandstärken der Mesoporen in den erhaltenen Materialien von 5,7 auf 6,3 nm mit sinkendem Gehalt an Thiophen-Brücken in den Porensystemen an.



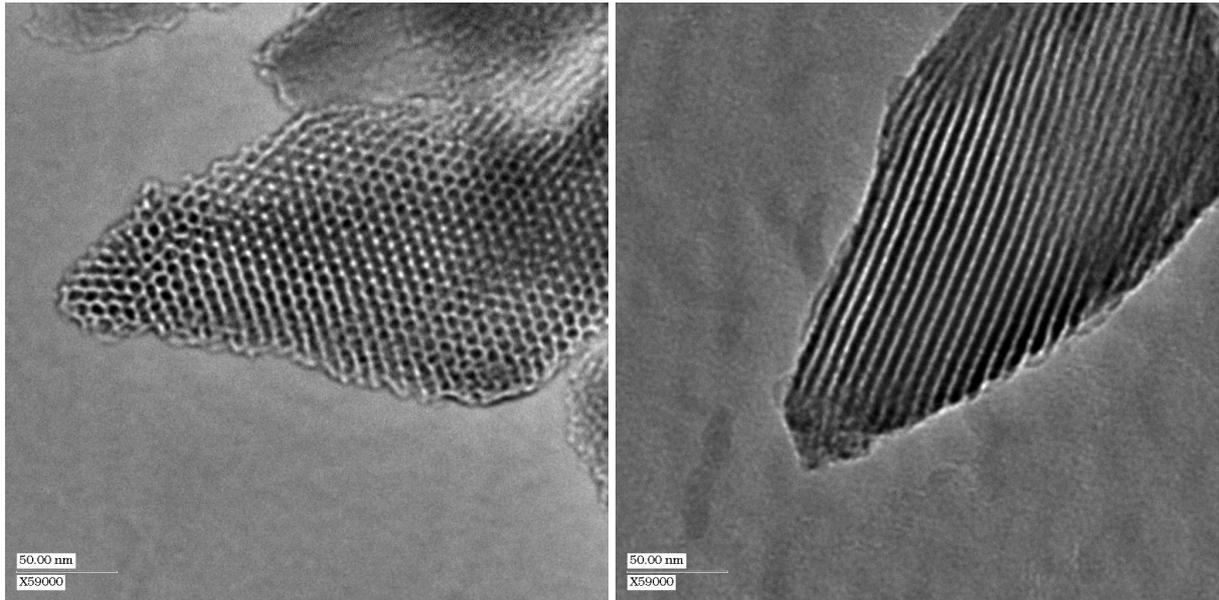
**Abbildung 53:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte C1-C7. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C1 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C2 = 5:1, C3 = 3:1, C4 = 1:1, C5 = 1:3, C6 = 1:5 und C7 = 0:1. Die Maxima der Porenradienverteilungen zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnen nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern werden durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isothermen im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[1]</sup>

In **Abbildung 54** ist zur besseren Veranschaulichung schematisch die Darstellung eines solchen bifunktionellen PMO-Materials mit unterschiedlich einstellbaren Anteilen der organischen Einheiten in den Porenwänden gezeigt.

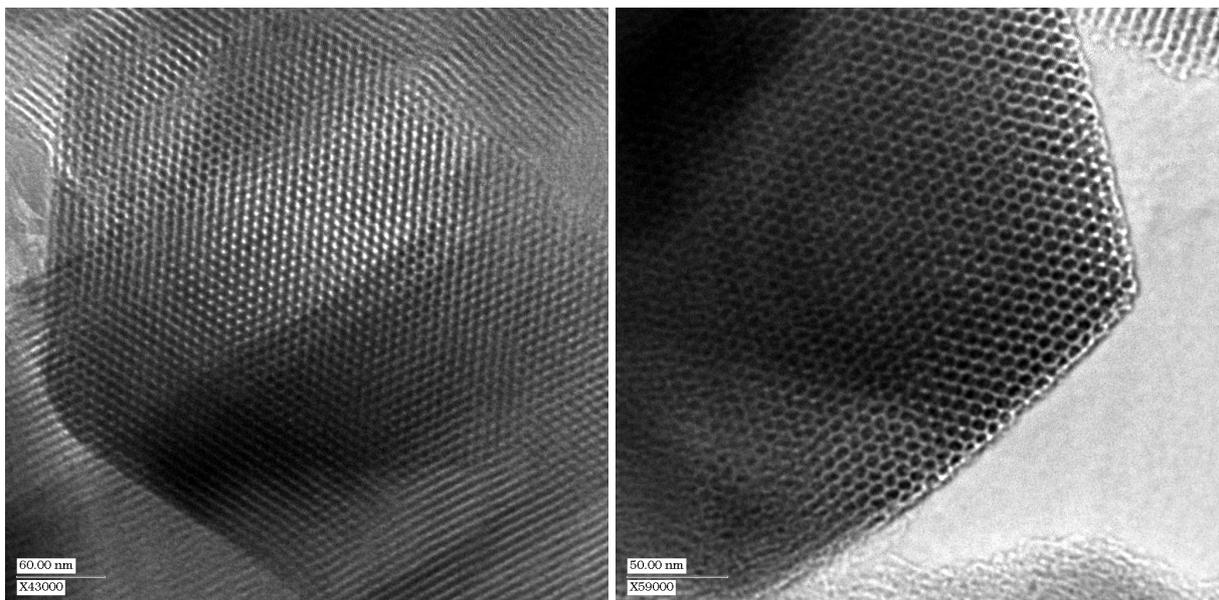


**Abbildung 54:** Schematische Darstellung eines bifunktionellen PMOs mit unterschiedlichen Anteilen an Thiophen- bzw. Benzol-Brücken.

Auch die TEM-Aufnahmen der Produkte bestätigen das Vorliegen von hochgeordneten mesostrukturierten PMO-Verbindungen. In den **Abbildungen 55 und 56** sind die TEM-Aufnahmen des Produkts mit gleichen Anteilen an Thiophen- und Benzol-Brücken ( $C4 = 1:1$ ) bzw. des Benzol-verbrückten PMOs ( $C7 = 0:1$ ) gezeigt.

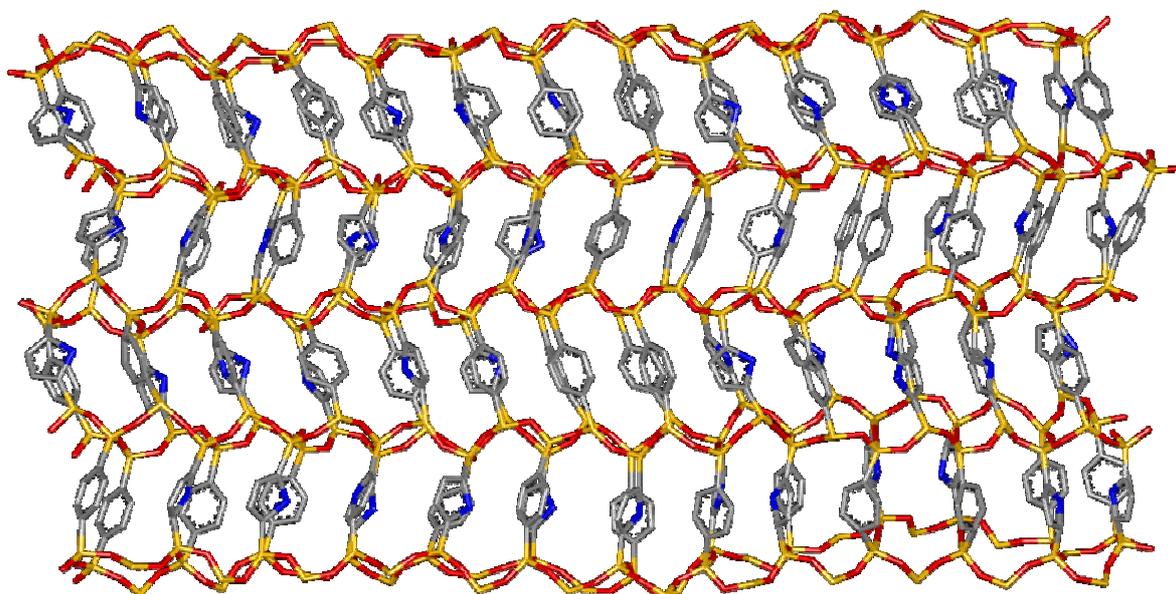


**Abbildung 55:** TEM-Aufnahmen des Produkts C4. Thiophen- / Benzol-Verhältnis 1:1.



**Abbildung 56:** TEM-Aufnahmen des Produkts C7. Thiophen- / Benzol-Verhältnis 0:1.

**Abbildung 57** zeigt eine basierend auf Kraftfeldrechnungen erstellte Computersimulation eines bifunktionellen PMOs mit Thiophen- und Benzol-Brücken.



**Abbildung 57:** Computersimulation eines bifunktionellen PMO mit Thiophen- und Benzol-Brücken.

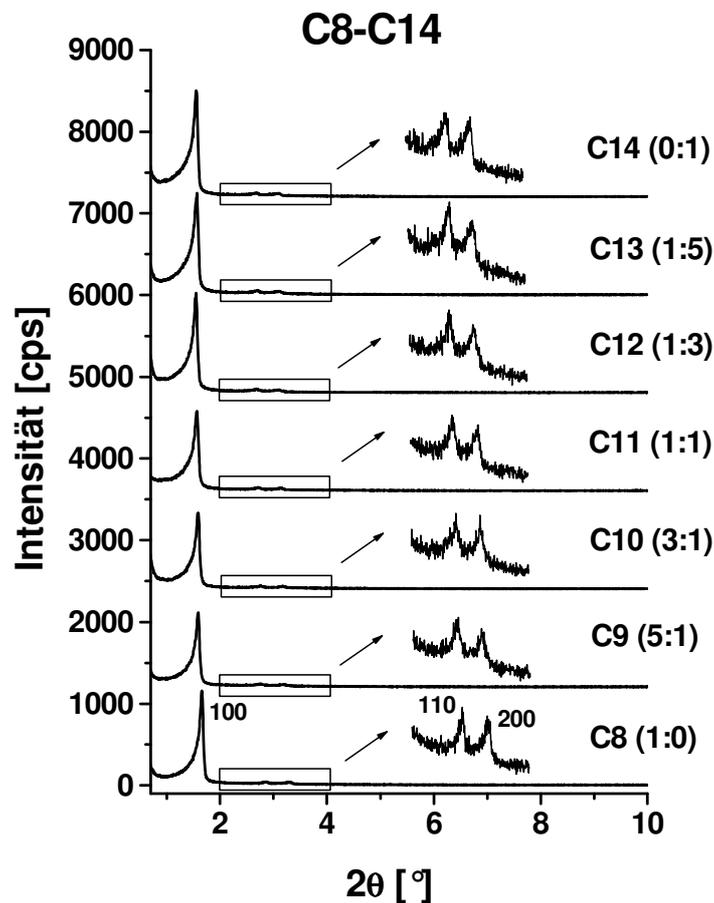
In **Tabelle 11** sind nochmals die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie- bzw. der Stickstoffphysisorptionsmessungen der bifunktionellen PMO-Produkte C1-C7 zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte C1-C7. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C1 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C2 = 5:1, C3 = 3:1, C4 = 1:1, C5 = 1:3, C6 = 1:5 und C7 = 0:1.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d_{(100)}$ [nm]	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
<b>C1</b> (1:0)	0,92	9,6	11,1	5,4	440	5,7
<b>C2</b> (5:1)	0,93	9,6	11,1	5,4	490	5,7
<b>C3</b> (3:1)	0,92	9,6	11,1	5,1	450	6,0
<b>C4</b> (1:1)	0,93	9,5	11,0	5,1	640	5,9
<b>C5</b> (1:3)	0,92	9,6	11,1	5,1	760	6,1
<b>C6</b> (1:5)	0,91	9,7	11,2	5,2	780	6,0
<b>C7</b> (0:1)	0,92	9,6	11,1	4,8	800	6,3

## II.) Produkte mit Brij 76 als SDA

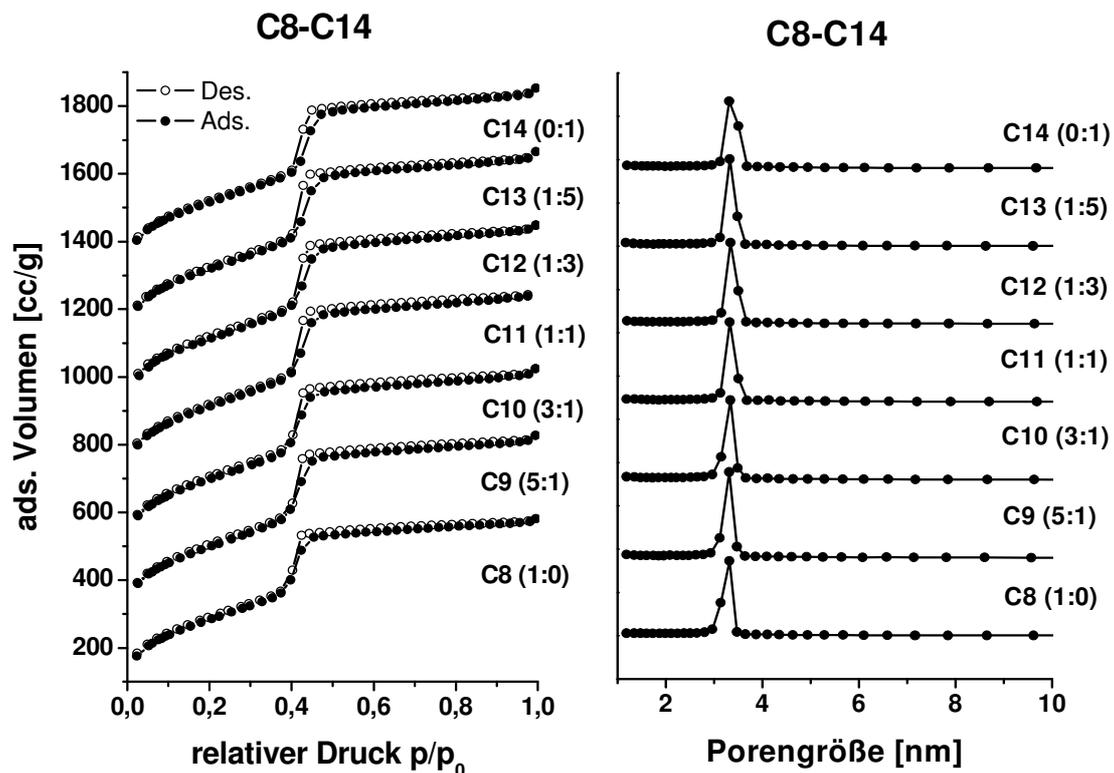
Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometriemessungen für die bifunktionellen Produkte C8-C14 mit Thiophen- und Benzol-Brücken, welche mit Brij 76 als SDA hergestellt worden sind, sind in **Abbildung 58** gezeigt. In allen Fällen treten auch in diesen Diffraktogrammen wieder die scharfen (100)-, (110)- und (200)-Reflexe auf, die das Vorliegen von periodisch hochgeordneten PMO-Verbindungen mit 2D-hexagonalen Mesoporensystemen (Raumgruppe:  $p6mm$ ) nachweisen. Mit steigendem Benzol-Anteil in den Porenwänden steigen die  $d_{(100)}$ -Werte von 5,2 auf 5,7 nm bzw. die Gitterkonstanten  $a$  von 6,2 auf 6,5 nm an. Ferner treten im höheren Winkelbereich keine weiteren Reflexe auf.



**Abbildung 58:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte C8-C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C8 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C9 = 5:1, C10 = 3:1, C11 = 1:1, C12 = 1:3, C13 = 1:5 und C14 = 0:1.

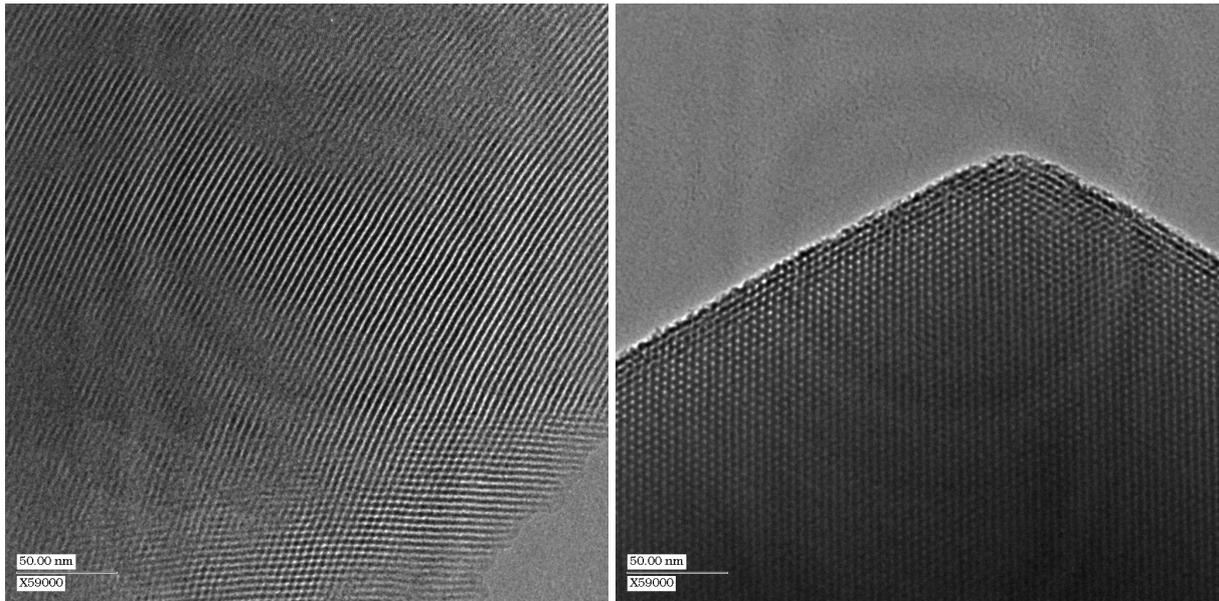
Die Stickstoffisothermen sowie die Porenradienverteilungen der Produkte C8-C14 sind in **Abbildung 59** dargestellt. In allen Fällen handelt es sich auch hier um charakteristische Typ

IV-Isothermen, bei welchen teilweise eine leichte H1-Hysterese vorliegt. Die spezifischen Oberflächen der bifunktionellen PMO-Materialien variieren dabei zwischen 1020 und 1130 m<sup>2</sup>/g und die Porengrößen betragen für alle Produkte 3,3 nm, wobei die berechneten Wandstärken mit steigendem Thiophen-Brücken-Gehalt in den Porenwänden von 3,2 auf 2,9 nm sinken.

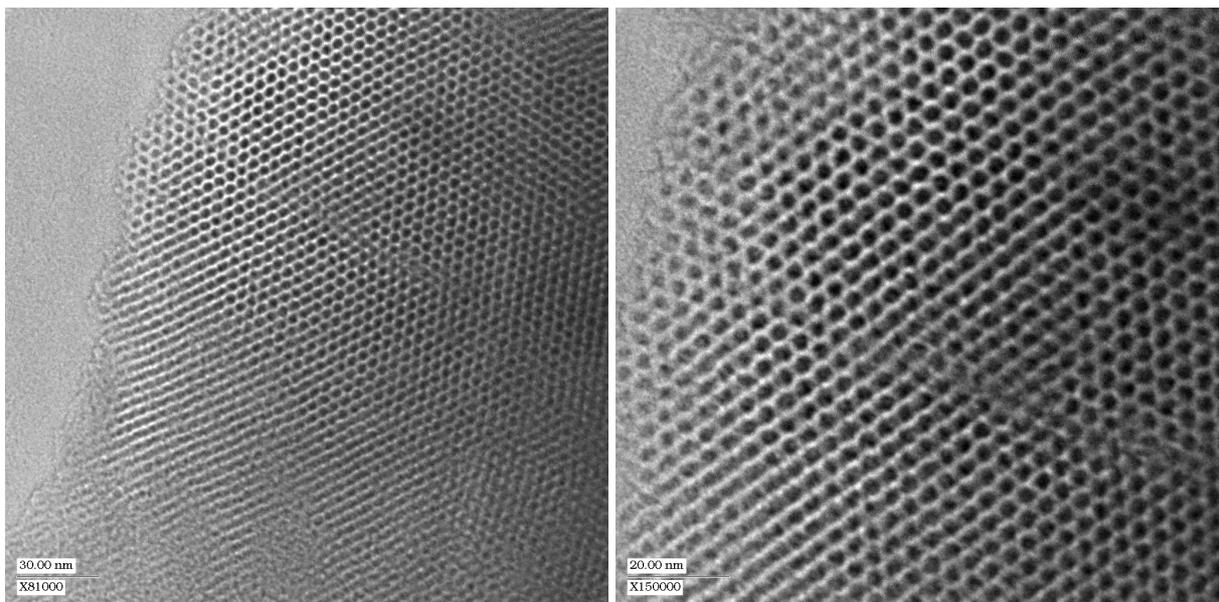


**Abbildung 59:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte C8-C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C8 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C9 = 5:1, C10 = 3:1, C11 = 1:1, C12 = 1:3, C13 = 1:5 und C14 = 0:1.

In den **Abbildungen 60 und 61** sind die TEM-Aufnahmen des Produkts mit gleichen Anteilen an Thiophen- und Benzol-Brücken (C11= 1:1) bzw. des Benzol-verbrückten PMOs (C14 = 0:1) gezeigt, anhand welcher der sehr hohe Ordnungsgrad der Poren innerhalb der Materialien gekennzeichnet wird.



**Abbildung 60:** TEM-Aufnahmen des Produkts C11. Thiophen- / Benzol-Verhältnis 1:1.



**Abbildung 61:** TEM-Aufnahmen des Produkts C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnis 0:1.

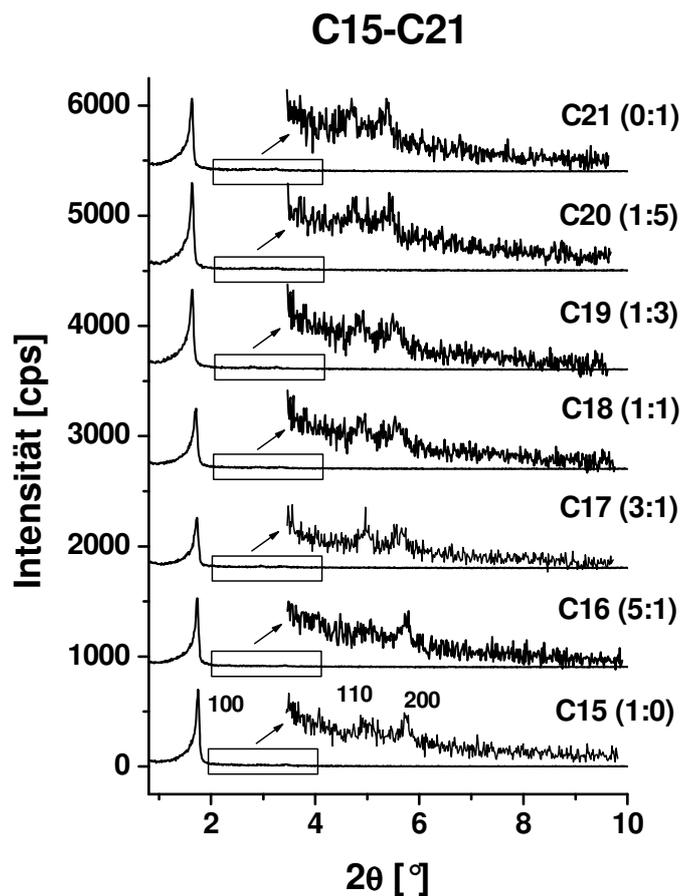
Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie- bzw. der Stickstoffphysisorptionsmessungen der bifunktionellen PMO-Materialien C8-C14 sind in **Tabelle 12** zusammengefasst.

**Tabelle 12:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte C8-C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C8 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C9 = 5:1, C10 = 3:1, C11 = 1:1, C12 = 1:3, C13 = 1:5 und C14 = 0:1.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d_{(100)}$ [nm]	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
<b>C8</b> (1:0)	1,66	5,2	6,2	3,3	1020	2,9
<b>C9</b> (5:1)	1,58	5,6	6,4	3,3	1070	3,1
<b>C10</b> (3:1)	1,59	5,6	6,4	3,3	1070	3,1
<b>C11</b> (1:1)	1,56	5,7	6,5	3,3	1120	3,2
<b>C12</b> (1:3)	1,54	5,7	6,5	3,3	1110	3,2
<b>C13</b> (1:5)	1,56	5,7	6,5	3,3	1130	3,2
<b>C14</b> (0:1)	1,55	5,7	6,5	3,3	1100	3,2

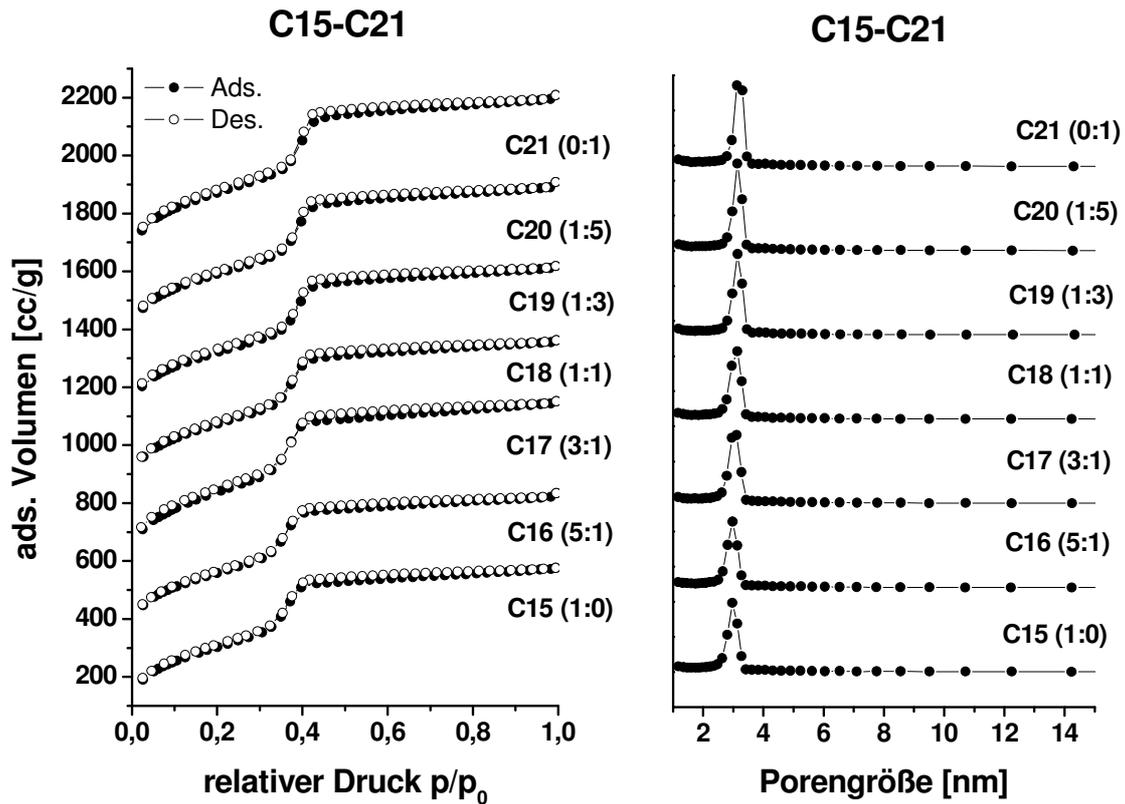
### III.) Produkte mit Brij 56 als SDA

**Abbildung 62** zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der bifunktionellen PMO-Produkte C15-C21 mit Thiophen- und Benzol-Brücken, welche mit Brij 56 als SDA erhalten wurden. Aus den Diffraktogrammen geht auch hier hervor, dass es sich in allen Fällen um hochgeordnete 2D-hexagonal mesostrukturierte Verbindungen (Raumgruppe:  $p6mm$ ) handelt. Da die (110)- bzw. (200)-Reflexe weniger scharf und intensiv im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Proben sind, muss der Ordnungsgrad der Materialien als etwas geringer eingestuft werden, was auch schon bei der zuvor beschriebenen Synthese des reinen Thiophen-verbrückten PMO der Fall war. Die  $d_{(100)}$ -Werte der Produkte steigen von 5,08 auf 5,42 nm und die Gitterkonstanten  $a$  von 5,87 auf 6,26 nm mit steigendem Anteil an Benzol-Brücken in den Porenwänden. Kristallähnliche Bereiche innerhalb der Porenwände konnten auch hier nicht beobachtet werden.



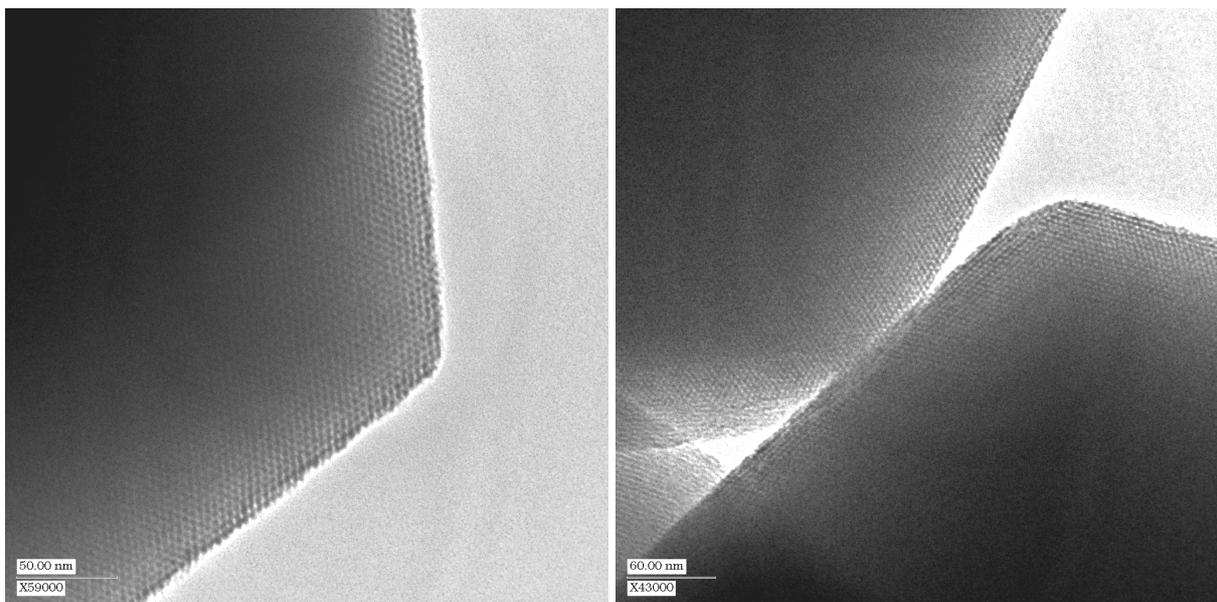
**Abbildung 62:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte C15-C21. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C15 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C16 = 5:1, C17 = 3:1, C18 = 1:1, C19 = 1:3, C20 = 1:5 und C21 = 0:1.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen sind in **Abbildung 63** gezeigt. Die spezifischen Oberflächen der bifunktionellen PMO-Materialien C15-C21 liegen dabei zwischen 1102 und 1308 m<sup>2</sup>/g und die Porendurchmesser zwischen 3,0 und 3,1 nm. Alle Stickstoffisothermen entsprechen auch hier dem Verlauf vom Typ IV ohne Hysterese. Ferner nehmen die Wandstärken der Proben mit steigendem Benzol-Gehalt in den Porenwänden leicht von 2,87 auf 3,16 nm zu. Im Vergleich zu den bifunktionellen PMOs, die mit dem Strukturdirektor Brij 76 synthetisiert worden sind, erweisen sich die Porengrößen der PMOs C15-C21 als etwas kleiner, was sich wieder durch die etwas kürzere Alkylkette des Tensids Brij 56 erklären lässt.



**Abbildung 63:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte C15-C21. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C15 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C16 = 5:1, C17 = 3:1, C18 = 1:1, C19 = 1:3, C20 = 1:5 und C21 = 0:1.

**Abbildung 64** zeigt die TEM-Aufnahmen des bifunktionellen PMO-Materials C18 (1:1) mit gleichen Anteilen an Thiophen- und Benzol-Brücken, durch welche der hohe Grad an mesostruktureller Ordnung ersichtlich wird.



**Abbildung 64:** TEM-Aufnahmen des Produkts C18. Thiophen- / Benzol-Verhältnis 1:1.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der bifunktionellen PMOs C15-C21 sind nochmals in **Tabelle 13** angegeben.

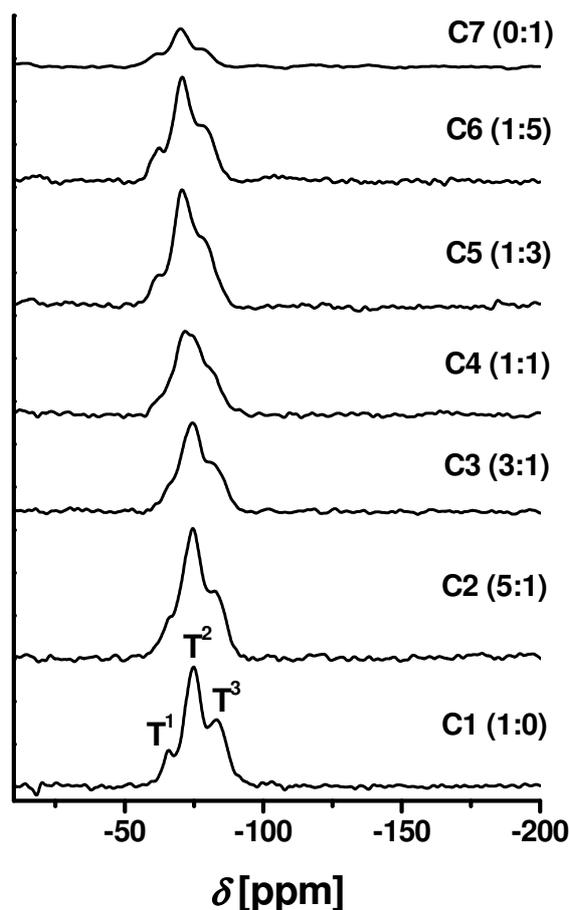
**Tabelle 13:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte C15-C21. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C15 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C16 = 5:1, C17 = 3:1, C18 = 1:1, C19 = 1:3, C20 = 1:5 und C21 = 0:1.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d_{(100)}$ [nm]	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
<b>C15</b> (1:0)	1,73	5,08	5,87	3,0	1102	2,87
<b>C16</b> (5:1)	1,72	5,12	5,91	3,0	1117	2,91
<b>C17</b> (3:1)	1,71	5,14	5,94	3,0	1232	2,94
<b>C18</b> (1:1)	1,70	5,20	6,00	3,1	1158	2,90
<b>C19</b> (1:3)	1,62	5,42	6,26	3,1	1145	3,16
<b>C20</b> (1:5)	1,63	5,42	6,26	3,1	1209	3,16
<b>C21</b> (0:1)	1,63	5,42	6,26	3,1	1308	3,16

#### IV.) Bestimmung des Gehalts der organischen Brücken

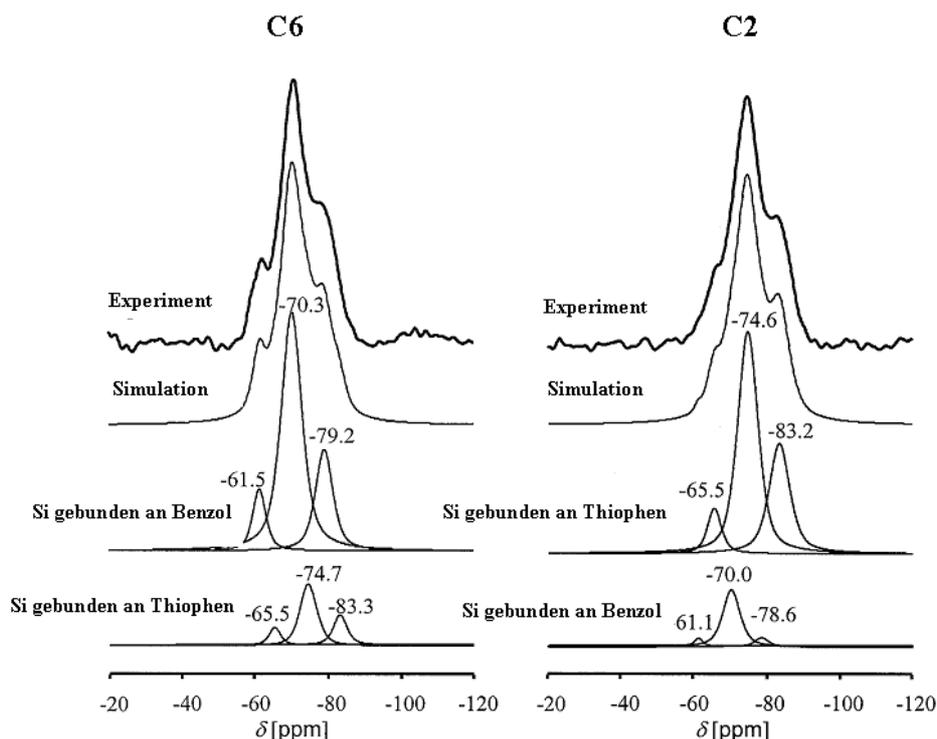
Die Bestimmung des Gehalts der Thiophen- bzw. Benzol-Einheiten in den bifunktionellen PMO-Materialien wurde zum einen mit Hilfe der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektroskopie und zum anderen mit ramanspektroskopischen Methoden durchgeführt.

Die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren der bifunktionellen PMOs C1-C7 sind in **Abbildung 65** dargestellt. Das Spektrum des Thiophen-verbrückten PMO (C1) zeigt drei T<sup>n</sup>-Signale (n = 1,2,3), welche den folgenden kovalent an Kohlenstoff gebundenen Si-Atomen zugeordnet werden können: T<sup>1</sup> [C-Si(OSi)(OH)<sub>2</sub>];  $\delta = -65,6$ , T<sup>2</sup> [C-Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)];  $\delta = -74,6$  und T<sup>3</sup> [C-Si(OSi)<sub>3</sub>];  $\delta = -83,6$ . Die entsprechenden chemischen Verschiebungen des Benzol-verbrückten Materials (C7) liegen im Spektrum bei  $\delta = -61,1$  (T<sup>1</sup>),  $\delta = -70,2$  (T<sup>2</sup>) und  $\delta = -78,7$  (T<sup>3</sup>). Dagegen liegen in den fünf Spektren der bifunktionellen PMOs C2-C6 jeweils Überlagerungen von sechs T<sup>n</sup>-Signalen der Siliciumatome vor, welche kovalent an die Benzol- bzw. die Thiophen-Einheiten gebunden sind. Da in allen Spektren keine Q<sup>n</sup>-Signale [Si(OSi)<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub>, n = 2-4] zwischen  $\delta = -98$  und  $-111$  auftreten, kann daraus geschlossen werden, dass keine Si-C-Bindungsbrüche während den Synthesen bzw. den anschließenden Extraktionen stattgefunden haben.



**Abbildung 65:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte C1-C7. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C1 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C2 = 5:1, C3 = 3:1, C4 = 1:1, C5 = 1:3, C6 = 1:5 und C7 = 0:1.

Um die unterschiedlichen Anteile der aromatischen Brücken in den bifunktionellen PMOs C2-C6 zu bestimmen, wurden die einzelnen  $T^n$ -Signale in jedem Spektrum simuliert und separiert und anschließend die relativen Intensitäten der jeweiligen Signale verglichen. In **Abbildung 66** sind als Beispiel die simulierten und separierten  $T^n$ -Signale für die bifunktionellen PMOs C2 und C6 gezeigt. Die Bestimmung des Gehalts der organischen Einheiten in den Porenwänden der Materialien konnte nun durch das jeweilige Verhältnis der Summen der prozentualen integrierten Peakflächen der zugehörigen  $T^n$ -Signale vorgenommen werden. Die Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen, welche in **Tabelle 14** aufgelistet sind, stehen dabei in gutem Einklang mit den in den ausgehenden Synthesen eingesetzten molaren Verhältnissen der beiden Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB.



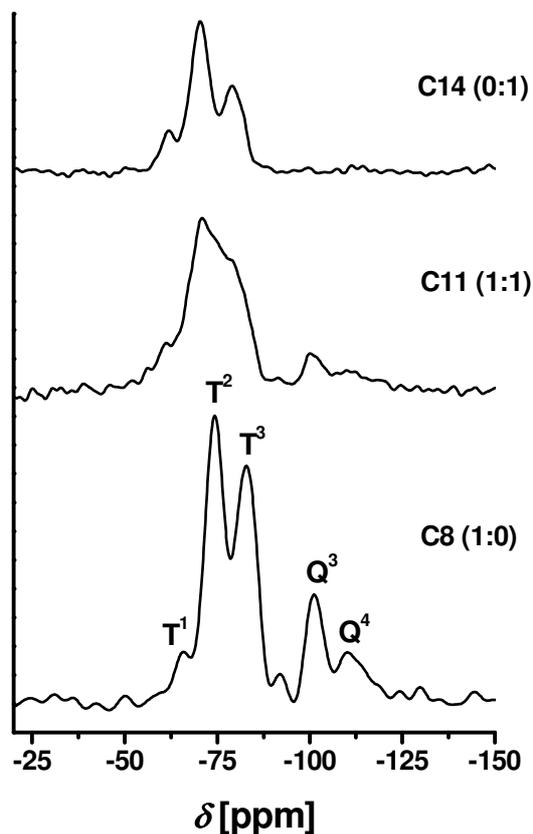
**Abbildung 66:** Simulation der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren und Separation der jeweiligen  $T^n$ -Signale für die Produkte C6 (links, Thiophen- / Benzolverhältnis 1:5) und C2 (rechts, Thiophen- / Benzol-Verhältnis 5:1).

**Tabelle 14:** Zusammenstellung der prozentuellen Anteile der Signale in den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte C1-C7. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C1 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C2 = 5:1, C3 = 3:1, C4 = 1:1, C5 = 1:3, C6 = 1:5 und C7 = 0:1.

Produkt	$T^n$ (Thiophen)			$T^n$ (Benzol)			Verhältnis $\Sigma T^n_{\text{Thiophen}} / \Sigma T^n_{\text{Benzol}}$
	[%]			[%]			
	$T^1$	$T^2$	$T^3$	$T^1$	$T^2$	$T^3$	
<b>C1 (1 :0)</b>	7	61	32	-	-	-	
<b>C2 (5 :1)</b>	7	50	26	1	12	4	5.2 : 1
<b>C3 (3:1)</b>	4	44	26	1	18	7	2.8 : 1
<b>C4 (1:1)</b>	3	32	16	5	32	12	1 : 1
<b>C5 (1:3)</b>	4	18	7	7	48	16	1 : 2.4
<b>C6 (1:5)</b>	2	11	5	9	54	19	1 : 4.6
<b>C7 (0:1)</b>	-	-	-	13	67	20	

Die Bestimmung der Anteile der Thiophen- und Benzol-Brücken in den bifunktionellen PMOs, welche mit Brij 76 als SDA hergestellt worden sind, kann prinzipiell analog durchgeführt werden und soll deshalb nur am Beispiel des PMOs im Verhältnis 1:1 (Probe C11) vorgestellt werden. Die Gehaltsbestimmung für die Proben C15-C21 wurde nicht durchgeführt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Anteile an Thiophen- und

Benzol-Brücken auch den in den Synthesen eingesetzten Verhältnissen der Organosilica-Präkursoren entsprechen. In **Abbildung 67** sind die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Thiophen-verbrückten (C8) bzw. des Benzol-verbrückten (C14) PMO sowie des bifunktionellen PMO-Produkts im Verhältnis 1:1 (C11) dargestellt.



**Abbildung 67:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte C8, C11 und C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C8 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C11 = 1:1 und C14 = 0:1.

Im Spektrum des Thiophen-verbrückten PMO (C8) treten neben den drei  $T^n$ -Signalen bei  $\delta = -65,1$  ( $T^1$ ),  $\delta = -74,2$  ( $T^2$ ) und  $\delta = -82,9$  ( $T^3$ ) noch zwei weitere  $Q^n$ -Signale bei  $\delta = -101,1$  ( $Q^3$ ) und  $\delta = -111,0$  ( $Q^4$ ) auf, die den folgenden von vier Sauerstoffatomen umgebenden Siliciumatomen zugeordnet werden können:  $Q^3 = [\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})]$  und  $Q^4 = [\text{Si}(\text{OSi})_4]$ . Die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen der Proben C8, C11 und C14 sind in **Tabelle 15** zusammengestellt.

Die Summe der integrierten Peaksflächen der  $Q^n$ -Signale zeigt, dass etwa 22 % der Si-C-Bindungen während der Synthese des Produkts C8 gespalten worden sind. Als Grund dafür kann der deutlich niedrigere pH-Wert im Vergleich zu den Synthesen mit P123 als SDA angenommen werden. Im Gegensatz zu der Verbindung C8 treten im Spektrum des Benzol-verbrückten Produkts C14 nur drei  $T^n$ -Signale [ $\delta = -61,6$  ( $T^1$ ),  $\delta = -70,3$  ( $T^2$ ) und  $\delta = -79,4$

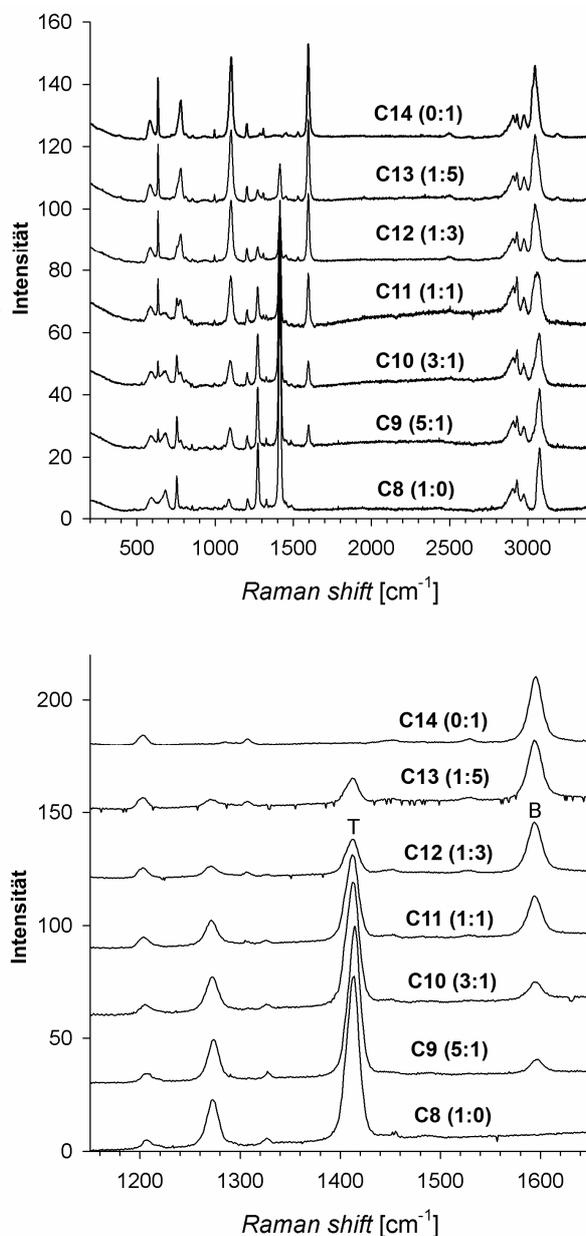
(T<sup>3</sup>)] aber keine Q<sup>n</sup>-Signale auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass nach der Synthese noch alle Si-C-Bindungen in den Porenwänden des PMO-Materials intakt sind. Im Falle des bifunktionellen PMO mit gleichen Anteilen an Thiophen- und Benzoleinheiten (C11) steht das berechnete Verhältnis der integrierten Peakflächen aller T<sup>n</sup>- und Q<sup>n</sup>-Signale im Spektrum in gutem Einklang zum molaren Verhältnis der Organosilica-Präkursoren in der ursprünglich eingesetzten Reaktionsmischung. Des Weiteren kann, da die Summe der Peakflächen der zum Thiophen zugehörigen T<sup>n</sup>- Signale bzw. Q<sup>n</sup>-Signale gleich der Summe der zum Benzol zugehörigen T<sup>n</sup>-Signale ist, daraus geschlossen werden, dass das Auftreten des Q<sup>3</sup>- bzw. Q<sup>4</sup>-Signals mit einem Anteil von etwa 11 % nur durch Si-C-Bindungsbrüche in dem Präcursor BTET und nicht im BTEB zustande kommt. Dies zeigt, dass die Si-C-Bindungen von BETB offenbar selbst bei diesem niedrigen pH-Wert weniger hydrolyseempfindlich sind im Vergleich zu denen des Präcursors BTET. Die teilweise auftretende Hydrolyse der Si-C-Bindungen im Falle von BTET kann im Vergleich zur Benzol-Brücke einer höheren Reaktivität des Thiophenrings in der elektrophilen Substitutionsreaktion zugeschrieben werden.

**Tabelle 15:** Zusammenstellung der prozentuellen Anteile der Signale in den <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren der Produkte C8, C11 und C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C8 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C11 = 1:1 und C14 = 0:1.

Produkt	T <sup>n</sup> (Thiophen)			Q <sup>n</sup> (Thiophen)		T <sup>n</sup> (Benzol)			Verhältnis $\Sigma T^n, Q^n_{\text{Thiophen}} / \Sigma T^n_{\text{Benzol}}$
	[%]			[%]		[%]			
	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	
<b>C8</b> (1:0)	3	41	34	14	8	-	-	-	
<b>C11</b> (1:1)	2	26	11	6	5	5	30	15	1 : 1
<b>C14</b> (0 :1)	-	-	-	-	-	8	61	31	

Wie soeben gezeigt, ist die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektroskopie zum einen dafür geeignet, den Gehalt der organischen Brücken in den bifunktionellen PMOs zu bestimmen und zum anderen lassen sich mit ihrer Hilfe Aussagen über eventuell während der Reaktion auftretende Spaltungen der Si-C-Bindungen der Organosilica-Präkursoren machen. Im Folgenden soll veranschaulicht werden, dass die Gehaltsbestimmungen darüber hinaus auch mit Hilfe der Raman-Spektroskopie vorgenommen werden können. Für die Bestimmung der verschiedenen Anteile an Thiophen- bzw. Benzol-Brücken in den Porenwänden der bifunktionellen PMO-

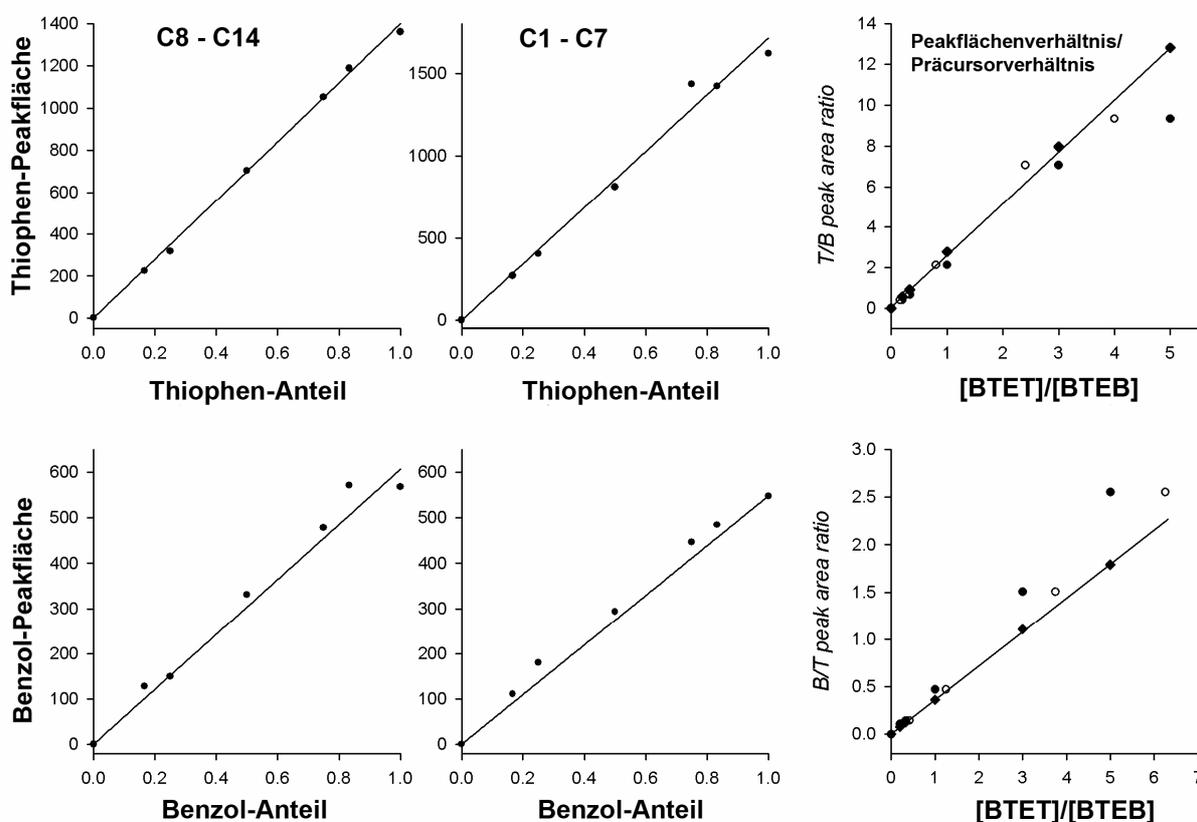
Materialien wurden von den Proben C1-C7 bzw. C8-C14 Raman-Spektren aufgenommen. In **Abbildung 68** sind die Raman-Spektren der Verbindungen C8-C14 gezeigt.



**Abbildung 68:** Raman-Spektren der Produkte C8-C14. Thiophen- / Benzol-Verhältnisse: C8 = 1:0 (Thiophen zu Benzol), C9 = 5:1, C10 = 3:1, C11 = 1:1, C12 = 1:3, C13 = 1:5 und C14 = 0:1.

Im unteren Teil der **Abbildung 68** sind für die Gehaltsbestimmungen in dem ausgewählten Spektralbereich zwei für die beiden aromatischen Gruppen charakteristische Peaks ausgesucht worden. Der dem Thiophen zugehörige Peak liegt bei  $1415\text{ cm}^{-1}$ , und der dem Benzol zuzuordnende tritt bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  auf. Die beiden charakteristischen Peaks sind in der **Abbildung 68** mit T bzw. B gekennzeichnet. Es ist zu beobachten, dass mit steigendem Anteil des Präcursors BTEB in der ausgehenden Reaktionsmischung die Intensität des Peaks

bei  $1414\text{ cm}^{-1}$  abfällt, während der Peak bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  an Intensität zunimmt. Für beide Mischungsreihen der PMO-Proben C1-C7 und C8-C14 wurden diese beiden Peaks mit Voigt-Kurven angepasst und so die jeweiligen Peakflächen bestimmt. Die Abhängigkeit der Peakflächen konnte nun gegen die molaren Anteile der beiden Organosilica-Präkursoren BTET bzw. BTEB in den ausgehenden Reaktionsmischungen aufgetragen werden. Dies ist in **Abbildung 69 a) und b)** dargestellt, wobei sich dabei ein linearer Zusammenhang zwischen den jeweiligen Anteilen der beiden Präkursoren in der Reaktionsmischung und den zugehörigen Flächen der Ramanpeaks zeigt.



**Abbildung 69: a) und b):** Abhängigkeit der Peakflächen der charakteristischen Raman-Peaks der Thiophen- bzw. Benzol-Brücken ( $1414\text{cm}^{-1}$  (T) bzw.  $1595\text{ cm}^{-1}$  (B)) von den Anteilen der Organosilica-Präkursoren BTET bzw. BTEB in der ausgehenden Reaktionsmischung. **c):** Auftragung der Verhältnisse der Peakflächen der Raman-Peaks der Thiophen- und Benzol-Brücken ( $1414\text{cm}^{-1}$  (T) bzw.  $1595\text{ cm}^{-1}$  (B)) gegen das Verhältnis von BTET und BTEB in der ausgehenden Reaktionsmischung sowie die korrigierte Auftragung unter Einbeziehung der Si-C-Bindungsbrüche auf Grundlage der Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen.

Daraus kann folglich geschlossen werden, dass sich auch der Gehalt der Thiophen- bzw. Benzol-Brücken in den bifunktionellen PMOs linear zu dem Anteil der entsprechenden Präkursoren in der ausgehenden Reaktionsmischung verhält. Dies kann geschlussfolgert werden, da sich auch die Intensitäten der Ramanpeaks linear zu den vorhandenen Streuzentren

in den Proben verhalten und so die Gehaltsbestimmung der organischen Brücken in den Porenwänden der PMOs ermöglicht wird.

Wie schon durch die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt, lässt sich des Weiteren auch aus den Raman-Spektren schließen, dass ein deutlicher Anteil an Si-C-Bindungen der Thiophen-Brücken während der Synthese gespalten worden ist. Im oberen Teil der **Abbildung 69 c)** wird dies gezeigt, da das Intensitätsverhältnis zwischen dem dem Thiophen und dem dem Benzol zugehörigen Peak kleiner im Falle der mit Brij 76 synthetisierten Proben (gefüllte Kreise in **Abbildung 69 c)** im Vergleich zu den mit P123 hergestellten Materialien (gefüllte Rauten in **Abbildung 69 c)** ist. Im unteren Teil von **Abbildung 69 c)** ist gezeigt, dass umgekehrt das Intensitätsverhältnis zwischen dem dem Benzol und dem dem Thiophen zugehörigen Peak größer im Falle der mit Brij 76 synthetisierten PMOs (gefüllte Kreise in **Abbildung 69 c)** im Vergleich zu denen mit P123 hergestellten Proben ist (gefüllte Rauten in **Abbildung 69 c)** ist. Zieht man nun in Betracht, dass, wie schon erwähnt, gut 20 % der Thiophen-Einheiten während der Synthese gespalten worden und die Benzol-Einheiten noch völlig intakt sind, kann man die Datenpunkte für die mit Brij 76 synthetisierten PMO-Produkte korrigieren. Diese Korrektur wurde durchgeführt, indem das Verhältnis [BTET] / [BTEB] im oberen Teil von **Abbildung 69 c)** um den Faktor 0,8 reduziert worden bzw. das Verhältnis [BTEB] / [BTET] um den Faktor 1,25 ( $0,8^{-1}$ ) im unteren Teil der **Abbildung 69 c)** erhöht worden ist. Durch diese Korrektur resultieren nun die ungefüllten Kreise in beiden Teilen von **Abbildung 69 c)**, welche nun gut mit den Datenpunkten für die mit P123 hergestellten Proben (gefüllte Rauten) übereinstimmen.

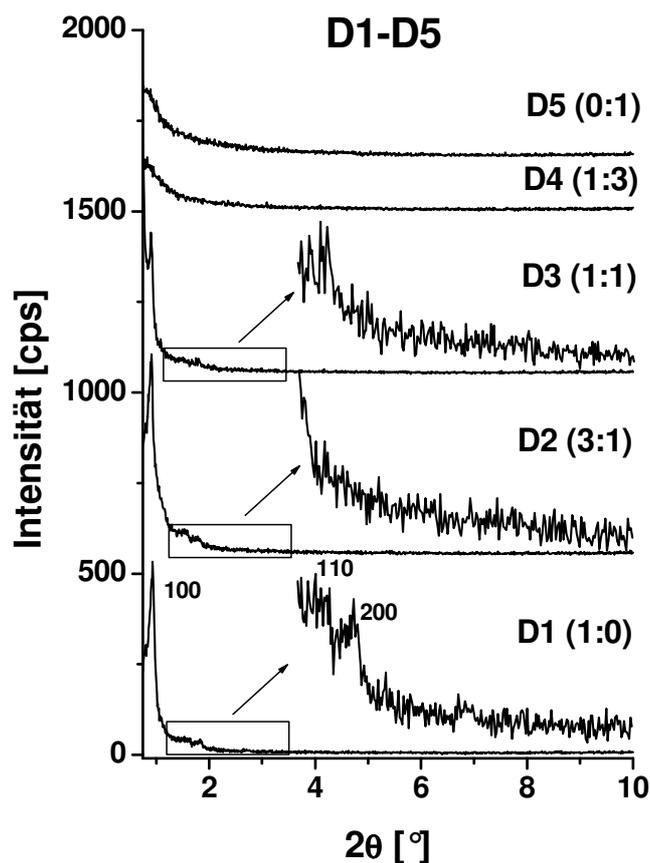
Dies zeigt demnach, dass die Raman-Spektroskopie nach einer einmaligen Kalibrierung der Ramanintensitäten der dem Thiophen bzw. dem Benzol zugehörigen Peaks mit Hilfe von Kalibriersubstanzen, welche mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt worden sind, eine schnelle und nicht invasive Methode ist, um die verschiedenen Anteile der organischen Brücken auch in jeder anderen PMO-Probe dieser Art zu bestimmen. Die Bestimmung des Gehalts der organischen Brücken kann für die mit Brij 56 synthetisierten Proben prinzipiell auch mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR- bzw. der Raman-Spektroskopie durchgeführt werden, worauf aber im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde. Es lässt sich also an dieser Stelle festhalten, dass es durch den Einsatz geeigneter Tenside möglich ist, eine lückenlose Mischungsreihe von bifunktionellen PMO-Materialien mit Thiophen- und Benzol-Brücken, welche unterschiedliche Mesoporengrößen aufweisen, zu synthetisieren. In einer weiterführenden Arbeit konnten Cho *et al.* zeigen, dass es sogar möglich ist, multifunktionelle PMOs mit Benzol-, Thiophen- und Ethan-Einheiten darzustellen.<sup>[118]</sup>

### 4.3.2 Bifunktionelle PMOs mit Thiophen- / Ethan-Brücken

Die neben den bereits zuvor vorgestellten Synthesen von PMO-Materialien mit Thiophen- und Benzol-Einheiten wurde ferner versucht, auch bifunktionelle PMOs mit unterschiedlichen Anteilen an Thiophen- und Ethan-Brücken darzustellen. Dazu wurden Mischungen der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEE in verschiedenen molaren Verhältnissen in Gegenwart der Strukturdirektoren P123 und Brij 76 im sauren Milieu für die Synthesen eingesetzt.

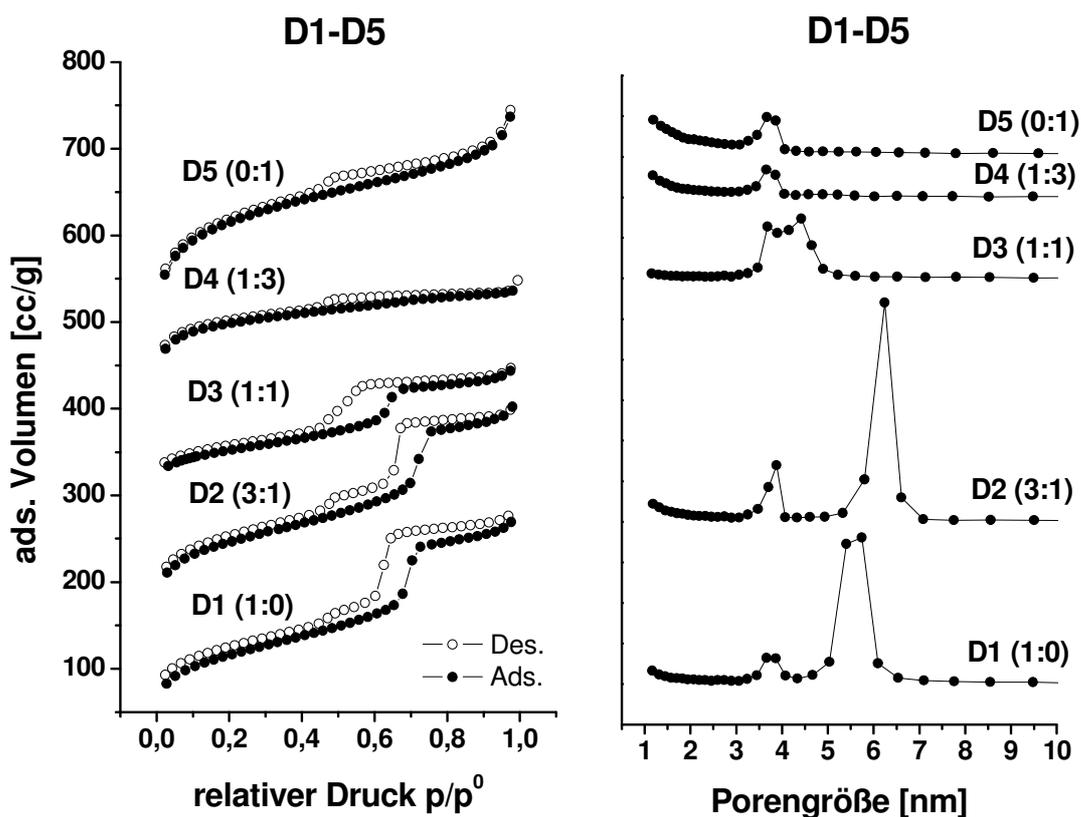
#### I.) Produkte mit P123 als SDA

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der mit P123 hergestellten bifunktionellen PMO-Produkte D1-D5 mit Thiophen- und Ethan-Einheiten sind in **Abbildung 70** gezeigt. Das Produkt D1 ist das reine Thiophen-verbrückte PMO, welches im Diffraktogramm die bekannten drei Reflexe einer 2D-hexagonalen Mesophase zeigt. In den Diffraktogrammen der PMO-Verbindungen D2 und D3, welche einem Thiophen- zu Ethan-Verhältnis von 3:1 bzw. 1:1 entsprechen, sind nur noch jeweils die (100)-Reflexe mit geringerer Intensität im Vergleich zu der Probe D1 zu erkennen, während die beiden kleineren Reflexe [(110)- bzw. (200)-Reflex] fast nicht mehr zu beobachten sind. Die Diffraktogramme des Produkts D4 (Thiophen-Ethan-Verhältnis 1:3) und D5 (reines Ethan-verbrücktes PMO) kennzeichnen das Vorliegen von komplett unstrukturierten Verbindungen, da überhaupt keine Reflexe mehr auftreten. Es ist also festzustellen, dass mit steigendem Anteil an BTEE in der ausgehenden Reaktionsmischung der Grad periodischer Ordnung der Poren in den Endprodukten stark abnimmt und ab einem Anteil von BTET zu BTEE von 1:3 nur noch ungeordnete Produkte vorliegen. Die Ursache dafür könnte in den sich bei dem gegebenen pH-Wert von ca. 1,2 zu stark unterscheidenden Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Präkursoren liegen, so dass anzunehmen ist, dass BTET bzw. BTEE in höherem Maße nicht miteinander sondern nur zeitversetzt untereinander kondensieren und so die notwendige Ausbildung der flüssigkristallinen Phase gestört wird. Mit dem Präcursor BTEE kann man offenbar unter den gegebenen Synthesebedingungen, die auf die erfolgreiche Synthese zu Thiophen-verbrückten PMOs abgestimmt ist, keine mesostrukturierten PMO-Produkte erhalten.



**Abbildung 70:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte D1-D5. Thiophen- / Ethan-Verhältnisse: D1 = 1:0 (Thiophen zu Ethan), D2 = 3:1, D3 = 1:1, D4 = 1:3 und D5 = 0:1.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen sind in **Abbildung 71** gezeigt. Sowohl die Stickstoffisothermen mit einem Übergang vom Typ IV zum Typ I als auch die Porengrößenverteilungen der Produkte D1 bis D5 zeigen, dass sich mit steigendem BTEE-Anteil in der ausgehenden Reaktionsmischung ein Übergang von meso- zu mikroporösen Materialien vollzieht. Die Produkte D1 bis D3 weisen Porengrößen von 5,7 nm für D1, 6,2 nm für D2 und 4,4 nm für D3 auf, und sind deshalb auch, wie schon zuvor erläutert, im Hinblick auf die Ordnung der Poren als bifunktionelle PMOs anzusehen. Die Produkte D4 und D5 stellen in dieser Hinsicht keine PMO-Produkte dar, da sie zum einen völlig ungeordnet und zum anderen mikroporös sind. Der Übergang zwischen meso- zu mikroporösen Materialien vollzieht sich demnach zwischen einem molaren Verhältnis von BTET / BTEE von 1:1 und 1:3 in der Reaktionsmischung. Es lässt sich also festzuhalten, dass die Darstellung von bifunktionellen PMOs mit Thiophen- und Ethan-Brücken in einer auf den Precursor BTET abgestimmten Synthese bis zu einem Anteil von 50 % BTEE in der Reaktionsmischung möglich ist, was allerdings mit einer Verminderung des Ordnungsgrades der erhaltenen Verbindungen einhergeht.



**Abbildung 71:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte D1-D5. Thiophen- / Ethan-Verhältnisse: D1 = 1:0 (Thiophen zu Ethan), D2 = 3:1, D3 = 1:1, D4 = 1:3 und D5 = 0:1. Die Maxima der Porenradienverteilungen zwischen 3,7 und 4 nm kennzeichnen nicht das Vorliegen von Mesoporen, sondern werden durch den sprunghaften Abfall des Desorptionsastes der Isothermen im Bereich  $p/p_0 = \text{ca. } 0,48$  hervorgerufen („Tensile-Strength-Effect“).<sup>[e]</sup>

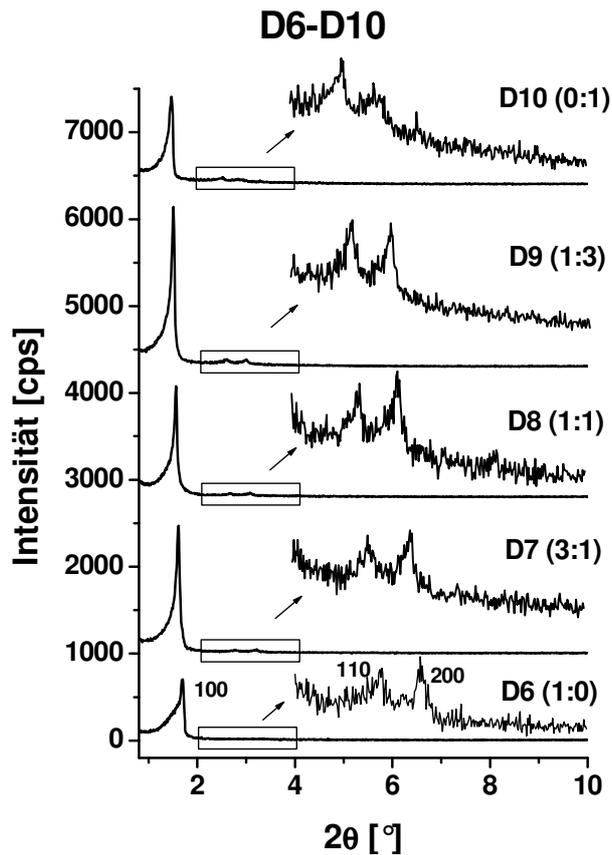
Die Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten für die Verbindungen D1-D5 sind in **Tabelle 16** zusammengestellt.

**Tabelle 16:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte D1-D5. Thiophen- / Ethan-Verhältnisse: D1 = 1:0 (Thiophen zu Ethan), D2 = 3:1, D3 = 1:1, D4 = 1:3 und D5 0:1.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d_{(100)}$ [nm]	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
<b>D1</b> (1:0)	0,92	9,65	11,14	5,7	389	5,44
<b>D2</b> (3:1)	0,90	9,83	11,35	6,2	480	5,15
<b>D3</b> (1:1)	0,90	9,81	11,33	4,4	185	6,93
<b>D4</b> (1:3)	-	-	-	Mikroporen	467	n.b.
<b>D5</b> (0:1)	-	-	-	Mikroporen	700	n.b.

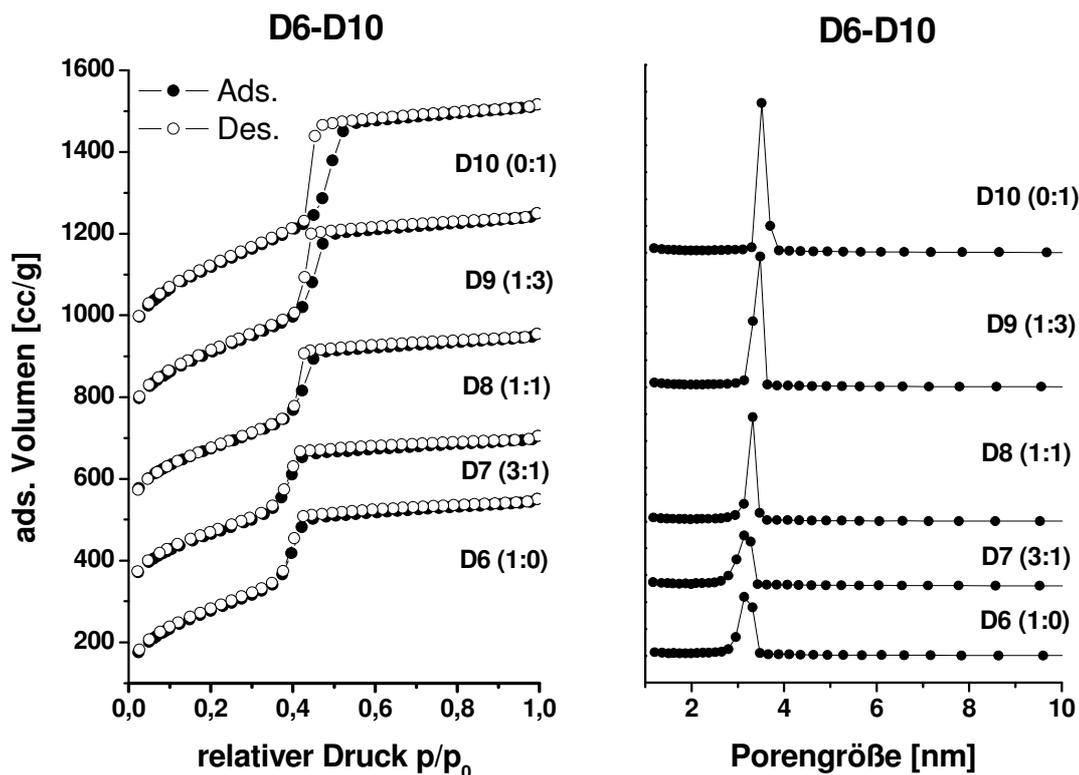
## II.) Produkte mit Brij 76 als SDA

In **Abbildung 72** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der bifunktionellen PMOs D6-D10 mit unterschiedlichen Anteilen an Thiophen- und Ethan-Brücken dargestellt, welche mit Brij 76 als SDA synthetisiert worden sind. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Proben D1-D5 ist hier keine Verringerung des Ordnungsgrades der Produkte mit steigendem Anteil von BTEE in der ausgehenden Reaktionsmischung zu beobachten, sondern es liegen in allen Fällen hochgeordnete 2D-hexagonale mesostrukturierte ( $p6mm$ ) Materialien vor. Das mit steigendem BTEE-Anteil die Ordnung der Poren in den Endprodukten nicht abnimmt, kann mit dem im Vergleich zu den Synthesen mit P123 als SDA deutlich niedrigeren pH-Wert erklärt werden. Es kann angenommen werden, dass sich die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Präkursoren bei dem niedrigeren pH-Wert von  $< 0$  angleichen, so dass jetzt in erhöhtem Maße auch beide Organosilica-Spezies untereinander reagieren und so zusammen mit dem SDA die flüssigkristalline Phase ausbilden können, die für die Mesostrukturierung notwendig ist. Eine lückenlose Mischungsreihe von bifunktionellen PMOs mit Thiophen- und Ethan-Brücken konnte also nur unter diesen Synthesebedingungen nicht aber unter denen der Synthese mit P123 als SDA erhalten werden. Des Weiteren ist festzustellen, dass mit steigendem Ethan-Brückengehalt in den Porenwänden die  $d_{(100)}$ -Werte der Proben von 5,27 auf 5,53 nm und die Gitterkonstanten  $a$  von 6,09 auf 6,99 nm ansteigen. Reflexe im höheren Winkelbereich können aber auch hier wieder nicht beobachtet werden.



**Abbildung 72:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte D6-D10. Thiophen- / Ethan-Verhältnisse: D6 = 1:0 (Thiophen zu Ethan), D7 = 3:1, D8 = 1:1, D9 = 1:3 und D10 = 0:1.

Die Stickstoffisothermen sowie die Porengrößenverteilungen der Proben D6-D10 sind in **Abbildung 73** gezeigt. Die Isothermen entsprechen alle dem Verlauf vom Typ IV, wobei sich mit steigendem Ethan-Brückenanteil in den Verbindungen eine H1-Hysterese ausbildet, was auf eine Vergrößerung der Porengrößen schließen lässt. Die Porendurchmesser steigen tatsächlich mit steigendem Ethan-Brückengehalt von 3,2 auf 3,5 nm an, während die spezifischen Oberflächen von 993 auf 1146 m<sup>2</sup>/g und auch die Wandstärken von 2,89 auf 3,49 nm zunehmen.



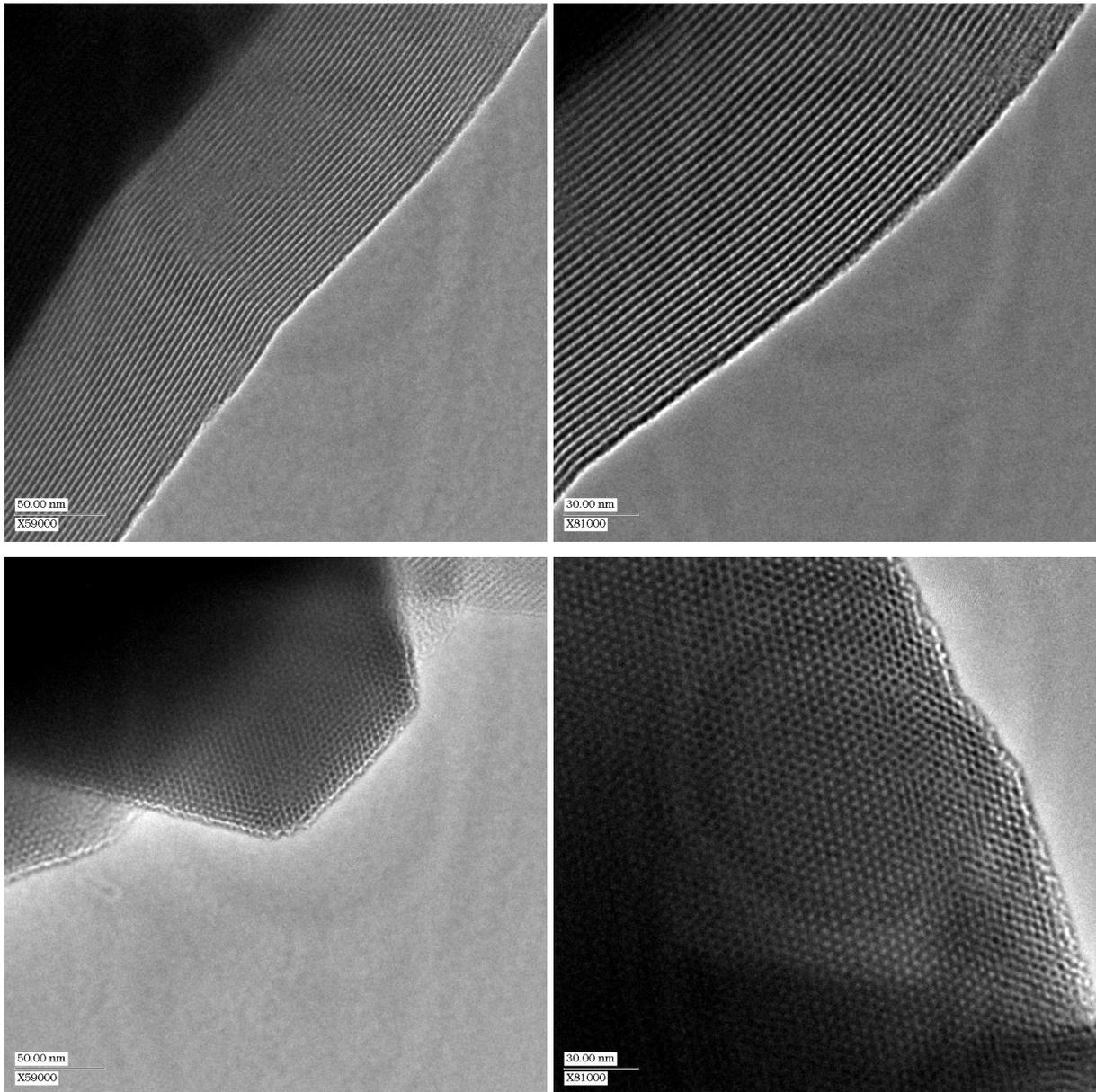
**Abbildung 73:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte D6-D10. Thiophen- / Ethan-Verhältnisse: D6 = 1:0 (Thiophen zu Ethan), D7 = 3:1, D8 = 1:1, D9 = 1:3 und D10 = 0:1.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten für die bifunktionellen PMO-Produkte D6-D10 sind in **Tabelle 17** zusammengestellt.

**Tabelle 17:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte D6-D10. Thiophen- / Ethan-Verhältnisse: D6 = 1:0 (Thiophen zu Ethan), D7 = 3:1, D8 = 1:1, D9 = 1:3 und D10 = 0:1.

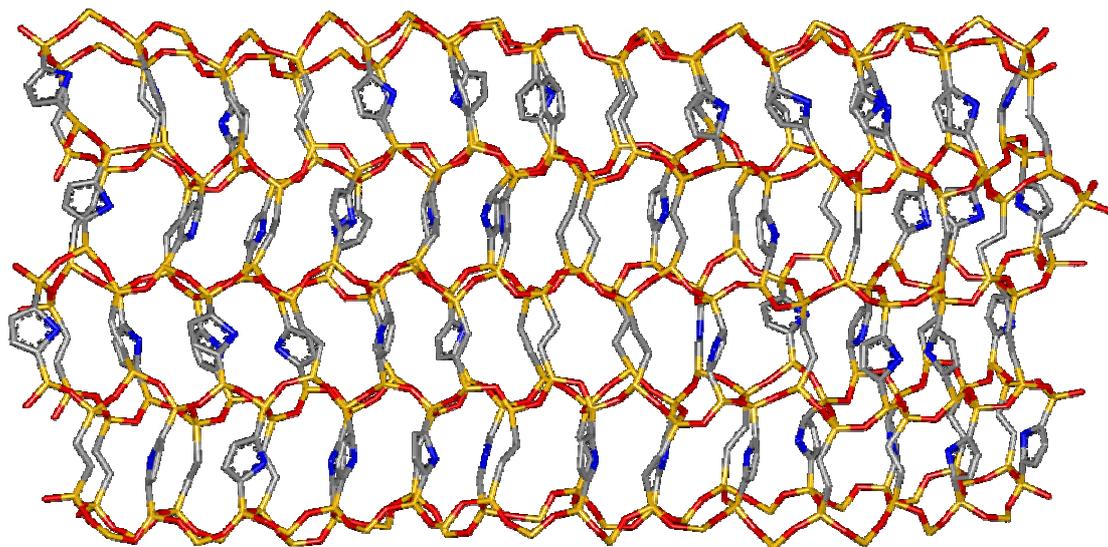
Produkt	$2\theta$ [°]	$d_{(100)}$ [nm]	$a$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
<b>D6</b> (1:0)	1,67	5,27	6,09	3,2	993	2,89
<b>D7</b> (3:1)	1,60	5,53	6,39	3,2	934	3,19
<b>D8</b> (1:1)	1,55	5,68	6,56	3,3	971	3,26
<b>D9</b> (1:3)	1,50	5,89	6,80	3,5	1100	3,30
<b>D10</b> (0:1)	1,46	6,05	6,99	3,5	1146	3,49

Das Vorliegen von hochgeordneten 2D-hexagonalen Mesostrukturen kann auch hier wieder durch die TEM-Aufnahmen bestätigt werden. In **Abbildung 74** sind die TEM-Aufnahmen des bifunktionellen PMO-Produkts D8 (1:1) mit gleichen Anteilen an Thiophen- bzw. Ethan-Brücken in den Porenwänden gezeigt.



**Abbildung 74:** TEM-Aufnahmen des Produkts D8. Thiophen- / Ethan-Verhältnis 1:1.

In **Abbildung 75** ist wieder zur besseren Veranschaulichung die auf Kraftfeldrechnungen basierende Computersimulation der Porenwand eines bifunktionellen PMO-Materials mit Thiophen- und Ethan-Einheiten gezeigt.



**Abbildung 75:** Computersimulation eines bifunktionellen PMO mit Thiophen- und Ethan-Brücken.

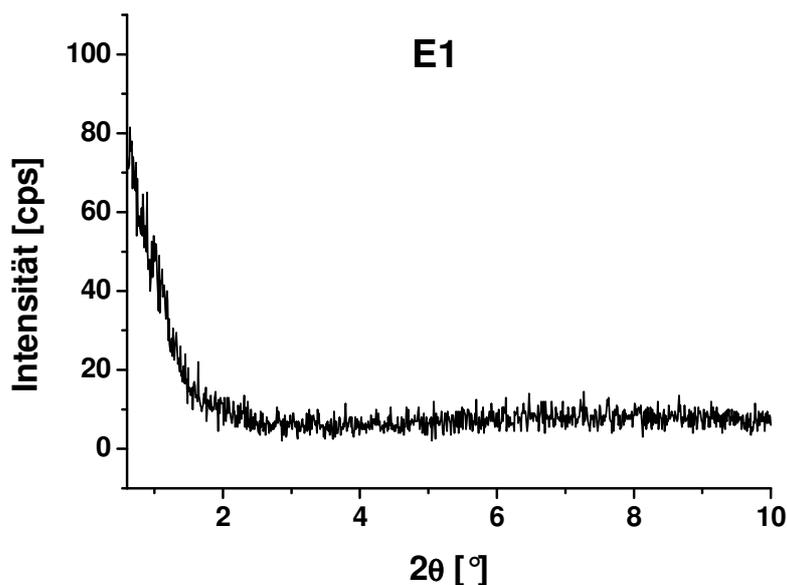
#### 4.4 Chirale Benzylether-verbrückte PMOs

Wie in der Einleitung bereits erläutert, waren bisher nur wenige Synthesen von PMOs mit chiralen Brücken realisiert worden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst, wie im Syntheseteil beschrieben, der neue chirale Organosilica-Präcursor BTEMEB mit einem *ee*-Wert von 88 % erfolgreich synthetisiert. Durch Hydrolyse und Kondensation von BTEMEB in Gegenwart geeigneter Tenside als Strukturdirektoren sollte so die Darstellung von neuen PMO-Materialien mit chiralen Benzylether-Einheiten realisiert werden. Als Tenside kamen hier P123, Brij 76 bzw. Brij 700 unter sauren Synthesebedingungen und OTAC im alkalischen Milieu zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Synthesen zu chiralen Benzylether-verbrückten PMO-Verbindungen sollen nun im folgenden Teil vorgestellt und diskutiert werden.

##### 4.4.1 Produkte der sauren Synthesen

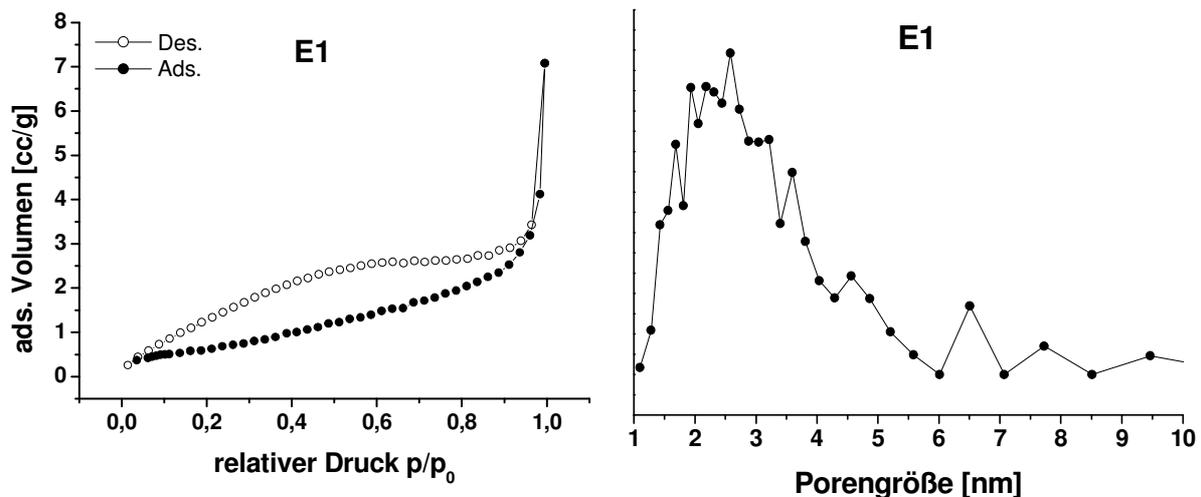
###### I.) Produkte mit P123 als SDA

**Abbildung 76** zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des Benzylether-verbrückten Produkts E1, welches mit P123 als SDA hergestellt wurde. Das Fehlen jeglicher Reflexe im Diffraktogramm kennzeichnet das Vorliegen einer komplett unstrukturierten Verbindung.



**Abbildung 76:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts E1.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung für die Verbindung E1 sind in **Abbildung 77** dargestellt. Sowohl der Isothermenverlauf als auch die Porendurchmesser-  
verteilung lassen darauf schließen, dass es sich um eine völlig unporöse Substanz handelt. Die  
spezifische Oberfläche des Produkts E1 beträgt auch nur  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . In weiteren Versuchen war  
es auch durch Variation der Syntheseparameter nicht möglich, mesostrukturierte bzw. poröse  
Verbindungen unter Verwendung des Tensids P123 zu erhalten.



**Abbildung 77:** Stickstoffisotherme und Porengößenverteilung des Produkts E1.

## II.) Produkte mit Brij 76 als SDA

In **Abbildung 78** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des Benzylether-verbrückten PMO-  
Produkts E2 dargestellt, welches mit Brij 76 als SDA synthetisiert worden ist. Das  
Diffraktogramm zeigt bei  $2\theta = 1,52^\circ$  ( $d = 5,81 \text{ nm}$ ) einen intensiven Reflex, der eine gewisse  
Periodizität der Porenanordnung innerhalb des Materials nachweist. Es muss aber in diesem  
Falle eher von einer wurmlochartigen als von einer hexagonalen Mesophase ausgegangen  
werden, da weitere Reflexe im Kleinwinkelbereich nicht zu beobachten sind. Des Weiteren  
weist dieses PMO-Produkt keine kristallähnlichen Porenwände auf, da die entsprechenden  
Reflexe im höheren Winkelbereich fehlen.

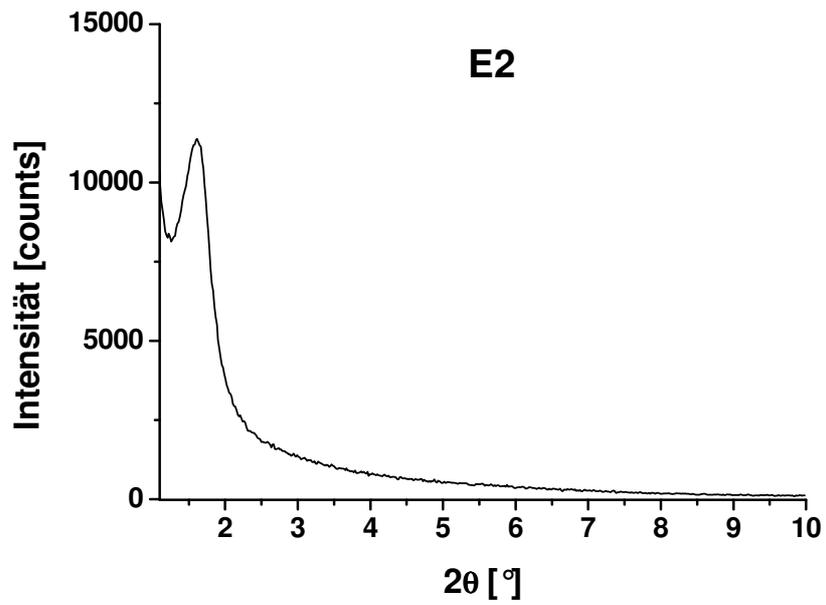


Abbildung 78: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts E2.

Das Vorliegen einer eher wurmlochartigen Mesostruktur mit fehlender langweitreichender Periodizität des Porensystems kann auch durch die TEM-Aufnahmen von dem PMO E2 bestätigt werden, die in **Abbildung 79** gezeigt sind.

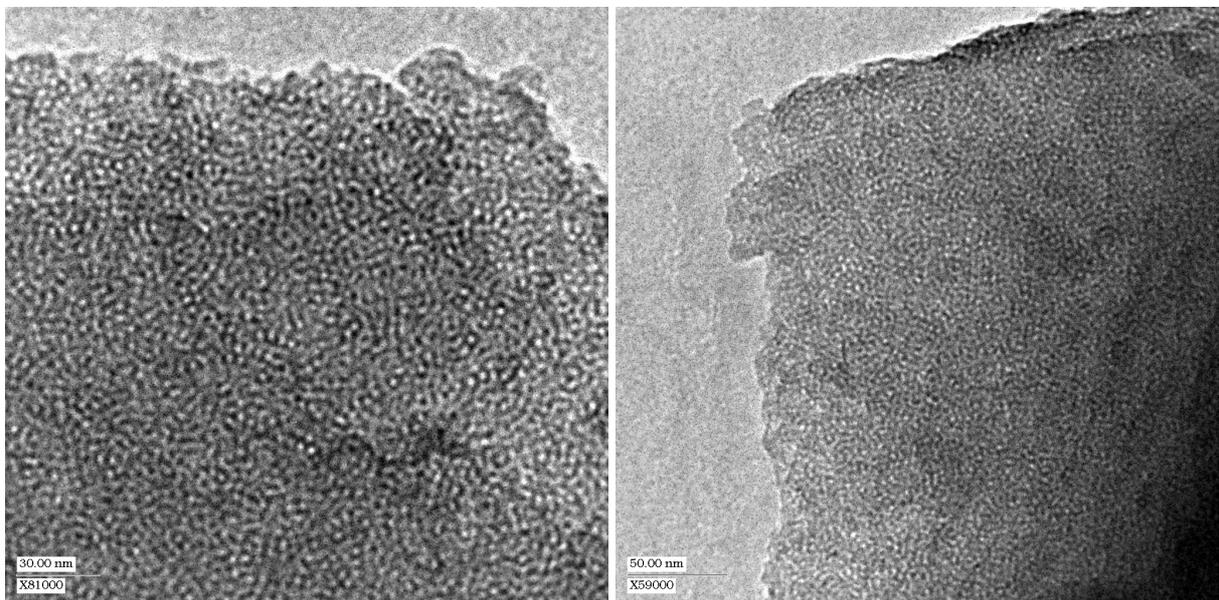
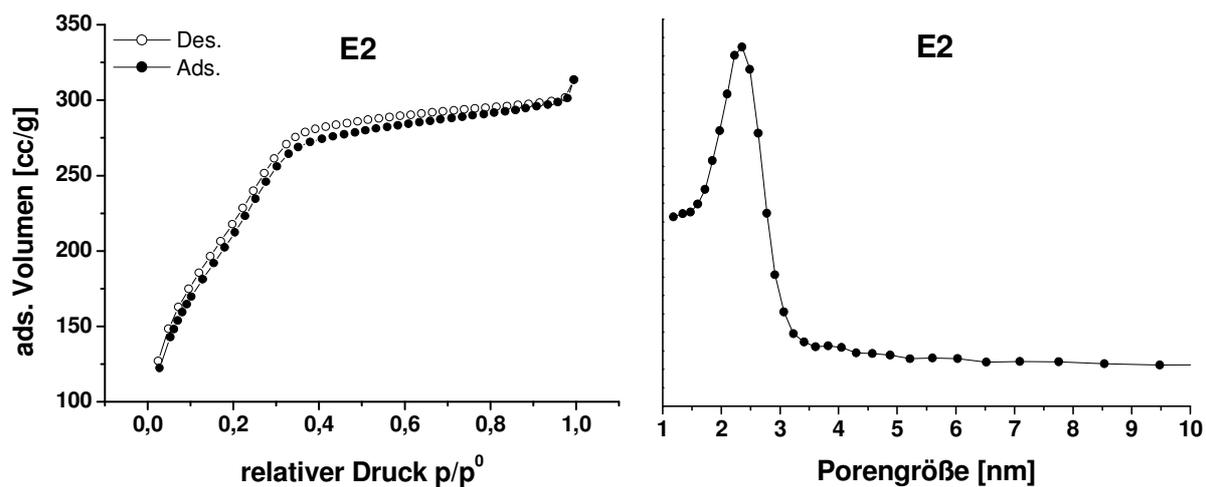


Abbildung 79: TEM-Aufnahmen des Produkts E2.



**Abbildung 80:** Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts E2.

Die Stickstoffisotherme bzw. die Porendurchmesser- und -verteilung für das PMO-Produkt E2 sind in **Abbildung 80** gezeigt. Die Isotherme zeigt den typischen Verlauf vom Typ IV ohne Hysterese, während die Porengröße 2,3 nm und die spezifische Oberfläche 818 m<sup>2</sup>/g betragen. Die Wandstärke des Materials kann man näherungsweise aus der Differenz von *d*-Wert und Porengröße auf 3,51 nm berechnen. Es ist also demnach festzustellen, dass es unter Verwendung des SDA Brij 76 möglich ist, ein Benzylether-verbrücktes PMO-Material zu synthetisieren, wobei allerdings die langweitreichende Ordnung der Poren fehlt. In **Tabelle 18** sind die Röntgenpulver- sowie die Stickstoffphysisorptionsdaten für das Produkt E2 zusammengefasst.

**Tabelle 18:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten des Produkts E2.

Produkt	$2\theta$ [°]	<i>d</i> [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Wandstärke [nm]
<b>E2</b>	1,52	5,81	2,3	818	3,51

Der Nachweis, dass die organischen Einheiten auch nach der Synthese bzw. der Extraktion noch intakt sind, wurde mit Hilfe der <sup>29</sup>Si- bzw. <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektroskopie erbracht. Das <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum des Benzylether-verbrückten PMO E2 (**Abbildung 81**) zeigt drei T<sup>n</sup>-Signale (n = 1, 2, 3), welche den folgenden kovalent an Kohlenstoff gebundenen Si-Atomen zugeordnet werden können: T<sup>1</sup> [C-Si(OSi)(OH)<sub>2</sub>; δ = -58,4; 2,6 %], T<sup>2</sup> [C-Si(OSi)<sub>2</sub>(OH); δ = -72,0; 38,8 %] und T<sup>3</sup> [C-Si(OSi)<sub>3</sub>; δ = -79,3; 43,9 %]. Ferner treten noch

drei weitere Q<sup>n</sup>-Signale [*Si*(OSi)<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub>; n = 2-4) mit einem Anteil von ca. 15 % im Spektrum auf, die auf Si-C-Bindungsbrüche während der Synthese zurückzuführen sind.

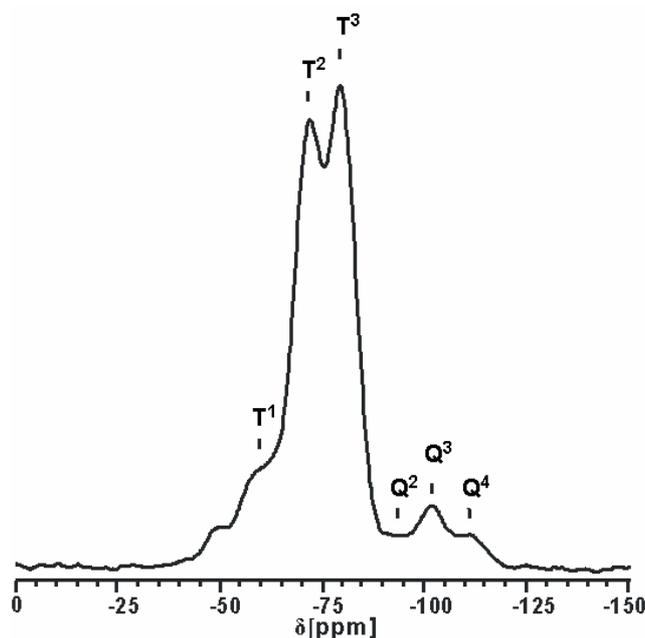


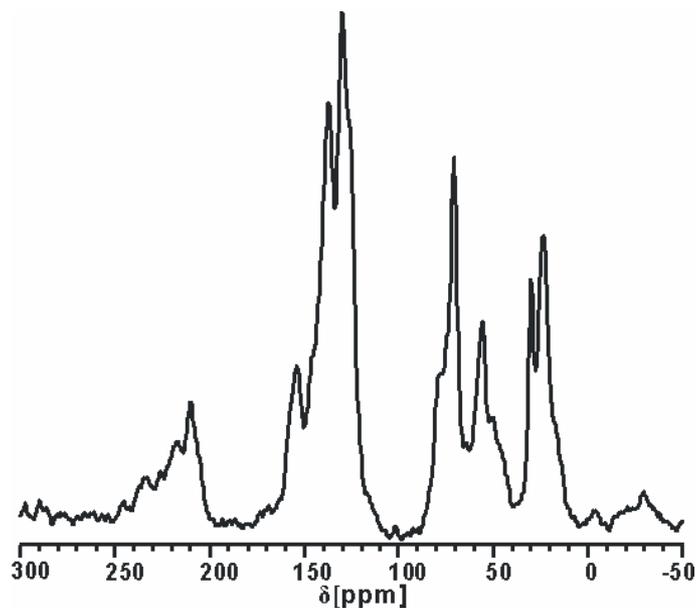
Abbildung 81: <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum des Produkts E2.

Die im <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum auftretenden T<sup>n</sup>-Signale des Produkts E2 sind in **Tabelle 19** zusammengestellt.

**Tabelle 19:** Zusammenstellung der Signale im <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum des Produkts E2.

T <sup>n</sup>	δ [ppm]	Strukturelement	Relativer Anteil [%]
1	-58,4	C-Si(OSi)(OH) <sub>2</sub>	2,6
2	-72,0	C-Si(OSi) <sub>2</sub> (OH)	38,8
3	-79,3	C-Si(OSi) <sub>3</sub>	43,9

**Abbildung 82** zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum der Verbindung E2.



**Abbildung 82:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum des Produkts E2.

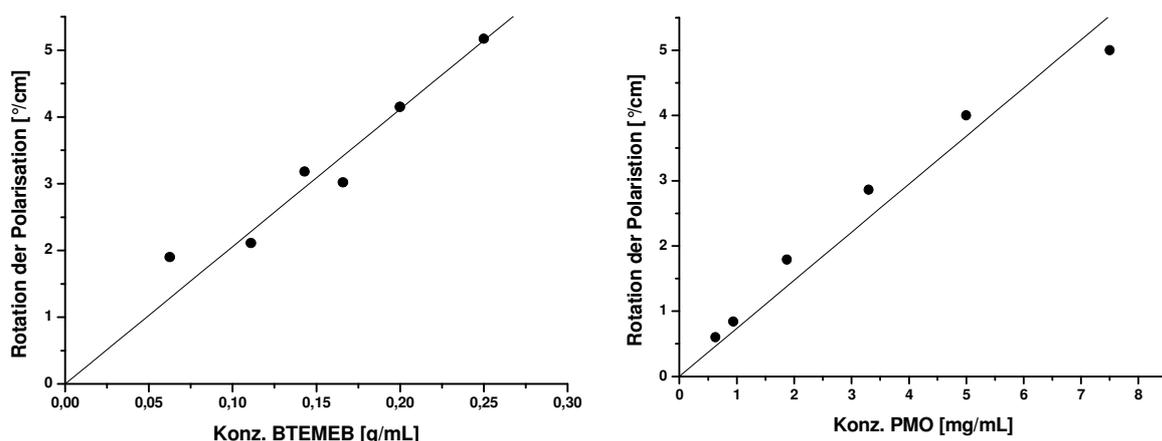
Es konnten die in der folgenden **Tabelle 20** angegebenen Signale im  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-Spektrum des Produkts E2 zugeordnet werden.

**Tabelle 20:** Zusammenstellung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum des Produkts E2.

$\delta$ [ppm]	Strukturelement
154,6	$\text{C}_{\text{Aryl}}$
146,5	$\text{C}_{\text{Aryl}}$
137,5	$\text{C}_{\text{Aryl}}$
130,4	$\text{C}_{\text{Aryl}}$
126,2	$\text{C}_{\text{Aryl}}$
71,3	$\text{Ar-C-CH}_3$
56,5	$-\text{O-CH}_3$
23,8	$\text{Ar-C-CH}_3$

Die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Messungen zeigen demnach, dass die Benzylether-Brücken auch nach der PMO-Synthese bzw. dem Extraktionsprozess noch zum allergrößten Teil intakt sind, da Si-C-Bindungsbrüche nur mit einem Anteil von bis zu 15 % aufgetreten sind.

Der Nachweis der Chiralität in dem Organosilica-Präcursor als auch in der Benzylether-verbrückten PMO-Verbindung E2 wurde durch Messungen der optischen Aktivität erbracht. Dazu wurden jeweils Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von BTEMEB in Chloroform bzw. Suspensionen von unterschiedlicher Konzentration von dem Produkt E2 in einem 1:1-Gemisch aus Chloroform/Ethanol vermessen. Die Ergebnisse der optischen Aktivitätsmessungen sind in **Abbildung 83** dargestellt.



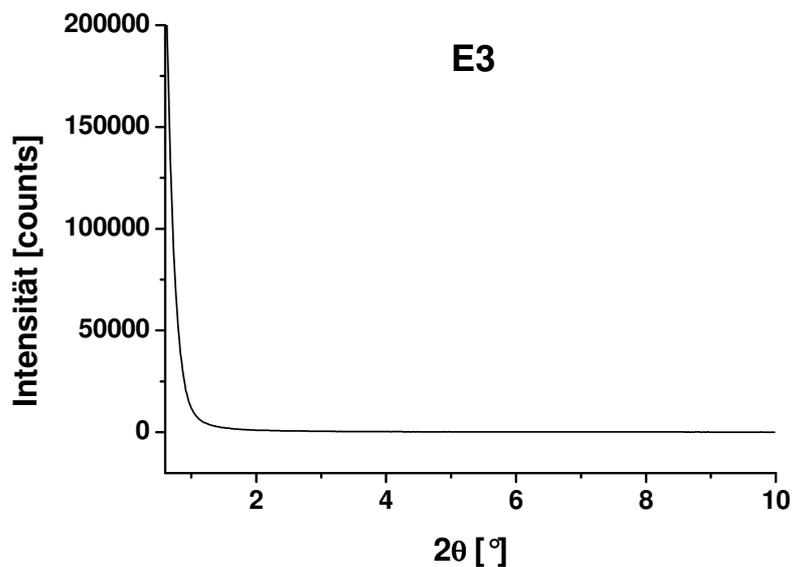
**Abbildung 83:** Ergebnisse der optischen Aktivitätsmessungen für den Präcursor BTEMEB und das PMO-Produkt E2. Gezeigt sind die Auftragungen der Konzentration von BTEMEB bzw. E2 gegen die Rotation der Polarisation.

Aus den Diagrammen wird ersichtlich, dass die optische Rotation der Polarisation  $\Delta\theta$  sowohl für den Präcursor BTEMEB als auch für das PMO-Produkt E2 linear mit zunehmender Konzentration ansteigt. Der spezifische optische Drehwinkel beträgt bei einer Wellenlänge von 632,8 nm des verwendeten Lichts demnach ca.  $-200^\circ /(\text{dm}\cdot\text{ml/g})$ . Einen Wert für die spezifische optische Aktivität der festen PMO-Probe E2 kann wie folgt abgeschätzt werden:  $\Delta\theta$  beträgt für eine Suspensionskonzentration von 8 mg/ml  $6^\circ$ . Da das PMO-Material in dem 1:1-Gemisch aus Chloroform/Ethanol schwebt, kann man in etwa gleiche Dichten von  $\rho = 1,135 \text{ g/ml}$  für die beiden unterschiedlichen Phasen annehmen. Daraus ergibt sich bei einer Konzentration von 8 mg/ml ein Volumenverhältnis  $V_{\text{PMO}}:V_{\text{total}}$  von ca. 1:110. Des Weiteren berechnet sich daraus unter der Annahme, dass die Suspension isotrop ist, die effektive Länge  $L_{\text{PMO}}$  des Lichtwegs durch das PMO in Anbetracht eines Lichtwegs  $L_{\text{total}}$  von 0,1 dm durch die Küvette wie folgt:  $L_{\text{PMO}} = (V_{\text{PMO}} / V_{\text{total}})^{1/3} \cdot L_{\text{total}} \approx 0,021 \text{ dm}$ . Für die spezifische optische Aktivität des PMOs ergibt sich damit ein Wert von ca.  $-275^\circ/\text{dm}$  für eine Wellenlänge von 632,8 nm des für die Bestimmung verwendeten Lichts. Es lässt sich also festhalten, dass durch die optischen Aktivitätsmessungen nachgewiesen wurde, dass sowohl der Präcursor

BTEMEB als auch das Benzylether-verbrückte PMO-Material E2 chirale organische Einheiten tragende Verbindungen sind.

### III.) Produkte mit Brij 700 als SDA

In **Abbildung 84** ist Röntgenpulverdiffraktogramm des Benzylether-verbrückten Produkts E3 gezeigt, welches mit Brij 700 als Tensid hergestellt worden ist. Es sind keinerlei Reflexe zu erkennen, was auf eine ungeordnete Verbindung hindeutet.



**Abbildung 84:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts E3.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessung in **Abbildung 85** zeigen ferner, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt nicht um eine meso- sondern eine mikroporöse Substanz handelt, was aus dem vorliegenden Isothermentyp I und der Porengrößenverteilung ersichtlich wird. Die spezifische Oberfläche des Produkts beträgt  $429 \text{ m}^2/\text{g}$ . Unter dem Einsatz von Brij 700 als SDA im Gegensatz zu den Versuchen mit BTET als Präcursor war es offensichtlich nicht möglich, ein entsprechendes PMO-Material zu synthetisieren.

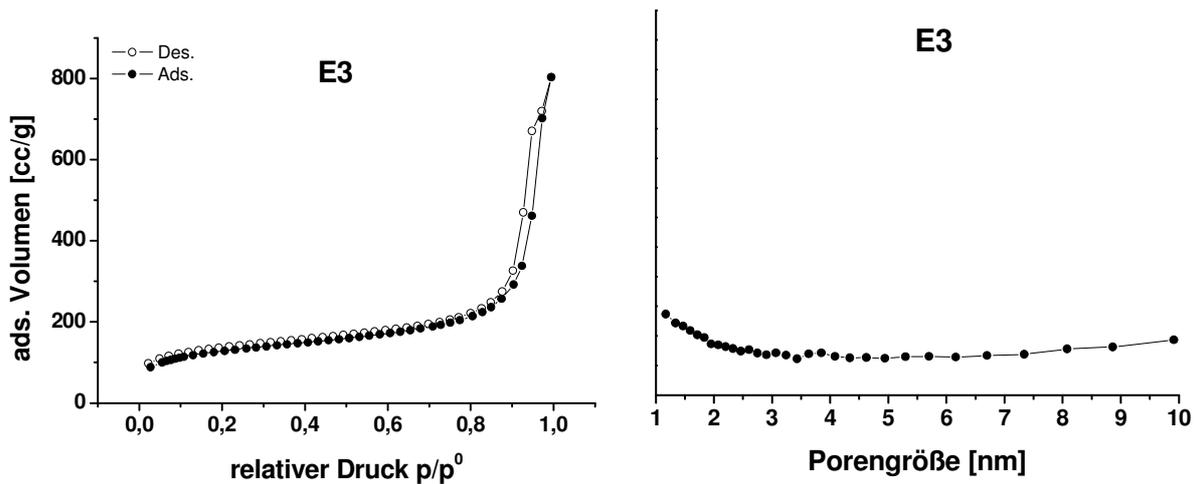


Abbildung 85: Stickstoffisotherme und Porengrößenverteilung des Produkts E3.

#### 4.4.2 Produkte der alkalischen Synthesen mit OTAC als SDA

Die Versuche mit OTAC als SDA Benzylether-verbrückte PMO-Materialien zu erhalten, wurden im alkalischen Milieu bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. In **Abbildung 86** sind die IR-Spektren der erhaltenen Verbindungen E4-E7 dargestellt. Zum Zwecke des Vergleichs sind außerdem in der Abbildung wieder die Spektren von reinem Silica sowie des reinen PMOs (E2) gezeigt. Aus den Spektren wird ersichtlich, dass es sich bei den Produkten E4 und E5 wieder wie im Falle der Synthesen mit BTET unter alkalischen Bedingungen um reines Silica handelt, da nur Si-O-Schwingungsbanden auftreten, was durch einen Vergleich mit dem entsprechenden IR-Spektrum des reinen Silicas deutlich wird. Die Banden im Bereich zwischen  $2800$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  stammen demnach auch hier wieder wohl nicht von den Kohlenwasserstoffeinheiten der organischen Brücke, sondern eher von sich noch in den Proben befindlichen Tensids, welches wohl nicht vollständig durch den Extraktionsprozess entfernt worden ist. Es ist daher davon auszugehen, dass bei einem pH-Wert von 13 bzw. 12,5 die Si-C-Bindungen des Präkursors BTEMED wie schon im Falle von BTET während der Synthese nahezu vollständig hydrolysieren, und so folglich nur reines Silica als Endprodukt erhalten werden konnte. Erniedrigt man den pH-Wert allerdings auf 12 bzw. 11,5 in den Synthesen, so zeigt sich durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des PMOs E2, dass unter diesen Synthesebedingungen offenbar schon Organosilicas als Produkte entstehen, da nun auch Schwingungsbanden im Bereich von  $1500$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen sind, welche der organischen Benzylether-Brücke zuzuordnen sind. Man kann daraus schließen, dass bei diesen niedrigeren pH-Werten die Si-C-Bindungen von BTEMED hydrolysestabiler sind, wobei allerdings nur durch die IR-Spektren keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob

es nicht doch zu einem gewissen Grad zu Bindungsspaltungen infolge von Hydrolyse gekommen ist. Dies könnte man nur wieder mit Festkörper-NMR-Messungen quantifizieren.

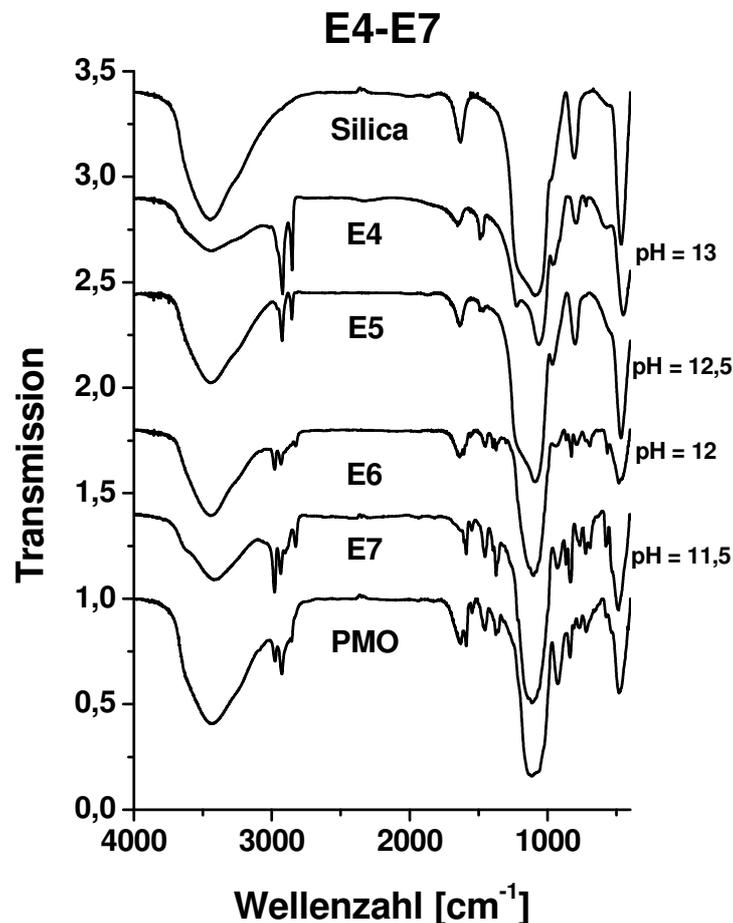


Abbildung 86: IR-Spektren der Produkte E4-E7.

In **Abbildung 87** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte E4-E7 gezeigt. Aus den Diffraktogrammen geht hervor, dass es sich bei der Verbindung E4, bei welcher es sich um reines Silica handelt, sowie den beiden Organosilicas E6 und E7 um völlig unstrukturierte Produkte handelt, da keinerlei Reflexe zu beobachten sind. Im Diffraktogramm des Produkts E5 hingegen ist ein Reflex bei  $2\theta = 1,66^\circ$  ( $d = 5,33$  nm) zu erkennen, der auf eine gewisse periodische Ordnung des Porensystems hindeutet. Dies ist sehr interessant, da es sich bei dem entstandenen Produkt nur um reines Silica handelt. Offenbar war die aufgrund Hydrolyse von BTEMED entstandene Silicaspezies  $(OH)_{1+x}Si(OR)_{3-x}$ , in der Lage mit dem Tensid eine flüssigkristalline Phase zu bilden, über welche dann das mesostukturierte Silica-Material E5 entstand. Entscheidend hierfür muss also der pH-Wert von 12,5 sein, da ein entsprechendes geordnetes Produkt bei dem höheren pH-Wert von 13 nicht gebildet werden konnte, obwohl sich auch hier die Hydrolyse der Si-C-Bindungen des Präcursors vollzogen hat, wie es aus

dem IR-Spektrum der Verbindung zu entnehmen ist. Bei einem pH-Wert von 13,5, bei welchem natürlich auch Hydrolyse einsetzen sollte, kam es zu keiner Bildung eines festen Produkts aufgrund wahrscheinlich einer zu geringen Kondensationsrate der entstandenen Silicaspezies.

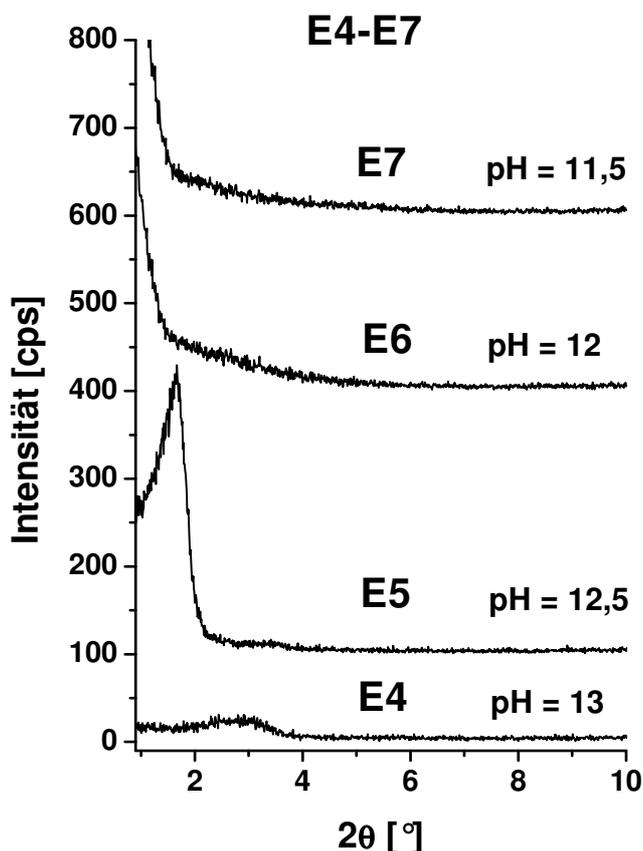
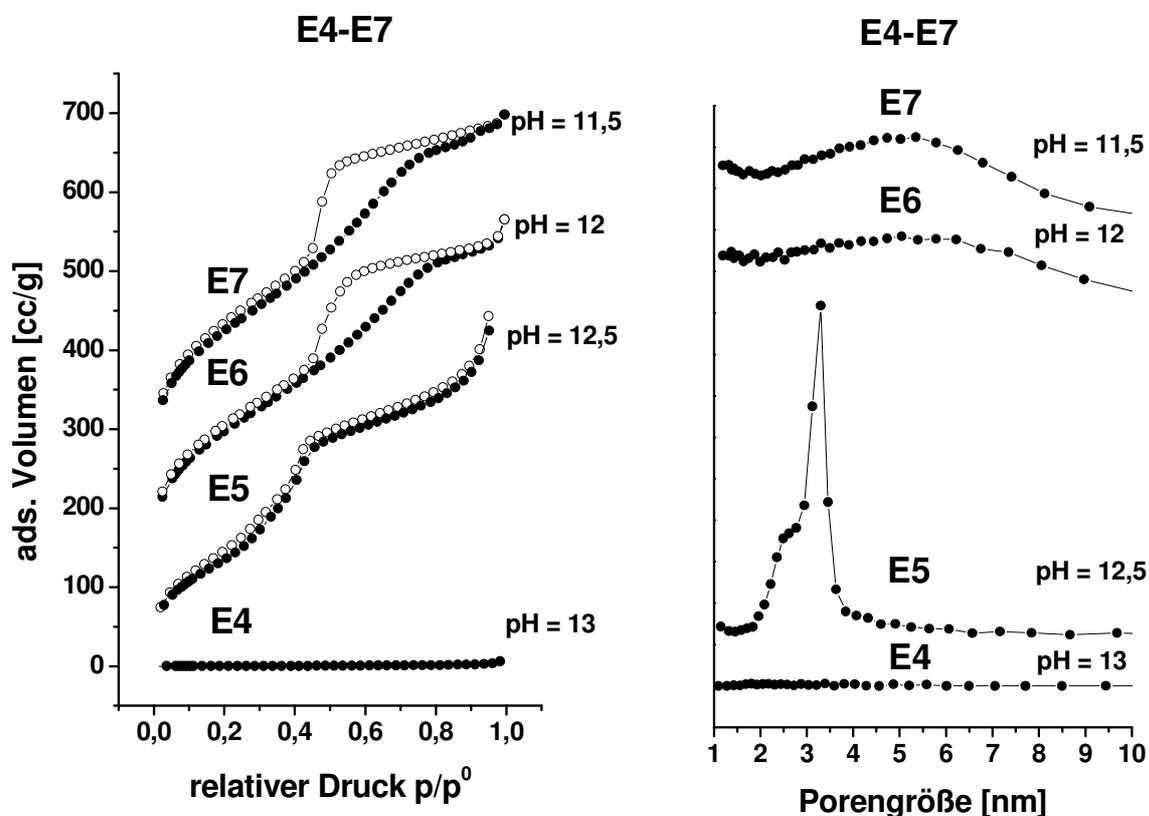


Abbildung 87: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte E4-E7.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen für die Produkte E4-E7 sind in **Abbildung 88** gezeigt. Bei dem Produkt E4 handelt es sich um ein komplett unporöses Silica-Material, wie es aus der Isotherme und der spezifischen Oberfläche von  $0,72 \text{ m}^2/\text{g}$  hervorgeht. Die Isotherme des anderen entstandenen reinen Silicas E5 ist vom Typ IV und die spezifische Oberfläche beträgt  $544 \text{ m}^2/\text{g}$  mit Porengrößen von  $3,3 \text{ nm}$ . Aus den Isothermen sowie der Porendurchmesserverteilungen der Organosilicas E6 und E7 geht hervor, dass es sich bei diesen Verbindungen um Substanzen mit sowohl Meso- als auch Mikroporen handelt. Aus den Porengrößenverteilungen lässt sich aber nur sehr schwer ein wirkliches Maximum bestimmen, da sie sehr breit sind und sich über einen weiten Bereich erstrecken. Die spezifischen Oberflächen betragen  $723 \text{ m}^2/\text{g}$  für das Produkt E6 bzw.  $810 \text{ m}^2/\text{g}$  für das

Material E7. Die Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Verbindungen E4-E7 sind nochmals in **Tabelle 21** zusammengefasst.



**Abbildung 88:** Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der Produkte E4-E7. Die Porengrößenverteilungen der Produkte E6 und E7 wurden aus dem Adsorptionsast der Stickstoffisothermen berechnet.

**Tabelle 21:** Röntgenpulverdiffraktometrie- und Stickstoffphysisorptionsdaten der Produkte E4-E7.

Produkt	$2\theta$ [°]	$d$ [nm]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>E4</b> (reines Silica)	-	-	-	0,72
<b>E5</b> (reines Silica)	1,66	5,33	3,3	544
<b>E6</b>	-	-	Mikro- und Mesoporen	723
<b>E7</b>	-	-	Mikro- und Mesoporen	810

Man kann abschließend festhalten, dass es nur mit dem SDA Brij 76 unter stark sauren Bedingungen möglich war, ein chirales Benzylether-verbrücktes PMO-Material zu erhalten.

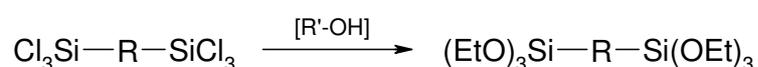
Der Einsatz der anderen Tenside P123, Brij 700 und OTAC führte nur zu unstrukturierten bzw. unporösen Verbindungen, wobei im alkalischen Milieu der Synthesen mit OTAC auch teilweise Hydrolyse des Präcursors BTEMEB einsetzte, was so schließlich zu reinen Silicas als Endprodukte führte.

## 5. Experimenteller Teil

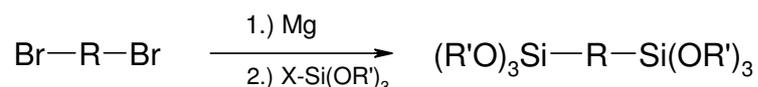
### 5.1 Synthesen der Präkursoren

Die Syntheserouten von Organosilica-Präkursoren für die Darstellung von PMO-Verbindungen sind seit langem aus der Organo-Silicium-Chemie bekannt. Einige dieser Synthesemöglichkeiten sind in den folgenden Reaktionsschemata dargestellt:

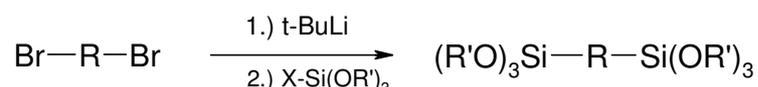
#### I.) Alkoholyse



#### II.) Grignard-Reaktion



#### III.) Lithium-Halogen-Austausch

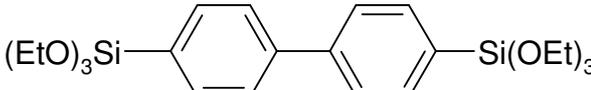
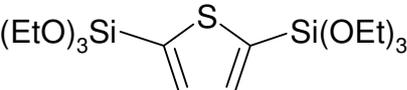
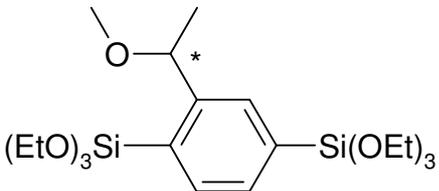


#### IV.) Hydrosilylierung

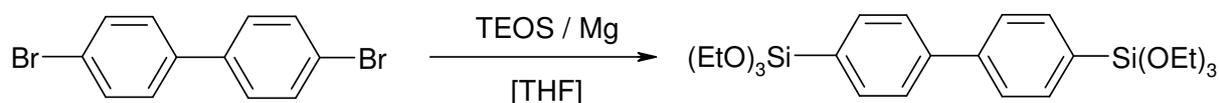


Die Synthese der PMO-Präkursoren in dieser Arbeit konnten alle nach dem Reaktionsschema II.), das heißt über Grignard-Reaktionen aus den entsprechenden Dibromaryl-Derivaten synthetisiert werden. Die so hergestellten und in den anschließenden PMO-Synthesen eingesetzten Präkursoren sind in der folgenden **Tabelle 22** zusammengestellt:

**Tabelle 22:** Zusammenstellung der verwendeten Organosilica-Präkursoren in dieser Arbeit.

Verwendete Organosilica-Präkursoren	
4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP)	
2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET)	
1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB)	
1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol (BTEMEB)	

### 5.1.1 Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP)<sup>[119]</sup>



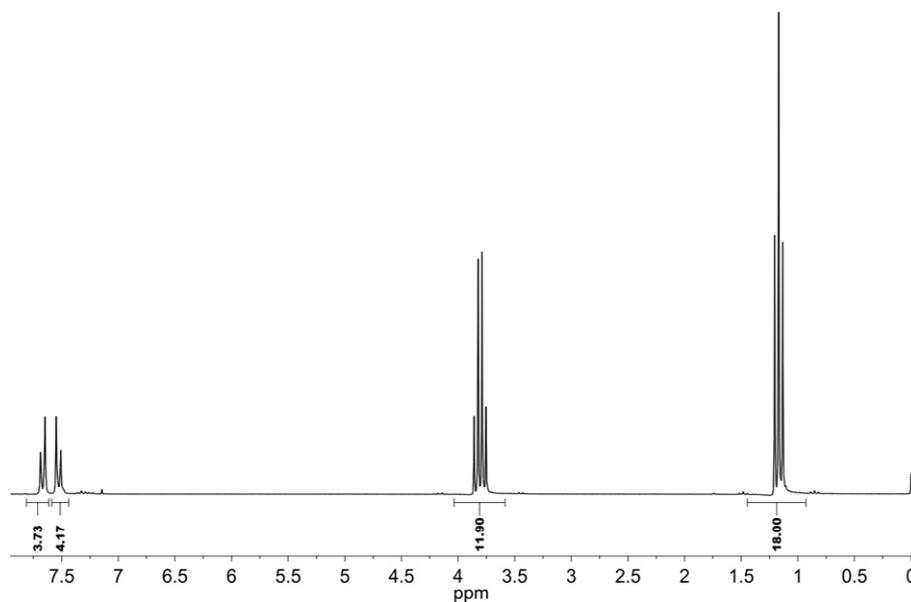
#### Durchführung

In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 300 ml (1,549 mol) TEOS, 200 ml absolutes THF, 12 g (0,494 mol) Magnesium-Späne und 40 g (0,128 mol) 4,4'-Dibrombiphenyl gegeben und für 5 Tage bei 95 °C unter Rückfluss erhitzt, worauf sich die Reaktionsmischung grün-grau färbte. Nach dem Abkühlen wurde das THF verdampft, wobei während der Reaktion gebildete Magnesiumsalze ausfielen. Nach der Zugabe von 200 ml Hexan wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, das Hexan unter vermindertem Druck wieder entfernt und das überschüssige TEOS abdestilliert. Anschließend wurde das braune Rohprodukt im Vakuum in einer Kugelrohrdestille bei ca. 170 °C destilliert, worauf 15 g (0,031 mol) farbloses Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 24 %.

#### Charakterisierung von BTEBP

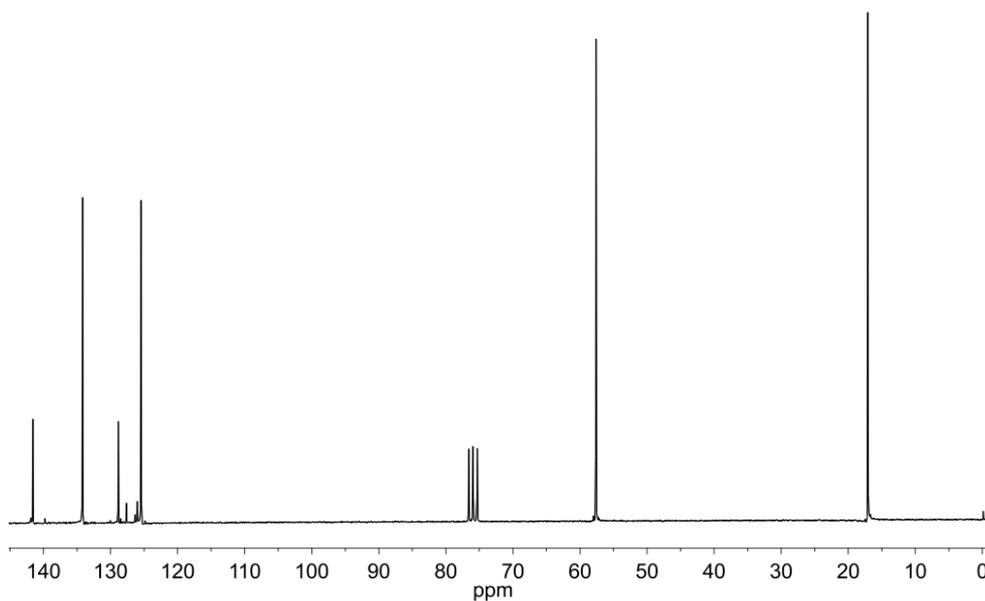
BTEBP wurde eindeutig mit Hilfe der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie der IR-Spektroskopie charakterisiert.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie:



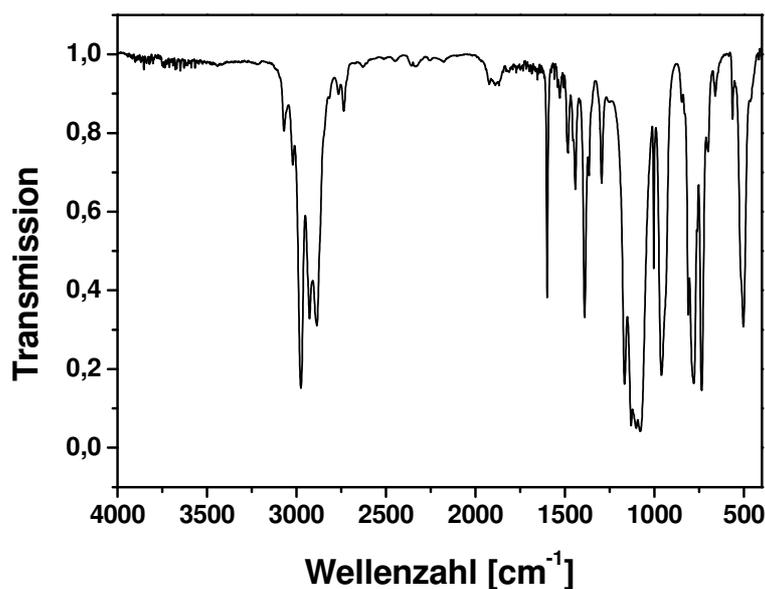
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,17 (*t*, 18 H,  $J = 7,1$  Hz,  $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3,81 (*q*, 12 H,  $J = 7,1$  Hz,  $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 7,53 (*d*, 4 H,  $J = 8,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$ ); 7,67 (*d*, 4 H,  $J = 8,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$ )

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:



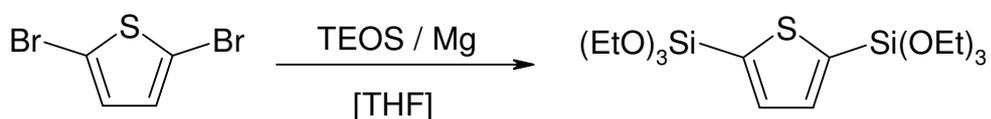
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 18,2 ( $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 58,6 ( $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 126,5; 129,5; 135,2; 142,6 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ )

IR-Spektroskopie:



FT-IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 [ $\nu(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H})$ ], 2975, 2926, 2886 [ $\nu(\text{C}-\text{H})$ ]; 1599 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]; 1482, 1442, 1390 [ $\delta(\text{C}-\text{H})$ ]; 1295 [ $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{central}}$ ]; 1167, 1130, 1078 [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ;  $\nu(\text{Si}-\text{O})$ ]; 1003 [ring breathing]; 780 [ $\delta(\text{C}-\text{H})$ ]

### 5.1.2 Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET)<sup>[119,120]</sup>



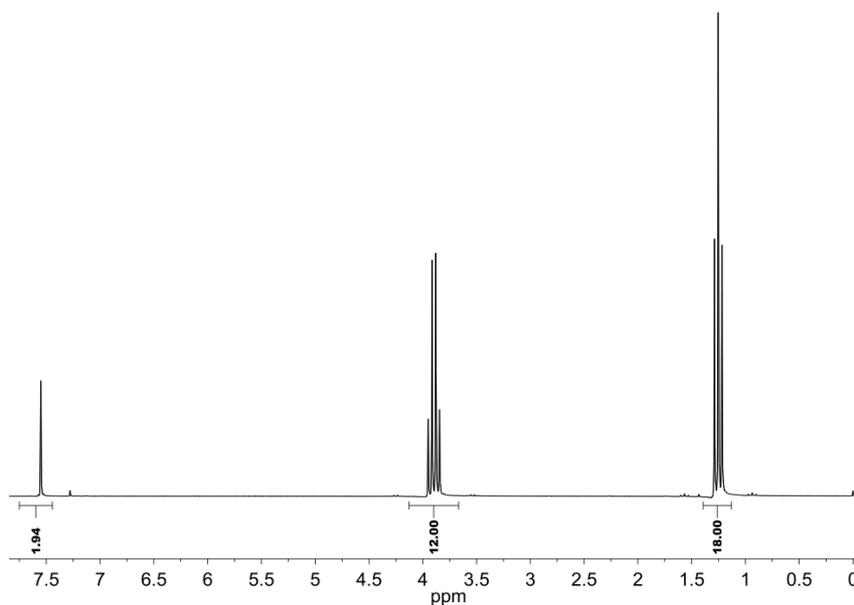
#### Durchführung

In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 280 ml (1,445 mol) TEOS, 200 ml absolutes THF und 9 g (0,37 mol) Magnesium-Späne gegeben und auf 95 °C erhitzt. Nun wurden 30 g (0,124 mol) 2,5-Dibromthiophen in 30 ml THF mit Hilfe des Tropftrichters über einen Zeitraum von 2 Stunden zugesetzt und anschließend für weitere 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt, worauf sich die Reaktionsmischung braun färbte. Nach dem Abkühlen wurde das THF verdampft, wobei während der Reaktion gebildete Magnesiumsalze ausfielen. Nach der Zugabe von 200 ml Hexan wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, das Hexan unter vermindertem Druck wieder entfernt und das überschüssige TEOS abdestilliert. Anschließend wurde das braune Rohprodukt im Vakuum bei ca. 130 °C destilliert, worauf 20 g (0,049 mol) gelbes Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 40 %.

## Charakterisierung von BTET

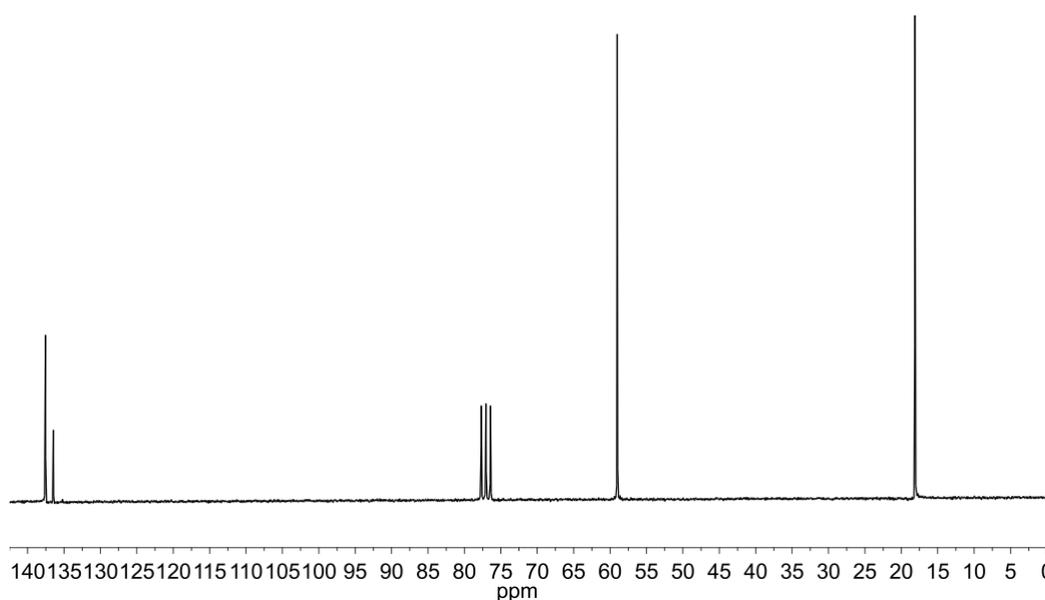
BTET wurde eindeutig mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie der IR-Spektroskopie charakterisiert.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie:



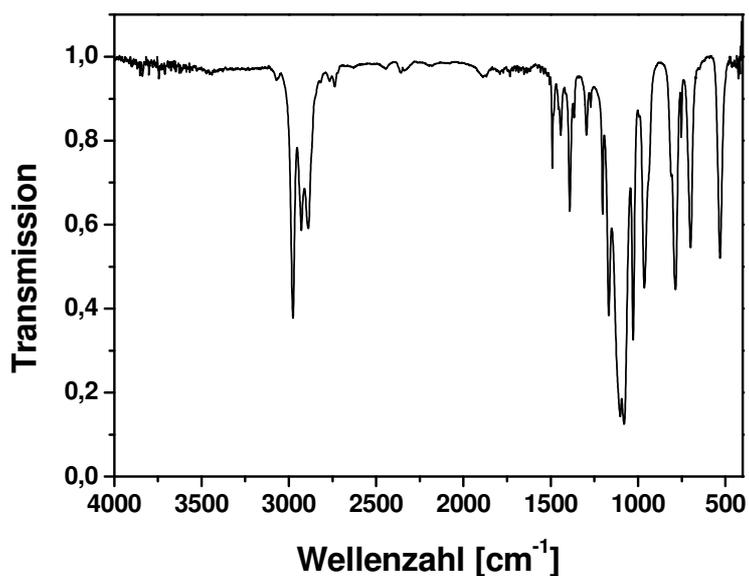
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,26 (*t*, 18 H,  $J = 7,0$  Hz,  $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3,89 (*q*, 12 H,  $J = 7$ , Hz,  $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 7,53 (*s*, 2 H,  $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:



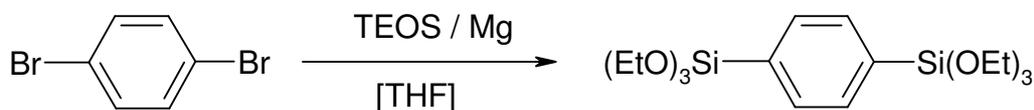
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 18,2 ( $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 59,1 ( $0\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 136,5; 137,5 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ )

IR-Spektroskopie:



FT-IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2976, 2928, 2888 [ $\nu(\text{C-H})$ ]; 1491, 1442, 1391 [ $\delta(\text{C-H})$ ]; 1167, 1102, 1080 [ $\nu(\text{C-O})$ ;  $\nu(\text{Si-O})$ ]; 785 [ $\delta(\text{C-H})$ ]

### 5.1.3 Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB)<sup>[119]</sup>



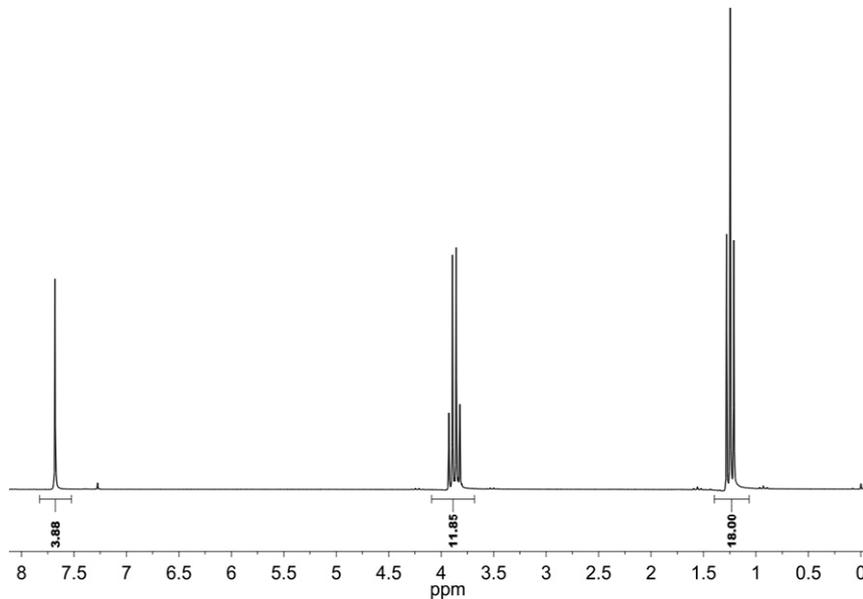
#### Durchführung

In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 300 ml (1,549 mol) TEOS, 200 ml absolutes THF und 10 g (0,412 mol) Magnesium-Späne gegeben und auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden 32 g (0,136 mol) 1,4-Dibrombenzol in 65 ml THF mit Hilfe des Tropftrichters über einen Zeitraum von 2 Stunden zugetropft und dann für weitere 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt, worauf sich die Reaktionsmischung braun färbte. Nach dem Abkühlen wurde das THF verdampft, wobei während der Reaktion gebildete Magnesiumsalze ausfielen. Nach der Zugabe von 200 ml Hexan wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, das Hexan unter vermindertem Druck wieder entfernt und das überschüssige TEOS abdestilliert. Anschließend wurde das braune Rohprodukt im Vakuum bei ca. 125 °C destilliert, worauf 30 g (0,075 mol) farbloses Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 55 %.

## Charakterisierung von BTEB

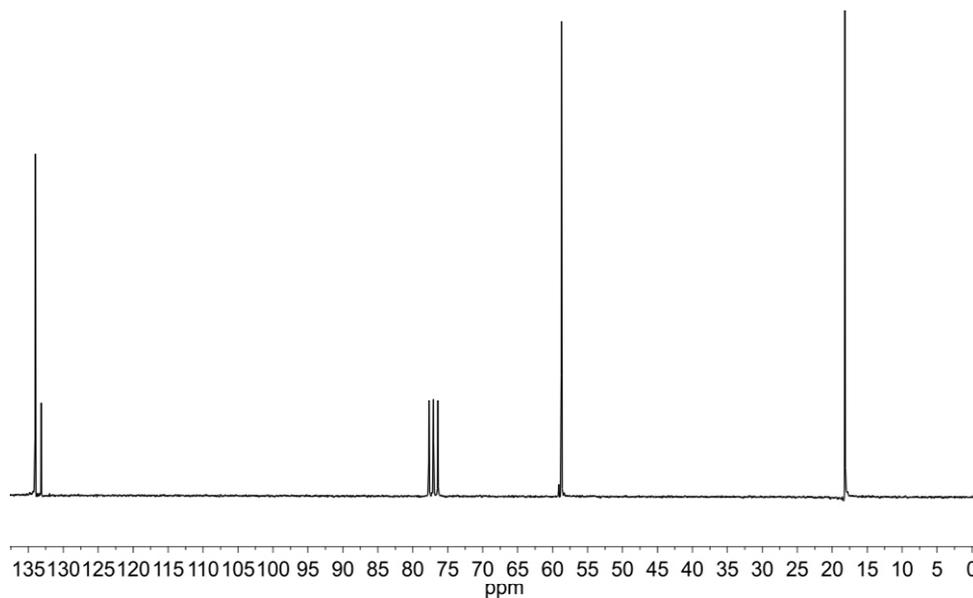
BTEB wurde eindeutig mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie der IR-Spektroskopie charakterisiert.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie:



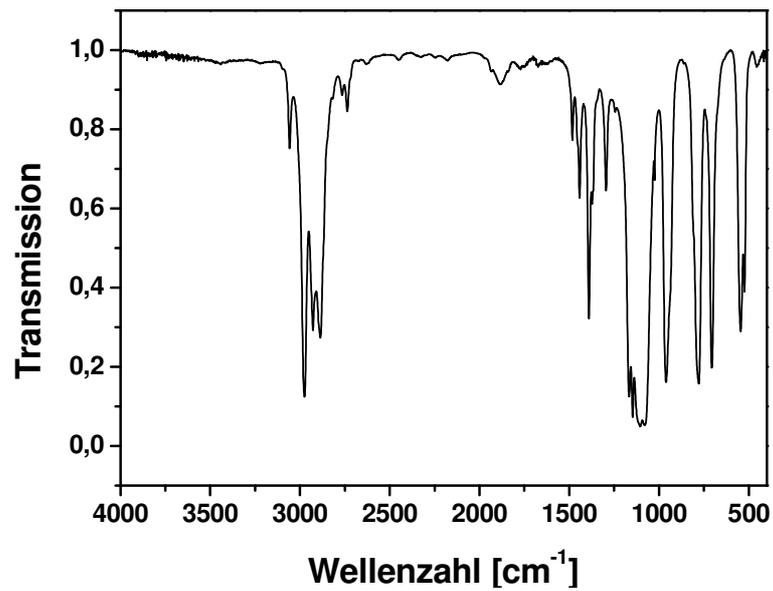
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,24 (*t*, 18 H,  $J = 7,0$  Hz,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3,88 (*q*, 12 H,  $J = 7,0$  Hz,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 7,68 (*s*, 4 H,  $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-H}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 18,3 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 58,6 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 133,2; 134,1 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ )

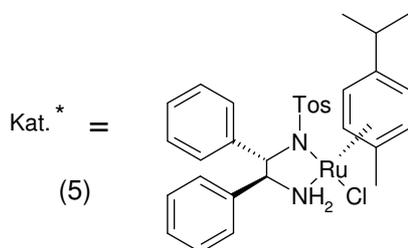
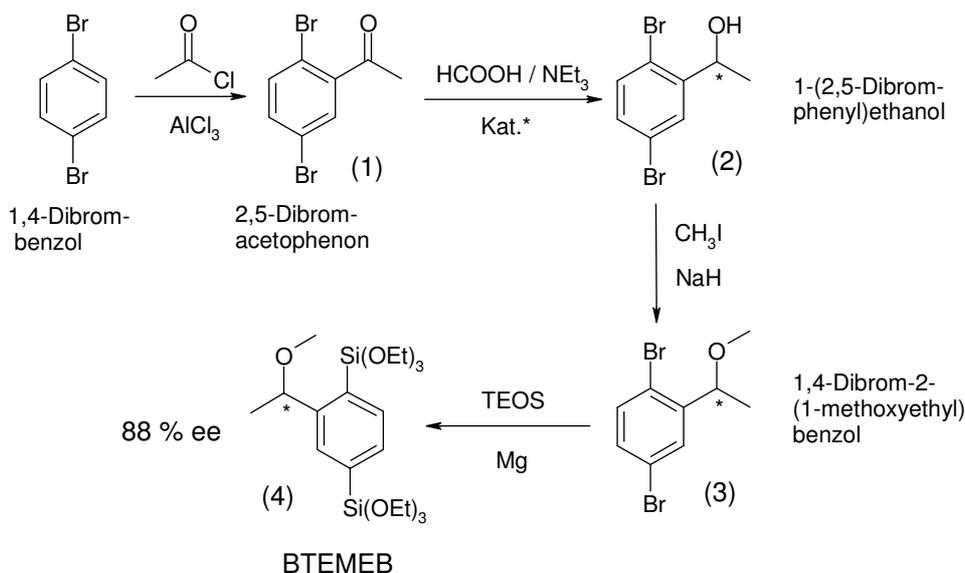
IR-Spektroskopie:



FT-IR (Film, cm<sup>-1</sup>): 3057 [ $\nu(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H})$ ]; 2975, 2927, 2886 [ $\nu(\text{C}-\text{H})$ ]; 1482, 1442, 1390 [ $\delta(\text{C}-\text{H})$ ]; 1167, 1147, 1104, 1079 [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ;  $\nu(\text{Si}-\text{O})$ ]; 961 [ring breathing]; 778 [ $\delta(\text{C}-\text{H})$ ]

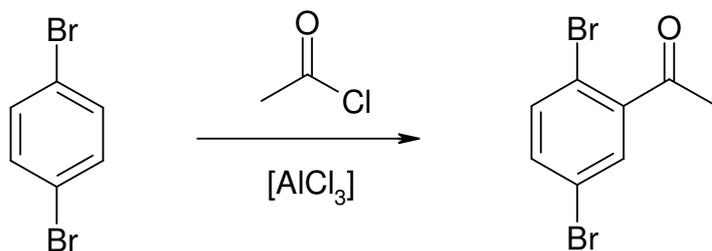
### 5.1.4 Synthese von chiralem 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol (BTEMEB)

Die Synthese des neuen chiralen Organosilica-Präcursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol (BTEMEB) konnte in vier Syntheseschritten aus der Verbindung 1,4-Dibrombenzol realisiert werden, wie es in dem folgenden Schema verdeutlicht ist:



Im ersten Syntheseschritt wurde über eine Friedel-Crafts-Acylierung 2,5-Dibromacetophenon (1) aus 1,4-Dibrombenzol dargestellt. Anschließend wurde durch asymmetrische Hydrierung der Carbonylfunktion in Gegenwart des chiralen Ru(II)-Katalysators (5) chirales 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol (2) synthetisiert, gefolgt von einer Methylierung der OH-Gruppe, worauf chirales 1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol erhalten wurde (3). Der chirale Organosilica-Präcursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol (BTEMEB) konnte schließlich über eine Grignard-Reaktion aus (3) dargestellt werden. Im folgenden sollen nun die Einzelschritte des Synthesewegs zu BTEMEB beschrieben werden.

### 5.1.4.1 Synthese von 2,5-Dibromacetophenon<sup>[121]</sup>



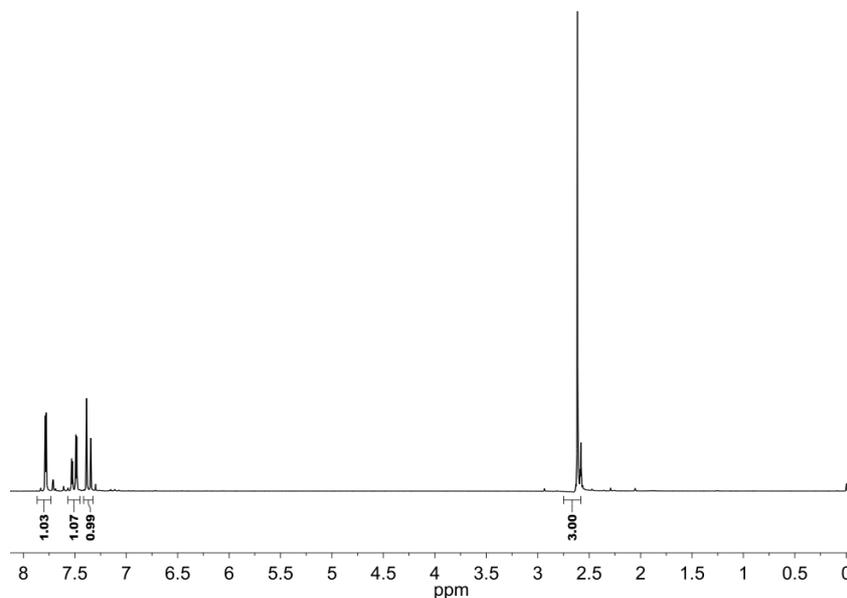
#### Durchführung

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 88,5 g (0,375 mol) 1,4-Dibrombenzol, 125 g AlCl<sub>3</sub> (0,937 mol) und 40,5 ml (0,564 mol) Acetylchlorid gegeben, worauf sich sofort Chlorwasserstoff entwickelte. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 120 °C erhitzt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten, worauf sich die Lösung schwarz-braun färbte. Nachdem die Lösung auf ca. 90 °C abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung aus 495 g Eis, 150 ml Wasser und 315 ml konz. Salzsäure gegeben, wodurch erneut eine starke Chlorwasserstoffentwicklung einsetzte. Die wässrige Phase wurde nun dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, 10%-iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdampfen des Dichlormethans wurde das braun-schwarze Rohprodukt unter Vakuumbedingungen bei ca. 120 °C destilliert, wobei 75 g (0,27 mol) dunkelrotes Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 72 %.

#### Charakterisierung von 2,5-Dibromacetophenon

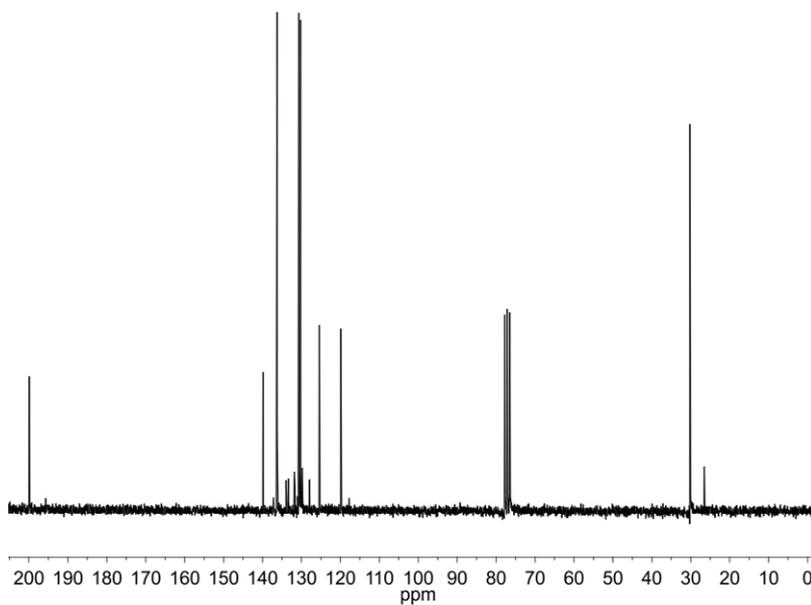
2,5-Dibromacetophenon wurde eindeutig mit Hilfe der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie:



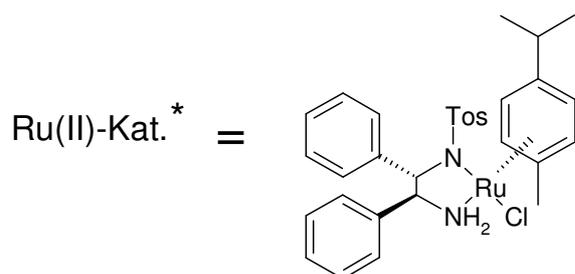
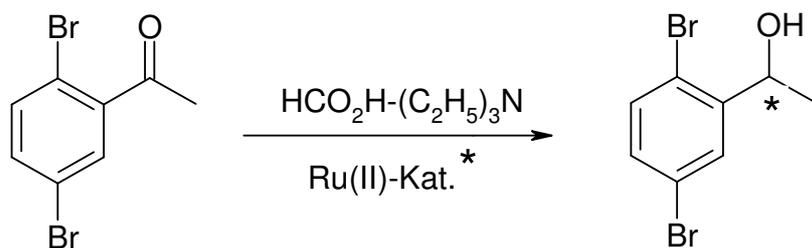
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,61 (*s*, 3 H,  $-\text{C-CH}_3$ ); 7,37 (*d*, 1 H,  $J = 8,6$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ ); 7,51 (*d*, 1 H,  $J = 8,6$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ ); 7,78 (*s*, 1 H,  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ )

### $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie:



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 30,2 ( $-\text{C-CH}_3$ ); 119,9; 125,4; 130,2; 130,7; 136,3; 139,9 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ); 200,1 ( $-\text{C-CH}_3$ )

### 5.1.4.2 Synthese von chiralem 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol<sup>[122-124]</sup>



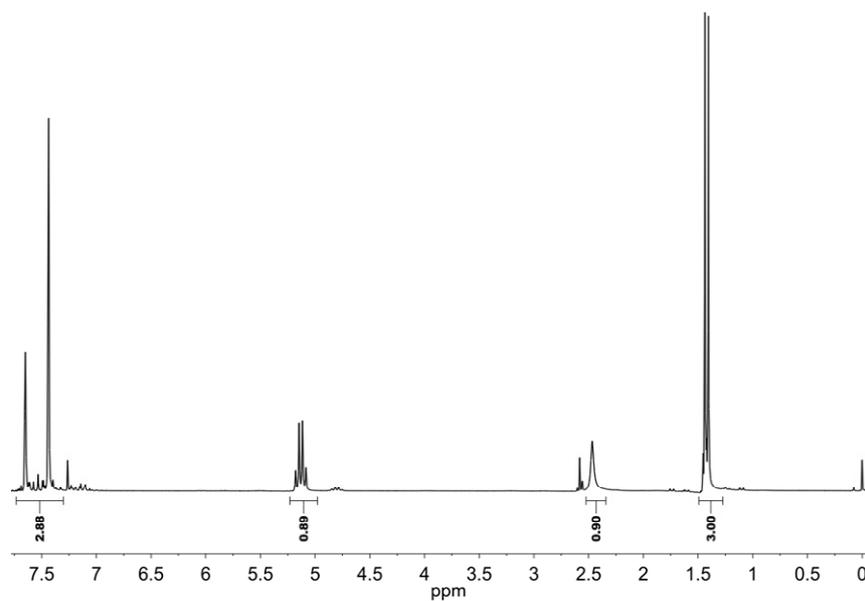
#### Durchführung

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 0,37 g (0,624 mmol) Ru(II)Cl<sub>2</sub>-(*p*-Cymol), 0,2 g (1,24 mmol) 1*S*,2*S*-*N*-*p*-Tosyl-1,2-Diphenylethylendiamin und 2,3 ml Triethylamin in 57,5 ml Isopropanol unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wurde die rote Lösung für eine Stunde bei 85 °C erhitzt und dann das Isopropanol sowie das Triethylamin im Vakuum wieder entfernt, worauf ein gelber Feststoff zurückblieb. Zu dem synthetisierten Katalysator wurden nun 34,6 g (0,125 mol) 2,5-Dibromacetophenon und 62,1 ml eines HCOOH/NET<sub>3</sub>-Azeotrop (5:2) gegeben und die entstandene braun-schwarze Lösung für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Rühren wurden 100 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung hinzugesetzt, anschließend dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase schließlich über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nachdem der Ester wieder abgedampft worden war, wurde das schwarz-braune Rohprodukt bei ca. 130 °C im Vakuum destilliert, worauf 28,4 g (0,102 mol) farbloses Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 81 %.

#### Charakterisierung von 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol

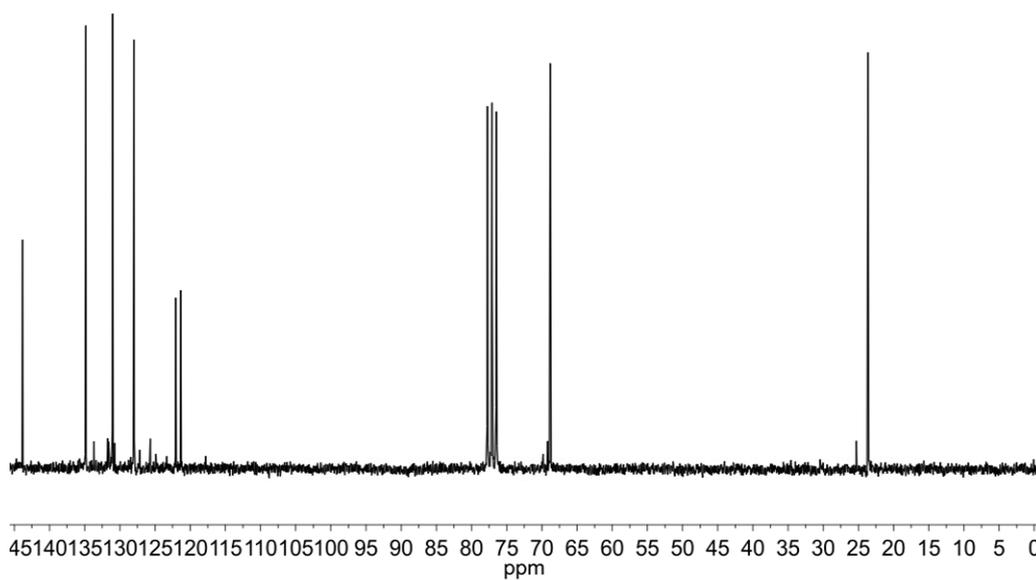
1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol wurde eindeutig mit Hilfe der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### $^1\text{H}$ -Spektroskopie:



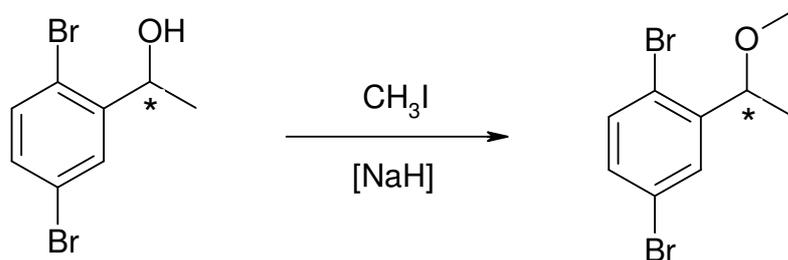
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,43 (*d*, 3 H,  $J = 6,4$  Hz,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 2,47 (*s*, 1 H, -OH); 5,13 (*q*, 1 H,  $J = 6,4$  Hz,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 7,44-7,64 (*m*, 3 H,  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ )

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 23,7 ( $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 68,7 ( $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 121,4; 122,0; 128,0; 130,9; 134,9; 143,8 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ )

### 5.1.4.3 Synthese von chiralem 1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol<sup>[125,126]</sup>



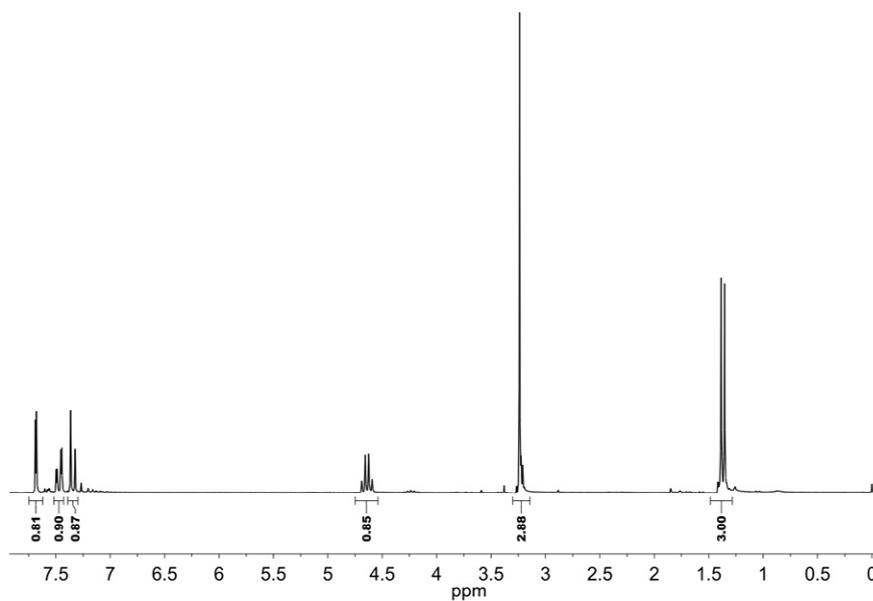
#### Durchführung

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Metallrückflusskühler wurden 28,4 g (0,102 mol) 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol in 305 ml absolutem THF unter Argonatmosphäre gelöst und anschließend mit 6,1 g (0,15 mol) Natriumhydrid (55-65 %) versetzt. Nachdem die einsetzende Wasserstoffentwicklung nahezu abgeklungen war, wurden 25,4 ml (0,406 mol) Methyljodid hinzugesetzt und die orange Suspension für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Rühren wurden unter Eiskühlung 250 ml Wasser hinzugesetzt, worauf eine gelbe Lösung entstand. Überschüssiges Methyljodid und das THF wurden abgedampft, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und schließlich über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdampfen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde das rot-braune Rohprodukt im Vakuum destilliert, worauf 24,5 g (0,083 mol) leicht gelbes Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 82 %. Der *ee*-Wert, welcher mit Hilfe der enantioselektiven Gaschromatographie bestimmt wurde, betrug 88 %.

#### Charakterisierung von 1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol

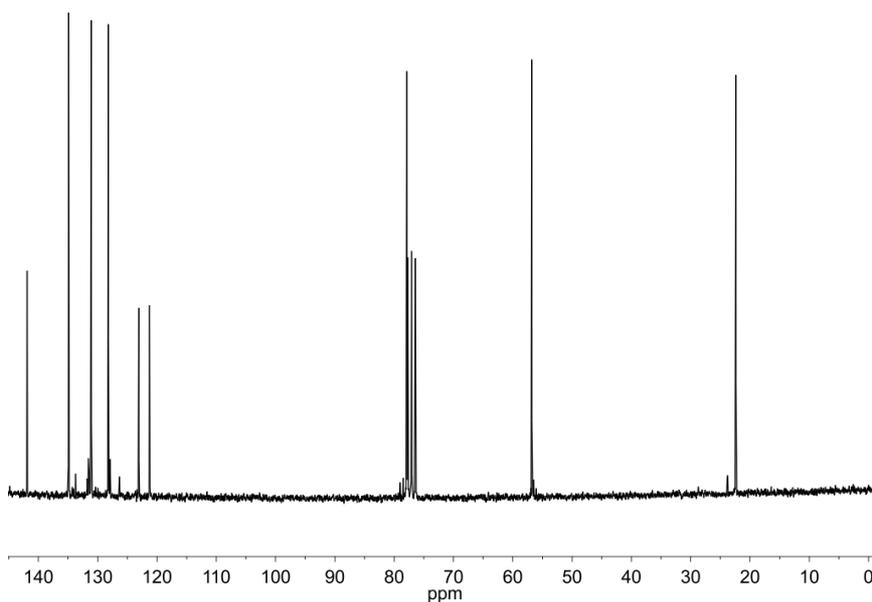
1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol wurde eindeutig mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### $^1\text{H}$ -Spektroskopie:



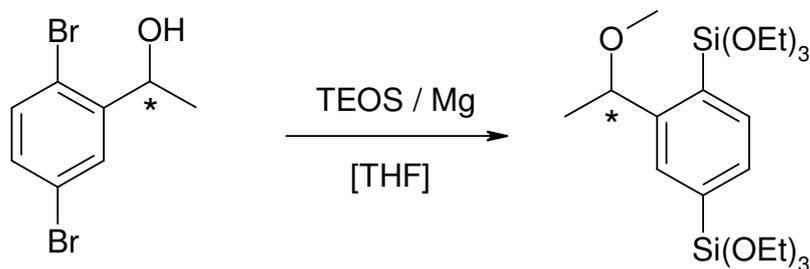
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,37 (*d*, 3 H,  $J = 6,4$  Hz,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 3,25 (*s*, 3 H,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ); 4,65 (*q*, 1 H,  $J = 6,4$  Hz,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 7,34 (*d*, 1 H,  $J = 8,3$  Hz  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ ); 7,47 (*d*, 1 H,  $J = 8,3$  Hz  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ ); 7,68 (*s*, 1 H,  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ )

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 23,7 ( $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 56,8 ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ); 77,9 ( $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 121,1; 122,9; 128,2; 131,2; 134,7; 142,1 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ )

#### 5.1.4.4 Synthese von chiralem BTEMEB



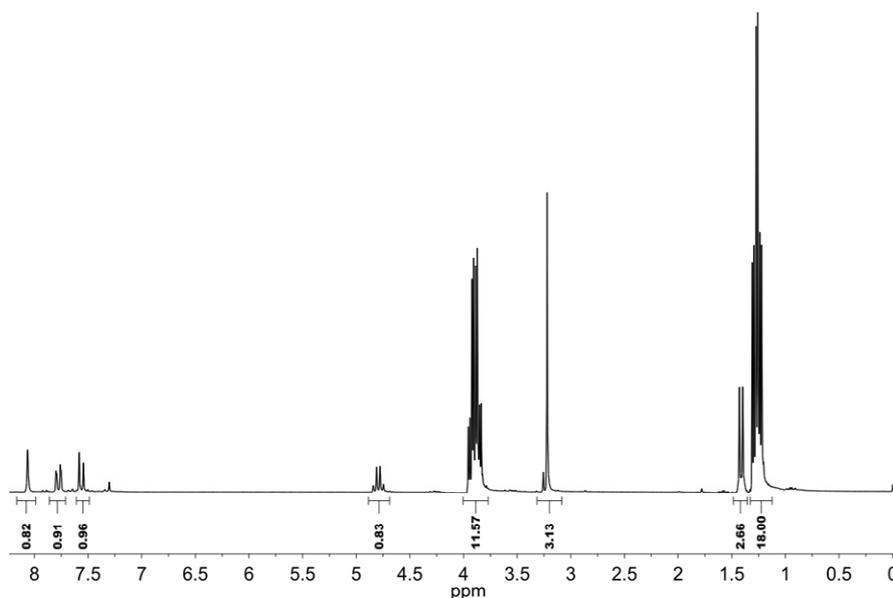
#### Durchführung

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 96 ml (0,428 mol) TEOS, 65 ml absolutes THF und 3,15 g (0,132 mol) Magnesium-Späne gegeben und auf 95 °C erhitzt. Nun wurden 12,6 g (0,043 mol) 1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol in 22 ml THF mit Hilfe des Tropftrichters über einen Zeitraum von einer Stunde zugesetzt und anschließend für weitere 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt, worauf sich die Reaktionsmischung gelb färbte. Nach dem Abkühlen wurde das THF verdampft, wobei während der Reaktion gebildete Magnesiumsalze ausfielen. Nach Zugabe von 30 ml Hexan wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, das Hexan unter vermindertem Druck wieder entfernt und das überschüssige TEOS abdestilliert. Anschließend wurde das braune Rohprodukt im Vakuum bei ca. 160 °C in einer Kugelrohrdestille destilliert, worauf 7,8 g (0,017 mol) farbloses Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 40 %. Der *ee*-Wert der Verbindung konnte nicht durch enantioselektive Gaschromatographie bestimmt werden, da sich das chirale BTEMEB nicht mit Hilfe der chiralen Säule trennen ließ. Der *ee*-Wert muss aber derselbe sein wie des zuvor synthetisierten chiralen 1,4-Dibrom-2-(1-methoxyethyl)benzol, das heißt ebenfalls 88 %.

#### Charakterisierung von BTEMEB

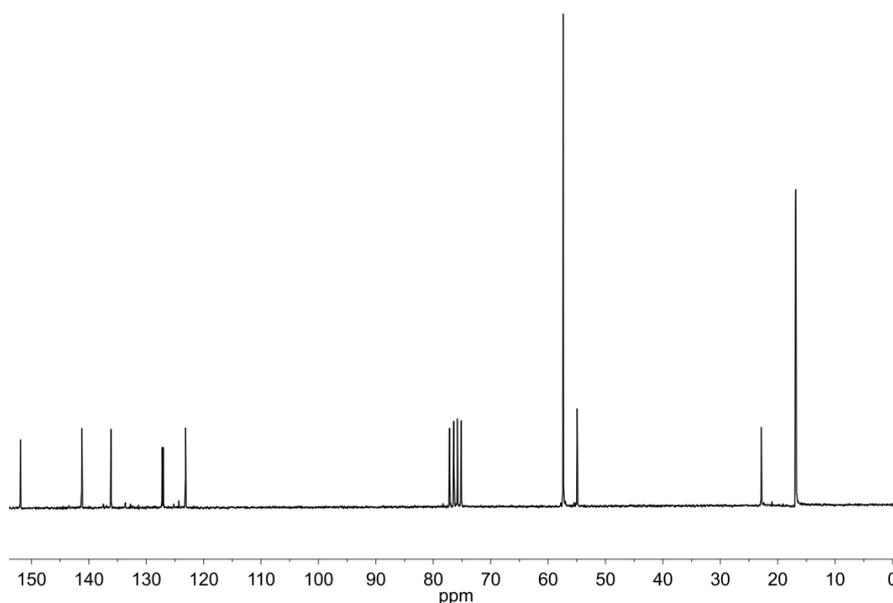
BTEMEB wurde eindeutig mit Hilfe der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie der IR-Spektroskopie charakterisiert.

### $^1\text{H}$ -Spektroskopie:



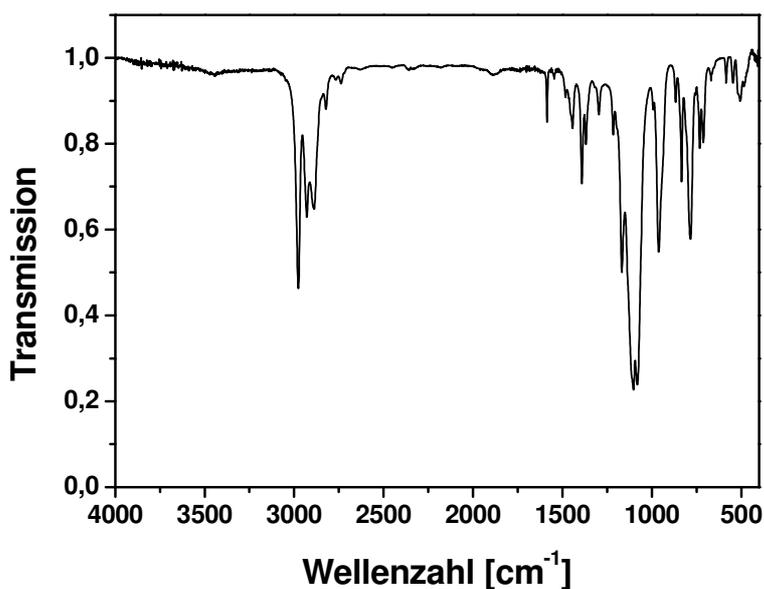
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,26 (*t*, 18 H,  $J = 7,11$  Hz,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1,41 (*d*, 3 H,  $J = 6,23$  Hz,  $(-\text{CH-CH}_3)$ ); 3,22 (*s*, 3 H,  $-\text{O-CH}_3$ ); 3,89 (*q*, 12 H,  $J = 7,11$  Hz,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 4,79 (*q*, 1 H,  $J = 6,23$  Hz,  $-\text{CH-CH}_3$ ); 7,56 (*d*, 1 H,  $J = 7,68$  Hz  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ ); 7,77 (*d*, 1 H,  $J = 7,68$  Hz  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ ); 8,04 (*s*, 1 H,  $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}$ )

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 16,9 ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 22,9 ( $-\text{CH-CH}_3$ ); 54,9 ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 57,4 ( $-\text{O-CH}_3$ ); 77,2 ( $-\text{CH-CH}_3$ ); 123,2; 127,0; 127,2; 136,2; 141,2; 151,9 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ )

IR-Spektroskopie:

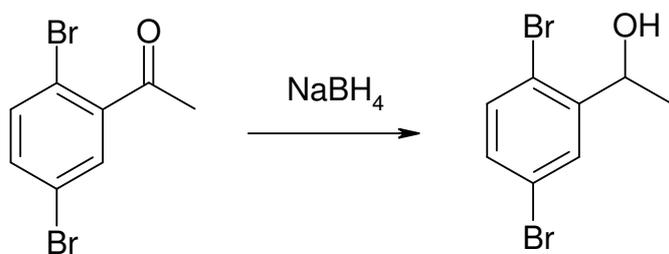


FT-IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2976, 2929, 2887 [ $\nu(\text{C-H})$ ]; 1585 [ $\nu(\text{C=C})$ ]; 1442, 1390, 1367 [ $\delta(\text{C-H})$ ]; 1167, 1102, 1080 [ $\nu(\text{C-O})$ ;  $\nu(\text{Si-O})$ ]; 961 [ring breathing]; 783 [ $\delta(\text{C-H})$ ]

### 5.1.5 Synthese von racemischem BTEMEB

Racemisches BTEMEB wurde synthetisiert, um den *ee*-Wert des chiralen Präkursors mit Hilfe der enantioselektiven Gaschromatographie zu bestimmen. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Synthesen liegt im Reaktionsschritt der Hydrierung von 2,5-Dibromacetophenon zum racemischen 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol, welcher nun asymmetrisch mit  $\text{NaBH}_4$  wie im Folgenden beschrieben durchgeführt wurde. Die anderen Syntheseschritte zum racemischen BTEMEB entsprechen in der Durchführung derer des chiralen BTEMEB.

#### Synthese von racemischem 1-(2,5-Dibromphenyl)ethanol<sup>[127]</sup>



In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 25 g (0,09 mol) 2,5-Dibromacetophenon in 720 ml Ethanol gelöst und anschließend unter Eiskühlung mit 13,7 g (0,362 mol) NaBH<sub>4</sub> versetzt, worauf eine leichte Wasserstoffentwicklung einsetzte. Die Reaktionsmischung wurde nun 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach diesem Zeitraum wurde zu der nun schwach gelben Suspension 400 ml gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegeben, worauf eine starke Wasserstoffentwicklung einsetzte. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und das Ethanol vollständig verdampft. Die wässrige Phase wurde nun mit Diethylether extrahiert, je einmal mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl- bzw. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Nacht über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Ether wurde abrotiert und das gelb-braune Rohprodukt bei 125 °C im Vakuum destilliert, worauf 17,3 g (0,061 mol) farbloses Endprodukt erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 67 %.

## 5.2 PMO-Synthesen

Die PMO-Verbindungen in dieser Arbeit wurden durch Hydrolyse und Kondensation der oben aufgeführten Organosilica-Präkursoren BTEBP, BTET, BTEB bzw. BTEMEB in Gegenwart eines geeigneten Tensids als Strukturdirektor unter sauren oder alkalischen Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Tenside als Strukturdirektoren in dieser Arbeit sind in der folgenden **Tabelle 23** zusammengestellt:

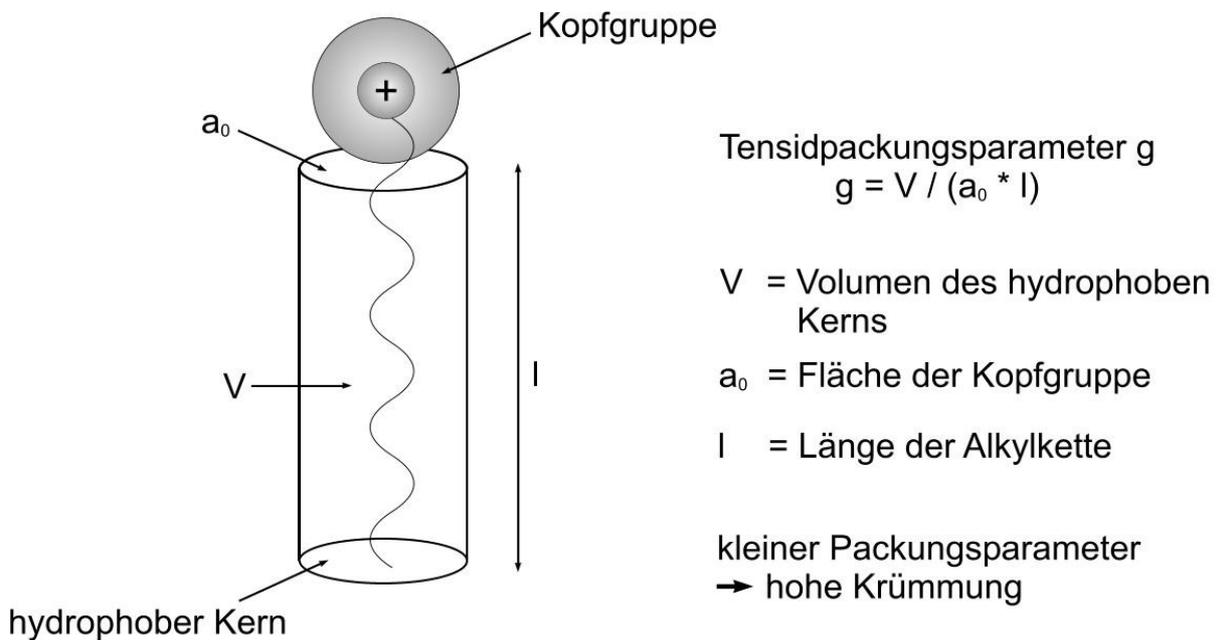
**Tabelle 23:** Zusammenstellung der verwendeten Strukturdirektoren für die PMO-Synthesen in dieser Arbeit.

Verwendete Strukturdirektoren	
OTAC (Octadecyltrimethylammoniumchlorid)	$\text{H}_{37}\text{C}_{18}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
CTAC (Cetyltrimethylammoniumchlorid)	$\text{H}_{33}\text{C}_{16}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
Brij 56	$\text{H}_{33}\text{C}_{16}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$
Brij 76	$\text{H}_{37}\text{C}_{18}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$
Brij 700	$\text{H}_{37}\text{C}_{18}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{100}\text{OH}$
P123	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}$
F127	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}$

Die Tenside OTAC, Brij 56 und Brij 76 sowie das Triblockcopolymer P123 führen in der Regel zu 2D-hexagonalen strukturierten PMOs, während man mit Brij 700 und dem Triblockcopolymer F127 kubische Produkte erhalten kann. Die Ausbildung von kubischen Mesophasen kann bedingt durch einen größeren Polyethylenoxid-Anteil mit dem kleineren Packungsparameter  $g$  ( $g = V/a_0l$ )<sup>[128]</sup> (**Abbildung 89**) und der damit verbundenen stärkeren Krümmung der Micellen der genannten Tenside im Vergleich zu denen, welche zu hexagonalen Verbindungen führen, erklärt werden. Der Packungsparameter  $g$  liegt in der Regel zwischen 0 und 1, wobei sich die folgenden Existenzbereiche für die verschiedenen Micellentypen abschätzen lassen:

$g < 1/3$	Kugelmicellen	isotrope Lösung
$1/3 < g < 1/2$	Stäbchenmicellen	Kubische / hexagonale lyotrope Phase
$1/2 < g < 1$	Doppelschichten	lamellare lyotrope Phase

Mit dem Tensid CTAC ist es ferner möglich in erster Linie von der Konzentration abhängig sowohl hexagonale als auch kubische Materialien zu synthetisieren. Die Durchführungen der PMO-Synthesen mit den oben aufgeführten Präkursoren sind jeweils analog und unterscheiden sich nur in den molaren Verhältnissen der Reaktionsteilnehmer bzw. der Reaktionsparameter. Daher werden nun im Folgenden zunächst die allgemeinen Synthesevorschriften (ASV) mit den jeweiligen SDAs beschrieben. Für die eigentlichen PMO-Synthesen mit den unterschiedlichen Präkursoren werden dann die molaren Verhältnisse der Reaktanden sowie die Reaktionsparameter tabellarisch aufgeführt.



**Abbildung 89:** Beschreibung und Definition des Packungsparameters  $g$ .

## **5.2.1 Allgemeine Synthesevorschriften (ASV)**

### **5.2.1.1 ASV 1: Synthese mit OTAC als SDA**

In einem Becherglas wurden OTAC und NaOH bei Raumtemperatur in entmineralisiertem Wasser vollständig gelöst. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich für 24 h bei 95 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 8 h durchgeführt.

### **5.2.1.2 ASV 2: Synthesen mit CTAC als SDA**

In einem Becherglas wurde CTAC bei Raumtemperatur in entmineralisiertem Wasser und konzentrierter Salzsäure (32 %) vollständig gelöst. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 24 h bei 40 °C gerührt und schließlich für 24 h bei 95 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 24 h durchgeführt.

### **5.2.1.3 ASV 3: Synthese mit Brij 56 als SDA**

In einem Becherglas wurde Brij 56 bei ca. 50 °C in entmineralisiertem Wasser und Salzsäure (2M) vollständig gelöst. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 20 h bei 50 °C gerührt und schließlich für 24 h bei 90 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 48 h durchgeführt.

#### **5.2.1.4 ASV 4: Synthese mit Brij 76 als SDA**

In einem Becherglas wurde Brij 76 bei ca. 50 °C in entmineralisiertem Wasser und Salzsäure (2M) vollständig gelöst. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 20 h bei 50 °C gerührt und schließlich für 24 h bei 90 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 48 h durchgeführt.

#### **5.2.1.5 ASV 5: Synthese mit Brij 700 als SDA**

In einem Becherglas wurde Brij 700 bei ca. 50 °C in Salzsäure (0,1M) vollständig gelöst sowie Trimethylbenzol (TMB) hinzugesetzt. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich für 24 h bei 100 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 7 Tagen durchgeführt.

#### **5.2.1.6 ASV 6: Synthese mit P123 als SDA**

In einem Becherglas wurde P123 bei Raumtemperatur in entmineralisiertem Wasser und konzentrierter Salzsäure (32 %) vollständig gelöst. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 20 h bei 40 °C gerührt und schließlich für 24 h bei 100 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 48 h durchgeführt.

### 5.2.1.7 ASV 7: Synthese mit F127 als SDA

In einem Becherglas wurde F127 und Kaliumsulfat bei 40 °C in Salzsäure (2M) vollständig gelöst. Anschließend wurde der Organosilica-Präcursor hinzugegeben und danach die Reaktionsmischung zunächst für 24 h bei 40 °C gerührt und schließlich für 24 h bei 80 °C im Autoklaven hydrothermal behandelt. Das erhaltene Produkt in Form eines weißen Pulvers wurde nun abfiltriert, dreimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde mit einer Mischung aus Ethanol / konz. HCl im Verhältnis 100 : 3 in einer Soxhlet-Apparatur innerhalb von 48 h durchgeführt.

## 5.2.2 Synthese von Biphenyl-verbrückten PMOs

### 5.2.2.1 Alkalische Synthese mit OTAC als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 1 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle.24**):<sup>[49]</sup>

**Tabelle 24:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts A1.

Produkt	BTEBP	OTAC	NaOH	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>A1</b>	1	1,28	12,16	1400	24h / RT; 24h / 95 °C

### 5.2.2.2 Saure Synthesen

#### I.) Synthesen mit P123 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 6 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 25**):

**Tabelle 25:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts A2.

Produkt	BTEBP	P123	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>A2</b>	1	0,068	9,7	800	24h / 60 °C; 24h / 85 °C

## II.) Synthesen mit Brij 76 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 4 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 26**):

**Tabelle 26:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts A3.

Produkt	BTEBP	Brij 76	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>A3</b>	1	0,45	0,66	367	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

## III.) Synthesen mit Brij 56 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 3 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 27**):

**Tabelle 27:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts A4.

Produkt	BTEBP	Brij 56	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>A4</b>	1	0,45	0,66	367	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

## 5.2.3 Synthese von Thiophen-verbrückten PMOs

### 5.2.3.1 Saure Synthesen

#### I.) Synthesen mit P123 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 6 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 28**):

**Tabelle 28:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte B1-B3.

Produkt	BTET	P123	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>B1</b>	1	0,068	1,15	821	20h / 40 °C; 24h / 100 °C
<b>B2</b>	1	0,068	1,15	821	20h / 40 °C; 24h / 120 °C
<b>B3</b>	1	0,068	1,15	821	20h / 40 °C; 24h / 140 °C

## II.) Synthesen mit Brij 76 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 4 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 29 und 30**):

**Tabelle 29:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts B4.

Produkt	BTET	Brij 76	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>B4</b>	1	0,27	9,5	54	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

**Tabelle 30:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte B5-B9.

Produkt	BTET	Brij 76	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>B5</b>	1	0,27	0,2 (0,1M HCl)	252	20h / 50 °C; 24h / 90 °C
<b>B6</b>	1	0,27	0,45 (0,1M HCl)	109	20h / 50 °C; 24h / 90 °C
<b>B7</b>	1	0,27	0,65 (0,1M HCl)	-	20h / 50 °C; 24h / 90 °C
<b>B8</b>	1	0,27	6,49 (1M HCl)	-	20h / 50 °C; 24h / 90 °C
<b>B9</b>	1	0,27	13 (2M HCl)	-	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

## III.) Synthesen mit Brij 56 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 3 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 31**):

**Tabelle 31:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts B10.

Produkt	BTET	Brij 56	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>B10</b>	1	0,27	9,5	54	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

## IV.) Synthesen mit Brij 700 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 5 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 32**):

**Tabelle 32:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts B11.

Produkt	BTET	Brij 700	HCl	TMB	Temperatur / Zeit
<b>B11</b>	1	0,0128	0,6	0,5	24h / RT; 24h / 100 °C

## V.) Synthesen mit CTAC als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 2 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 33**):

**Tabelle 33:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts B12.

Produkt	BTET	CTAC	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>B12</b>	1	0,846	33,8	641	24h / 40 °C; 24h / 95 °C

## VI.) Synthesen mit F127 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 7 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 34**):

**Tabelle 34:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts B13.

Produkt	BTET	F127	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	Temperatur / Zeit
<b>B13</b>	1	0,0247	0,0139	9,23	24h / 40 °C; 24h / 100 °C

### 5.2.3.2 Alkalische Synthesen mit OTAC als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 1 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 35**):

**Tabelle 35:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte B14-B17.

Produkt	BTEMEB	OTAC	NaOH (0,1M)	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>B14</b>	1	0,96	1,26	-	24h / RT; 24h / 95 °C
<b>B15</b>	1	0,96	0,34	409	24h / RT; 24h / 95 °C
<b>B16</b>	1	0,96	0,11	535	24h / RT; 24h / 95 °C
<b>B17</b>	1	0,96	0,03	577	24h / RT; 24h / 95 °C

## 5.2.4 Synthese von bifunktionellen PMOs

### 5.2.4.1 Synthese von bifunktionellen PMOs mit Thiophen-/Benzol-Brücken

#### I.) Synthesen mit P123 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 6 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 36**):

**Tabelle 36:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte C1-C7.

Produkt	BTET/BTEB	P123	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>C1-C7</b>	1	0,068	1,15	821	20h / 40 °C; 24h / 100 °C

Ferner wurden folgende molare Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB verwendet (**Tabelle 37**):

**Tabelle 37:** Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren in den Synthesen für die Produkte C1-C7.

Produkt	BTET	BTEB
<b>C1</b>	1	0
<b>C2</b>	5	1
<b>C3</b>	3	1
<b>C4</b>	1	1
<b>C5</b>	1	3
<b>C6</b>	1	5
<b>C7</b>	0	1

#### II.) Synthesen mit Brij 76 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 4 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 38**):

**Tabelle 38:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte C8-C14.

Produkt	BTET/BTEB	Brij 76	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>C8-C14</b>	1	0,27	9,5	54	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

Ferner wurden folgende molare Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB verwendet (**Tabelle 39**):

**Tabelle 39:** Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren in den Synthesen für die Produkte C8-C14.

Produkt	BTET	BTEB
<b>C8</b>	1	0
<b>C9</b>	5	1
<b>C10</b>	3	1
<b>C11</b>	1	1
<b>C12</b>	1	3
<b>C13</b>	1	5
<b>C14</b>	0	1

### III.) Synthesen mit Brij 56 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 3 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 40**):

**Tabelle 40:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte C15-C21.

Produkt	BTET/BTEB	Brij 56	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>C15-C21</b>	1	0,27	9,5	54	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

Ferner wurden folgende molare Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB verwendet (**Tabelle 41**):

**Tabelle 41:** Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren in den Synthesen für die Produkte C15-C21.

Produkt	BTET	BTEB
<b>C15</b>	1	0
<b>C16</b>	5	1
<b>C17</b>	3	1
<b>C18</b>	1	1
<b>C19</b>	1	3
<b>C20</b>	1	5
<b>C21</b>	0	1

## 5.2.4.2 Synthese von bifunktionellen PMOs mit Thiophen-/Ethan-Brücken

### I.) Synthesen mit P123 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 6 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 42**):

**Tabelle 42:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte D1-D5.

Produkt	BTET/BTEE	P123	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>D1-D5</b>	1	0,068	1,15	821	20h / 40 °C; 24h / 100 °C

Ferner wurden folgende molare Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEE verwendet (**Tabelle 43**):

**Tabelle 43:** Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren in den Synthesen für die Produkte D1-D5.

Produkt	BTET	BTEE
<b>D1</b>	1	0
<b>D2</b>	3	1
<b>D3</b>	1	1
<b>D4</b>	1	3
<b>D5</b>	0	1

### II.) Synthesen mit Brij 76 als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 4 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 44**):

**Tabelle 44:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte D6-D10.

Produkt	BTET/BTEE	Brij 76	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>D6-D10</b>	1	0,27	9,5	54	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

Ferner wurden folgende molare Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEE verwendet (**Tabelle 45**):

**Tabelle 45:** Mischungsverhältnisse der Organosilica-Präkursoren in den Synthesen für die Produkte D6-D10.

Produkt	BTET	BTEE
<b>D6</b>	1	0
<b>D7</b>	3	1
<b>D8</b>	1	1
<b>D9</b>	1	3
<b>D10</b>	0	1

## 5.2.5 Synthese von Benzylether-verbrückten PMOs

### 5.2.5.1 Saure Synthesen

#### I.) Synthesen mit P123 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 6 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 46**):

**Tabelle 46:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts E1.

Produkt	BTEMEB	P123	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>E1</b>	1	0,068	1,15	821	20h / 40 °C; 24h / 100 °C

#### II.) Synthesen mit Brij 76 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 4 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 47**):

**Tabelle 47:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts E2.

Produkt	BTEMEB	Brij 76	HCl	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>E2</b>	1	0,19	8,24	55	20h / 50 °C; 24h / 90 °C

#### III.) Synthesen mit Brij 700 als SDA

Die Synthese wurde nach der ASV 5 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 48**):

**Tabelle 48:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthese des Produkts E3.

Produkt	BTEMEB	Brij 700	HCl (2M)	TMB	Temperatur / Zeit
<b>E3</b>	1	0,0128	11,9	0,5	24h / RT; 24h / 100 °C

### 5.2.5.2 Alkalische Synthesen mit OTAC als SDA

Die Synthesen wurden nach der ASV 1 durchgeführt, wobei folgende molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer eingesetzt wurden (**Tabelle 49**):

**Tabelle 49:** Molare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer für die Synthesen der Produkte E4-E7.

Produkt	BTEMEB	OTAC	NaOH (0,1M)	H <sub>2</sub> O	Temperatur / Zeit
<b>E4</b>	1	0,96	1,26	-	24h / RT; 24h / 95 °C
<b>E5</b>	1	0,96	0,34	409	24h / RT; 24h / 95 °C
<b>E6</b>	1	0,96	0,11	535	24h / RT; 24h / 95 °C
<b>E7</b>	1	0,96	0,03	577	24h / RT; 24h / 95 °C

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war auf der einen Seite, neue Synthesemöglichkeiten für Thiophen- bzw. Biphenyl-verbrückte PMO-Materialien zu entwickeln, wobei durch den Einsatz unterschiedlicher Strukturdirektoren sowohl die Mesostrukturen als auch die porösen Eigenschaften der Endprodukte variiert werden sollten. Auf der anderen Seite wurde durch die Verwendung von Mischungen entsprechender Organosilica-Präkursoren versucht, die Darstellung von bifunktionellen PMOs mit zwei unterschiedlichen organischen Brückeneinheiten zu verwirklichen. Letztlich wurden Versuche unternommen, die Synthese eines neuen chiralen Benzylether-verbrückten PMO-Präcursors und dessen Einsatz in der Darstellung eines daraus resultierenden neuen chiralen PMO-Materials zu realisieren.

Zunächst wurde versucht aufbauend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit „*Synthese und Charakterisierung molekularer Vorläuferverbindungen und deren Einsatz in der Darstellung mesoporöser Organosilicas*“ (Jürgen Morell, 2003), Biphenyl-verbrückte PMOs unter Einsatz der SDAs P123 und Brij 76 bzw. Brij 56 zu synthetisieren. Es konnten allerdings nur Produkte mit einer wurmlochartigen Mesostruktur und einem als gering einzuschätzenden Ordnungsgrad der Porensysteme erhalten werden. Dafür lagen die Werte sowohl für die Porengrößen als auch für die spezifischen Oberflächen in einem Bereich, der auch für den Einsatz der aufgeführten Tenside zu erwarten war. Auch durch die Variation verschiedenster Syntheseparameter konnten keine besseren Ergebnisse in Bezug auf den Ordnungsgrad in den Endprodukten erhalten werden. Ferner wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von Biphenyl-verbrückten PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden durchgeführt. Anhand von *in situ*-SAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung sowohl die Ordnung der Mesophase als auch der kristallähnlichen Bereiche innerhalb der Porenwände dieser Materialien simultan als ein Resultat eines hochkooperativen Prozesses abläuft.

Des Weiteren konnten unter Verwendung verschiedener SDAs die Darstellung Thiophen-verbrückter PMO-Materialien mit unterschiedlichen Mesostrukturen bzw. porösen Eigenschaften verwirklicht werden. Mit P123 konnte ein hochgeordnetes PMO mit 2D-hexagonaler Porenstruktur (Raumgruppe:  $p6mm$ ) erhalten werden, wobei die Porengröße bei 5,6 nm und die spezifische Oberfläche bei 414 m<sup>2</sup>/g lag. Mit Hilfe von TG/MS-Messungen konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen bis ca. 400 °C thermisch stabil sind und die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Messungen ergaben, dass Si-C-Bindungsspaltungen während der PMO-

Synthese mit einem sehr geringen Anteil von nur bis zu 4 % auftraten. Eine Steigerung der Porengröße in den Endprodukten durch eine erhöhte Temperatur während der Hydrothermalbehandlung ging allerdings mit einer starken Erniedrigung der mesostrukturellen Ordnung einher.

Auch unter der Verwendung von Brij 76 bzw. Brij 56 als SDAs konnten 2D-hexagonale Thiophen-verbrückte PMO-Materialien mit einem sehr hohen Grad an mesoskopischer Ordnung (Raumgruppe:  $p6mm$ ) dargestellt werden. Die Porengröße bzw. spezifische Oberfläche für das mit Brij 76 hergestellte Produkt lagen bei 3,2 nm bzw. 926 m<sup>2</sup>/g, während die entsprechenden Werte 3,0 nm bzw. 955 m<sup>2</sup>/g für die mit Brij 56 erhaltenen Verbindungen betragen. Ferner wurde anhand der Synthesen mit Brij 76 als SDA die pH-Abhängigkeit der mesoskopischen Ordnung in den PMO-Endprodukten untersucht. Es konnte dargelegt werden, dass der mesostrukturelle Ordnungsgrad mit sinkendem pH-Wert stark zunahm, was durch die Ausbildung der (110)- bzw. (200)-Reflexe in den entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogrammen ersichtlich wurde.

Neben diesen Synthesen von 2D-hexagonal strukturierten PMOs wurde außerdem versucht, auch Thiophen-verbrückte Produkte mit kubischer Symmetrie der Porensysteme darzustellen. Mit dem SDA Brij 700 konnte ein kubisches PMO (Raumgruppe:  $Im\bar{3}m$ ) erhalten werden. Das zu der reinen Silicaphase SBA-16 isostrukturelle Material wies einen Porendurchmesser von 2,5 nm und eine spezifische Oberfläche von 466 m<sup>2</sup>/g auf. Ein weiteres Thiophen-PMO mit kubischer Mesostruktur (Raumgruppe:  $Pm\bar{3}n$ ) konnte mit dem Tensid CTAC unter sauren Synthesebedingungen dargestellt werden. Die Struktur entsprach derer des reinen Silicas SBA-1 und das PMO-Produkt besaß eine extrem große spezifische Oberfläche von 1478 m<sup>2</sup>/g mit einer Porengröße von 2,2 nm. Schließlich wurden noch Versuche unternommen, auch mit F127 als SDA PMOs mit kubischer Porensymmetrie zu erlangen. Es konnte hier allerdings nur ein Material mit einer wurmlochartigen Mesostruktur und einem limitiertem Ordnungsgrad erhalten werden. Der Porendurchmesser lag bei 4,4 nm mit einer spezifischen Oberfläche von 304 m<sup>2</sup>/g. Es ist noch zu erwähnen, dass die Versuche, Thiophen-verbrückte PMOs auch unter alkalischen Synthesebedingungen zu erhalten, nur zu reinen Silicas als Endprodukte führten, was auf eine vollständige Hydrolyse der Si-C-Bindungen des Organosilica-Präcursors BTET bei den eingestellten alkalischen pH-Werten während der Synthesen zurückzuführen ist.

Ein weiterer Schwerpunkt der zugrunde liegenden Arbeit war die Synthese von bifunktionellen PMO-Materialien mit zwei unterschiedlichen organischen Brücken innerhalb

der Porennetzwerke. Hierzu wurden Mischungen der Organosilica-Präkursoren BTET und BTEB bzw. BTET und BTEE für die Synthesen verwendet. Es resultierten daraus zum einen bifunktionelle PMOs mit verschiedenen Anteilen an Thiophen- und Benzol-Brücken und zum anderen Produkte mit Mischungen von Thiophen- und Ethan-Brücken in den Porenwänden. Unter Verwendung von unterschiedlichen SDAs konnten so mehrere Mischungsreihen bifunktionaler PMO-Produkte erhalten werden. So konnten unter Einsatz von P123 und Brij 76 bzw. Brij 56 als SDAs drei verschiedene Mischungsreihen von bifunktionalen PMO-Materialien mit Thiophen- und Benzol-Brücken erstellt werden. Alle Endprodukte wiesen dabei hochgeordnete 2D-hexagonale Porensysteme (Raumgruppe:  $p6mm$ ) auf und es konnte kein Verlust an mesostruktureller Ordnung in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen der Präkursoren in den eingesetzten Synthesemischungen beobachtet werden. Im Falle der mit P123 hergestellten Produkte nahmen mit steigendem Thiophen-Brückengehalt die Porengrößen von 4,8 auf 5,4 nm zu und die spezifischen Oberflächen hingegen von 800 auf 440 m<sup>2</sup>/g ab. Die Porengrößen der mit Brij 76 als SDA erhaltenen PMOs lagen alle bei 3,3 nm und die spezifischen Oberflächen variierten zwischen 1020 und 1130 m<sup>2</sup>/g. Im Falle der mit Brij 56 synthetisierten Mischungsreihe ergaben sich Porengrößen von 3,0 bis 3,1 nm und spezifische Oberflächen zwischen 1102 und 1308 m<sup>2</sup>/g für die erlangten PMO-Endprodukte. Mit Hilfe von Raman- und <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass die relativen Anteile der organischen Brücken proportional zu den Verhältnissen der jeweiligen Präkursoren in den eingesetzten Reaktionsmischungen waren.

Mit Brij 76 als Tensid konnten auch bifunktionelle PMOs mit Thiophen- und Ethan-Brücken dargestellt werden. Die Produkte wiesen alle 2D-hexagonale Mesostrukturen auf (Raumgruppe:  $p6mm$ ), wobei sich der Ordnungsgrad unabhängig von den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der beiden Organosilica-Präkursoren BTET und BTEE in den ausgehenden Synthesemischungen zeigte. Es ließ sich beobachten, dass mit steigendem Ethan-Brückenanteil in den PMO-Endprodukten die Porengrößen von 3,2 auf 3,5 nm und die spezifischen Oberflächen von 993 auf 1146 m<sup>2</sup>/g anstiegen. Im Falle der Syntheseveruche für bifunktionelle PMOs mit P123 als SDA konnten nur bis zu einem Mischungsverhältnis der Präkursoren von 1:1 mesostrukturierte Verbindungen erhalten werden. Bei einem höheren Anteil von BTEE in der Synthesemischung wurden nur mikroporöse Verbindungen erlangt. Als Grund für diese Ergebnisse wurde der höhere pH-Wert in den Synthesen mit P123 als SDA im Vergleich zu denen mit Brij 76 als Tensid und die damit verbundenen zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Präkursoren BTET und BTEE angenommen. Dieser Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten trat demnach

offensichtlich aufgrund des deutlich niedrigeren pH-Werts in den Synthesversuchen mit Brij 76 als SDA nicht auf.

Der abschließende Schwerpunkt dieser Arbeit war die Synthese eines neuen chiralen PMO-Materials. Zunächst wurde eine Syntheseroute für den neuen chiralen Benzylether-verbrückten PMO-Präcursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol (BTEMEB) entworfen und dessen Darstellung über eine Vierstufenreaktion ausgehend von 1,4-Dibrombenzol realisiert. Der chirale Präcursor konnte mit einem *ee*-Wert von 88 % synthetisiert werden. Unter Verwendung von BTEMEB in Gegenwart des SDA Brij 76 konnte anschließend ein neues chirales Benzylether-verbrücktes PMO mit einer Porengröße von 2,3 nm und einer spezifischen Oberfläche von 818 m<sup>2</sup>/g erhalten werden. Die Struktur des PMO-Produkts musste allerdings nicht als hexagonal sondern als wurmlochartig angesehen werden, da die langweitreichende Ordnung der Mesoporen fehlte. Die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Messungen zeigten, dass während der PMO-Synthese unter den stark sauren Synthesebedingungen ca. 15 % der Si-C-Bindungen des Präcursors hydrolysiert waren. Die Chiralität sowohl in dem Präcursor BTEMEB als auch in der PMO-Verbindung konnte über Messungen der optischen Aktivität nachgewiesen werden. Ferner konnten in weiteren Synthesversuchen mit den SDAs P123 bzw. Brij 700 keine PMOs sondern nur ungeordnete und un- bzw. mikroporöse Endprodukte erlangt werden. Auch unter alkalischen Bedingungen mit OTAC als SDA konnten keine weiteren chiralen PMOs dargestellt werden. Diese Synthesversuche lieferten zum einen aufgrund vollständiger Hydrolyse der Si-C-Bindungen von BTEMEB nur reine Silicas bzw. zum anderen nur ungeordnete Organosilicas als Endprodukte.

Ausblickend lässt sich sagen, dass man an einige Ver- bzw. Anwendungen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten PMO-Materialien denken könnte. So könnten die Biphenyl- und Thiophen-verbrückten PMOs eine weitere Verwendung in der Wirt-Gast-Chemie finden. Biphenyl-verbrückte Materialien könnten für die Immobilisierung von großen Bio-Molekülen wie beispielsweise Proteine dienen, während man die Thiophen-verbrückten Produkte zur Einlagerung von thiophilen Spezies nutzen könnte. Hier ist vor allem an die Ionen von den Edelmetallen Gold, Silber und Kupfer zu denken, wodurch über eine anschließende Reduktion der Aufbau von Nano-Partikeln bzw. -Drähten möglich sein könnte. Denkt man nur an eine beschichtete Oberfläche des Wirt-Materials könnten solche Einlagerungsverbindungen dann wiederum eine Anwendung in der heterogenen Katalyse finden. Des Weiteren könnte eine Verwendung der Thiophen-verbrückten PMOs in der Reinigung von mit giftigen Schwermetallionen der Elemente Quecksilber und Blei verseuchten Abwässern

liegen. Es sollte allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Nucleophilie des Thiophen-Rings im Vergleich zu Thiolen bzw. organischen Sulfiden geringer ist, so dass diese Stoffklassen wahrscheinlich besser für die angesprochenen Einlagerungsversuche geeignet wären. Die erhaltenen bifunktionellen PMO-Materialien könnten eine weitere Verwendung in Stofftrennungungsverfahren wie beispielsweise der Chromatographie finden. Dass man sphärische Benzol-verbrückte PMO-Partikel für HPLC-Anwendungen nutzen kann, wurde bereits von Rebbin *et al.* gezeigt.<sup>[129]</sup> Daher könnte man ebenso an die Synthese von sphärischen bifunktionellen PMO-Partikeln denken, bei welchen es möglich wäre, die Polarität der Porenoberflächen durch die variablen Anteile der unterschiedlichen organischen Brücken zu verändern bzw. einzustellen, um auf diese Weise neue bzw. verbesserte Trennwirkungen in Bezug auf unterschiedlichste organische Stoffe zu erzielen. Schließlich ist im Hinblick auf eine Verwendung für die chiralen Benzylether-verbrückten PMO-Materialien auch wieder an die Chromatographie zu denken. So könnte man zum Beispiel durch die Beschichtung von unporösen reinen Silicapartikeln mit dem neuen chiralen Material eine Anwendung in der enantioselektiven Stofftrennung ermöglichen.

## 7. Summary

In 1999, a new class of organic-inorganic hybrid materials called periodic mesoporous organosilicas (PMOs) was developed. The synthesis of this kind of materials can be carried out by hydrolysis and condensation of bridged organosilsesquioxane precursors  $[(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3]$  in the presence of supramolecular structure directing agents. In contrast to organofunctionalized mesoporous silicas which can be obtained by post-synthesis treatment or by the co-condensation method (so-called 'one-pot' synthesis) the organic units in PMO materials are two-point attached through covalent bonds to the silica matrix and thus homogeneously distributed within the 3D pore wall framework. There are enormous possibilities to deliberately tune the chemical and physical properties of the PMOs by varying the organic spacer groups of the organosilica precursors which make these materials interesting for applications such as catalysis, adsorption, chromatography or host-guest chemistry.

The aim of this work was on the one hand to develop new synthesis procedures for thiophene- and biphenyl-bridged PMO materials by varying the mesostructure as well as the porosity of the resulting products by employing different kinds of structure-directing agents. On the other hand the preparation of bifunctional PMOs carrying two different organic bridging groups was intended by using mixtures of the respective organosilica precursors. Finally, the fabrication of a new chiral benzylic ether-bridged PMO precursor as well as the resulting new chiral PMO product was supposed to be accomplished.

First of all attempts have been made to synthesize biphenyl-bridged PMOs by employing P123 as well as Brij 76 and Brij 56, respectively, as structure-directing agents under acidic conditions, but only products exhibiting wormhole-like mesostructures with limited long-range order of the mesopores have been obtained. Nevertheless, the materials possessed pore diameters and specific surface areas in the range which is to be expected from these kinds of surfactants. The structural order could not be improved by variation of several synthesis parameters. Furthermore, during this work investigations on the formation process of biphenyl-bridged PMO materials with a crystal-like pore wall structure have been carried out. By using *in situ*-SAXS measurements it could be shown that the formation of periodicity both on the mesoscopic scale and within the pore walls occurs simultaneously as a result of a highly cooperative process.

In addition, by employing various kinds of structure-directing agents, thiophene-bridged PMO materials exhibiting different kinds of mesostructure and porosity were prepared. Using P123

as the template a highly-ordered PMO with 2D hexagonal pore structure ( $p6mm$ ), a pore diameter of 5.6 nm, and a specific surface area of 414  $m^2/g$  was synthesized. TG/MS measurements revealed a thermal stability of the product up to 400 °C and  $^{29}Si$  MAS NMR spectroscopic measurements indicated that during the PMO synthesis procedure Si-C cleavage was almost negligible (4 %). It was also found that larger pore sizes of the materials by increasing the temperature during the hydrothermal treatment can only be obtained combined with a strong decrease of the mesostructural order.

By using Brij 76 as well as Brij 56 as surfactants also highly-ordered 2D hexagonal thiophene-bridged PMO ( $p6mm$ ) materials have been fabricated. The pore size and the specific surface area of the Brij 76-templated material were to 3.2 nm and 926  $m^2/g$ , respectively, while the corresponding data of the Brij 56-templated products were 3.0 nm and 926  $m^2/g$ . Furthermore, the pH dependence of the mesostructural order has been investigated in case of the Brij 76-derived PMOs. It was found that the degree of mesostructural order highly increased by decreasing the pH value, as revealed by the formation of the (110) and (200) reflections in the corresponding XRD patterns.

In addition, effort was spent on the synthesis of thiophene-bridged PMO materials exhibiting a cubic symmetry of the pore system. By employing Brij 700 as a template a cubic PMO with a structure similar to that of SBA-16 ( $Im\bar{3}m$ ) has been prepared. The product possessed a pore diameter of 2.5 nm combined with a specific area of 466  $m^2/g$ . Another thiophene-bridged PMO with cubic mesostructure ( $Pm\bar{3}n$ ) akin to that of SBA-1 has been derived from CTAC as surfactant under acidic synthesis conditions. The product exhibited an extremely high specific surface area of 1478  $m^2/g$  and a pore size of 2.2 nm. Attempts have also made to prepare cubic materials using F127 as structure-directing agent but only a wormhole-like mesophase with limited long-range order was obtained. The pore size of the PMO was 4.4 nm, with a specific surface area of 304  $m^2/g$ . Efforts to synthesize PMOs also under alkaline conditions resulted only in pure silicas due to a complete cleavage of the Si-C bonds within the BTET precursor molecule during the syntheses.

Another main focus of this work was the preparation of bifunctional PMO materials carrying two different organic bridging groups within the pore wall framework. For this purpose, mixtures of the organosilica precursors BTET and BTEB as well as BTET and BTEE were used, resulting on the one hand in bifunctional PMOs with variable contents of thiophene and benzene bridges and, on the other hand in materials containing mixtures of thiophene and ethane units in the pore walls. By employing different kinds of surfactants several series of

mixed bifunctional products have been fabricated. Thus, three series of bifunctional PMO materials with thiophen and benzene bridging units have been obtained. All products exhibited highly-ordered 2D hexagonal pore systems and no decrease of mesostructural order in dependence on the ratios of the organosilica precursors in the initial reaction mixtures was observed. In case of the P123-derived PMOs the pore diameters increased from 4.8 to 5.4 nm and the specific surface areas decreased from 800 to 440 m<sup>2</sup>/g with increasing amounts of thiophene bridges in the pore wall frameworks. The pore sizes of the Brij 76-templated PMOs were 3.3 nm and the specific surface areas varied between 1020 and 1130 m<sup>2</sup>/g. The bifunctional materials synthesized with Brij 56 as SDA possessed pore diameters from 3.0 to 3.1 nm as well as specific surface areas between 1102 and 1308 m<sup>2</sup>/g. By using Raman and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy the relative contents of the organic bridges within the pore walls was found to be proportional to the specific ratios of the organosilica precursors in the initial synthesis mixture.

By employing Brij 76 as a template also bifunctional PMOs carrying thiophene and ethane units have been synthesized. All products exhibited 2D hexagonal mesostructures (*p6mm*) with the degree of structural order being independent on the different ratios of the precursors BTET and BTEE in the reaction mixture. It was observed that the pore sizes increased from 3.2 to 3.5 nm and the specific surface areas from 993 to 1146 m<sup>2</sup>/g, respectively, with increasing content of the ethane bridges within the PMO products. In case of the P123-derived PMOs with thiophene and ethane units ordered materials could only be obtained up to a precursor ratio of 1:1 whereas higher relative amounts of BTEE in the synthesis mixtures only yielded microporous products. It is assumed that the reason for this fact is the higher pH value in the synthesis procedure with P123 as a template as compared to that of the reaction using Brij 76 and the resulting different reaction rates of the precursors BTET and BTEE. Thus, due to a lower pH value this difference in reaction rates did not occur in the synthesis procedure using Brij 76 as SDA.

The final main focus of this work was the preparation of a new chiral PMO material. Therefore, a synthesis route for the new chiral benzylic ether-bridged PMO precursor 1,4-bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzene (BTEMEB) has been developed. The synthesis of the chiral precursor has been carried out in a four-step reaction from 1,4-benzene with an enantiomeric excess of 88 %. Afterwards, by utilizing BTEMEB in the presence of Brij 76 as SDA a new chiral benzylic ether-bridged PMO material with a pore diameter of 2.3 nm and a specific surface area of 818 m<sup>2</sup>/g has been prepared, although the mesostructure of the product was wormhole-like rather than hexagonal with limited long-range order of the pores. The <sup>29</sup>Si

MAS NMR spectroscopic measurements revealed that about 15 % of the Si-C bonds of the precursor were subject to cleavage due to the strongly acidic conditions used for PMO synthesis procedure. The chirality of the precursor BTEMEB as well as that of the PMO material has been proved by optical activity measurements. No further chiral benzylic ether-bridged PMOs have been obtained by employing P123 and Brij 700, respectively, neither in acidic media, nor by OTAC under alkaline conditions.

## 8. Abkürzungsverzeichnis

MCM	Mobil Composition of Matter
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SDA	Strukturdirigierendes Agens ( <i>engl. structure-directing agent</i> )
TCCT	echter Flüssigkristall-Templatansatz ( <i>engl. true liquid crystal templating</i> )
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TMOS	Tetramethylorthosilicat
SBA	Santa Barbara University
PMO	Periodisch mesoporöses Organosilica
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
OTAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
OTAC	Octadecyltrimethylammoniumchlorid
CPB	Cetylpyridiniumbromid
CPC	Cetylpyridiniumchlorid
BTME	1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan
BTEE	1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTET	2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
BTEBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl
BTEVB	1,4-(Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol
TMB	1,3,5-Trimethylbenzol
MAS-(NMR)	Magnetische Kernresonanzspektroskopie an Festkörpern mit Rotation der Probe unter Verwendung des „magischen Winkels“ ( <i>engl. magic angle spinning</i> )
BTEY	1,2-Bis(triethoxysilyl)ethylen
BTEMEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzol
BTSPED	N,N'-Bis[(3-trimethoxysilyl)-propyl]ethylendiamin
BTMSPA	Bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]amin
THF	Tetrahydrofuran
ee	Enantiomerenüberschuss ( <i>engl. enantiomeric excess</i> )

ASV	Allgemeine Synthesevorschrift
P-XRD	Röntgenpulverdiffraktogramm ( <i>engl. powder X-ray diffractometry</i> )
BJH	Barett-Joyner-Halenda
BET	Brunnauer-Emmett-Teller
TMS	Tetramethylsilan
IR	Infrarot
SAXS	Röntgen-Kleinwinkelbeugung ( <i>engl. small angle X-ray scattering</i> )
TG/MS	Thermogravimetrie/Massenspektrometrie
NMR	Magnetische Kernresonanz ( <i>engl. nuclear magnetic resonance</i> )
FDU	Fudan University Shanghai

## 9. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- <sup>2</sup> 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.
- <sup>3</sup> G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- <sup>4</sup> A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- <sup>5</sup> Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- <sup>6</sup> 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.
- <sup>7</sup> G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- <sup>8</sup> D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202 – 2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014.
- <sup>9</sup> D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 30, 315.
- <sup>10</sup> K. L. Frindell, J. Tang, J. H. Harreld, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3524.
- <sup>11</sup> P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813.
- <sup>12</sup> S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1180 – 1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1102.
- <sup>13</sup> Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, 276, 926.
- <sup>14</sup> D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461-464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426.
- <sup>15</sup> M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 397, 681.
- <sup>16</sup> M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3211.
- <sup>17</sup> U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 597 – 600. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 541.
- <sup>18</sup> R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743.
- <sup>19</sup> J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177.
- <sup>20</sup> F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3730.
- <sup>21</sup> N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682.
- <sup>22</sup> D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, 1, 523.
- <sup>23</sup> P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 561 – 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515.
- <sup>24</sup> X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
- <sup>25</sup> A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1840.
- <sup>26</sup> J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- <sup>27</sup> G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- <sup>28</sup> A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 763.
- <sup>29</sup> A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3151.
- <sup>30</sup> A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403.
- <sup>31</sup> D. A. Loy, K.J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431.
- <sup>32</sup> K. J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306.
- <sup>33</sup> S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.

- <sup>34</sup> B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- <sup>35</sup> T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.
- <sup>36</sup> K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, *Chem. Letters* **2003**, *32*, 950.
- <sup>37</sup> S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660.
- <sup>38</sup> A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857.
- <sup>39</sup> S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem B* **2001**, *105*, 9118.
- <sup>40</sup> T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1878.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1808.
- <sup>41</sup> T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 139.
- <sup>42</sup> C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539.
- <sup>43</sup> G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3202.
- <sup>44</sup> M. P. Kapoor, M. Yanagi, Y. Kasama, T. Yokoyama, S. Inagaki, T. Shimada, H. Nanbu, L. R. Juneja, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3305.
- <sup>45</sup> Y. Goto, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 103.
- <sup>46</sup> S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304.
- <sup>47</sup> N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1910.
- <sup>48</sup> M. P. Kapoor, S. Inagaki, S. Ikeda, K. Kakiuchi, M. Suda, T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8174.
- <sup>49</sup> M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176.
- <sup>50</sup> A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12194.
- <sup>51</sup> M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674.
- <sup>52</sup> M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1209.
- <sup>53</sup> D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- <sup>54</sup> G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 109.
- <sup>55</sup> S. Förster, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *226*, 1.
- <sup>56</sup> C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2000**, 575.
- <sup>57</sup> O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032.
- <sup>58</sup> M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411.
- <sup>59</sup> W. Guo, J.-Y. Park, M.-O. Oh, H.-W. Jeong, W.-J. Cho, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2295.
- <sup>60</sup> X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P. A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4684.
- <sup>61</sup> X. Bao, X. S. Zhao, X. Li, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *237*, 380.
- <sup>62</sup> X. Y. Bao, X. S. Zhao, S. Z. Qiao, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16441.
- <sup>63</sup> H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Rozière, R. Dutartre, *Chem. Commun.* **2001**, 2568.
- <sup>64</sup> E. B. Cho, K. Char, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 270.
- <sup>65</sup> E. B. Cho, K.-W. Kwon, H. Char, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3837.
- <sup>66</sup> W. Guo, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Commun.* **2003**, 2692.
- <sup>67</sup> J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, T. Asefa, N. Coombs, G. A. Ozin, T. Kamiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1903.
- <sup>68</sup> L. Zhao, G. Zhu, D. Zhang, Y. Di, Y. Chen, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 765.
- <sup>69</sup> Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410.

- <sup>70</sup> W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1756.
- <sup>71</sup> W.-H. Zhang, B. Daly, J. O'Callaghan, L. Zhang, J.-L. Shi, C. Li, M. A. Morris, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6407.
- <sup>72</sup> X. Y. Bao, X. Li, X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2652.
- <sup>73</sup> W.-H. Zhang, X. Zhang, Z. Huai, P. Harish, F. Schroeder, S. Hermes, T. Cadenbach, J. Shi, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2663.
- <sup>74</sup> M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9712.
- <sup>75</sup> M. C. Burleigh, S. Jayasundera, C. W. Thomas, M. S. Spector, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Colloid Polym Sci* **2004**, *282*, 728.
- <sup>76</sup> M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12628.
- <sup>77</sup> S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.* **2002**, 2118.
- <sup>78</sup> A. Sayari, Y. Yang, *Chem. Commun.* **2002**, 2582.
- <sup>79</sup> W. Wang, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4886.
- <sup>80</sup> W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2004**, 2426.
- <sup>81</sup> W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5465.
- <sup>82</sup> L. Zhang, Q. Yang, W.-H. Zhang, Y. Li, J. Yang, D. Jiang, G. Zhu, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2562.
- <sup>83</sup> M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3509.
- <sup>84</sup> M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13886.
- <sup>85</sup> K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Science* **2003**, *302*, 266.
- <sup>86</sup> K. Landskron and G. A. Ozin, *Science* **2004**, *306*, 1529.
- <sup>87</sup> W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 259.
- <sup>88</sup> M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Garber, *J. Phys. Chem B* **2001**, *105*, 9935.
- <sup>89</sup> M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Garber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4760.
- <sup>90</sup> M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Garber, *Langmuir* **2001**, *17*, 7923.
- <sup>91</sup> T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8520.
- <sup>92</sup> M. C. Burleigh, S. Dai, E. W. Hagaman, J. S. Lin, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2537.
- <sup>93</sup> S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 195.
- <sup>94</sup> X. Yuan, H. I. Lee, J. W. Kim, J. E. Yie, J. M. Kim, *Chem. Letters* **2003**, *32*, 650.
- <sup>95</sup> Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9694.
- <sup>96</sup> M. P. Kapoor, Q. Yang, Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Letters* **2003**, *32*, 914.
- <sup>97</sup> M. A. Wahab, I. Kim, C.-S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 19.
- <sup>98</sup> Q. Yang, J. Liu, J. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, C. Li, *J. Catal.* **2004**, *228*, 265.
- <sup>99</sup> M. A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2165.
- <sup>100</sup> Q. Yang, J. Liu, J. Yang, L. Zhang, Z. Feng, J. Zhang, C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 257.
- <sup>101</sup> Q. Yang, J. Yang, J. Liu, Y. Li, C. Li, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3019.
- <sup>102</sup> H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, R. Dutartre, M. Rhomari, J. Rozière, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4886.
- <sup>103</sup> M. A. Wahab, I. Kim, C.-S. Ha, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3439.
- <sup>104</sup> M. C. Burleigh, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3.

- <sup>105</sup> S. Jayasundera, M. C. Burtleigh, M. Zeinali, M. S. Spector, J. B. Miller, W. Yan, S. Dai, M. A. Markowitz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9198.
- <sup>106</sup> M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, B. Ferrer, H. García, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2222.
- <sup>107</sup> C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. García, A. Corma, *Chem. Commun.* **2003**, 1860.
- <sup>108</sup> D. Jiang, J. Gao, Q. Yang, J. Yang, C. Li, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6012.
- <sup>109</sup> S. Polarz, A. Kuschel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1206.
- <sup>110</sup> A. Die, R. Voss, G. Scholz, G. A. Ozin, M. Antionetti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2649.
- <sup>111</sup> X. Meng, T. Yokoi, D. Lu, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7796.
- <sup>112</sup> S. Inagaki, S. Guan, Q. Yang, M. P. Kapoor, T. Shimada, *Chem. Commun.* **2008**, 202.
- <sup>113</sup> K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- <sup>114</sup> H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338.
- <sup>115</sup> Y. Yang, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4117.
- <sup>116</sup> F. Hoffmann, M. Güngerich, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5648.
- <sup>117</sup> L. Wang, J. Fan, B. Tian, H. Yang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 135.
- <sup>118</sup> E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2007**, *23*, 11844.
- <sup>119</sup> K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700.
- <sup>120</sup> R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 640.
- <sup>121</sup> Z. Polivka, J. Jilek, J. Holubek, E. Svatek, A. Dlabac, M. Valchar, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 86.
- <sup>122</sup> S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562.
- <sup>123</sup> A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521.
- <sup>124</sup> H. Matsunaga, T. Ishizuka, T. Kunieda, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 3645.
- <sup>125</sup> K. Burgess, A. M. Porte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1182.
- <sup>126</sup> S. M. Resnick, D. S. Torok, D. T. Gibson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3564.
- <sup>127</sup> A. Studer, M. Bossart, T. Vasella, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 985.
- <sup>128</sup> J. Israelachvili, D. J. Mithcell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.
- <sup>129</sup> V. Rebbin, R. Schmidt, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5210.

## 10. Anhang

### Publikationsliste

#### *Übersichtsartikel:*

- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *18*, 3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *J. Nanosci. Nanotechn.* **2006**, *6*, 1.

#### *Artikel:*

- J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Linden, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5564.
- J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 804.
- J. Morell, M. Güngerich, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2809.
- M. Tiemann, C. V. Teixeira, M. Cornelius, J. Morell, H. Amenitsch, M. Linden, M. Fröba, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *165*, 9.
- J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, H.-H. Limbach, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.

#### *Berichte und Kurzfassungen:*

- J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1745.
- V. Rebbin, S. S. Funari, J. Morell, M. Cornelius, M. Fröba, *HASYLAB-Jahresbericht 2003 (Teil 1)*, HASYLAB/DESY, Hamburg **2004**, 333.
- M. Tiemann, C. V. Teixeira, M. Cornelius, J. Morell, H. Amenitsch, M. Linden, M. Fröba, *IBR ELLETTRA Annual Report*, **2005**, 128.

## Teilnahme an Tagungen

### *Posterpräsentationen:*

- „Synthesis and Characterization of Highly Ordered Thiophene-bridged Mesoporous Organosilicas with Large Pores”  
J. Morell, V. Rebbin, G. Wolter, M. Fröba, *16. Deutsche Zeolith-Tagung*, Dresden, **3.-5.3.2004.**
- „Synthesis and Characterization of Highly Ordered Thiophene-bridged Mesoporous Organosilicas with Large Pores”  
J. Morell, V. Rebbin, G. Wolter, M. Fröba, *Symposium and Workshop „Mesoporous Crystals and Related nanostructured Materials”*, Stockholm, **31.5.-5.6.2004.**
- „Synthesis and Characterization of Highly Ordered Thiophene-bridged Mesoporous Organosilicas with Large Pores”  
J. Morell, V. Rebbin, G. Wolter, M. Fröba, *12. GDCh-Vortragstagung „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen*, Marburg, **13.-15.9.2004.**
- „Synthesis of Bifunctional Periodic Mesoporous Organosilicas with Phenylene and Thiophene Bridging Groups”  
Jürgen Morell, Georg Wolter, M. Fröba, *17. Deutsche Zeolith-Tagung*, Gießen, **2.-4.3.2005.**
- „Synthesis and Characterization of Bifunctional Aromatic Periodic Mesoporous Organosilicas with Different Pore sizes”  
J. Morell, M. Güngerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar, M. Fröba, *18. Deutsche Zeolith-Tagung*, Hannover, **1.-3.3.2006.**
- „Synthesis and Characterization of Chiral Benzylic Ether-bridged Periodic Mesoporous Organosilicas” J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, H.-H. Limbach, F. Hoffmann, M. Fröba, *20. Deutsche Zeolith-Tagung*, Halle, **5.-7.3.2008.**

## 11. Danksagung

Die Anfertigung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle noch mal ganz herzlich danken möchte:

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation in seiner Arbeitsgruppe, die sehr gute Betreuung und Unterstützung sowie das freie und selbstständige Arbeiten unter seiner Anleitung ganz besonders bedanken.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Prof. Dr. Siegfried Schindler für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren geht mein ganz spezieller Dank an...

... Dr. Maximilian Cornelius für Deine Freundschaft und die schöne Zeit während des gesamten Studiums und der Doktorarbeit, für Deinen „guten“ Musikgeschmack, dafür, dass man sich mit Dir allein durch die Verwendung von Filmzitatzen unterhalten kann und dafür, dass Du Dich so schön ärgerst, wenn man Dich „ignoriert“.

... Dr. Michael Tiemann und Dr. Frank Hoffmann für die Hilfe und Unterstützung bei vielen großen und kleinen Dingen, vor allem bei Computerproblemen sowie das Korrekturlesen von englischen Texten und die schöne Zeit während der gesamten Doktorarbeit.

... Dr. Felix Brieler, Jan Roggenbuck, Katharina Sukkau, Thomas Waitz und Stephanie Wenzel für das schöne Klima in der Arbeitsgruppe und die langen und lustigen Kaffeepausen.

... Georg Wolter für die praktische Durchführung von Synthesen.

... Günther Koch für die Aufnahme der ausgezeichneten TEM-Bilder und die Hilfe bei immer wieder auftretenden Problemen an dem Pulverdiffraktometer.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Prof. Fröba - Petra Grundmann, Stefanie Haffer, Dr. Wolfgang Herrendorf, Dana Jäger, Michaela Jakubowski, Sven Kroker, Andreas Lotz, Vivain Rebbin, Dr. Michael Serafin, Tamara Stumpf, Christoph Weidmann und Hubert Wörner- sowie allen Angehörigen des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen für gewährte Hilfe und Unterstützung ganz herzlich bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken, ohne deren Hilfe mein Chemie-Studium sowie der Abschluß meiner Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre.

...und schließlich möchte ich mich noch bei Mirja Tröller für unsere tolle und langjährige Freundschaft bedanken!

## 12. Lebenslauf

**Jürgen Morell, geb. 10. Mai 1976 in Lich, Deutschland**

- **1982-1986:**  
Besuch der Grundschule Atzbach
- **1986-1988:**  
Besuch der Lahntalschule Atzbach (Förderstufe)
- **1988-1995:**  
Besuch des Gymnasialzweigs der Liebigschule Gießen mit Abschluss der allgemeinen Hochschulreife (Abitur)
- **Juli 1995-August 1996:**  
Zivildienst beim Malteser Hilfsdienst in Gießen
- **Oktober 1996:**  
Beginn des Chemiestudiums an der Justus-Liebig-Universität Gießen
- **März 1999:**  
Vordiplomprüfung im Fach Chemie
- **Februar 2002:**  
Diplomprüfung im Fach Chemie
- **April 2002-Januar 2003:**  
Diplomarbeit „Synthese und Charakterisierung molekularer Vorläuferverbindungen und deren Einsatz in der Darstellung mesoporöser Organosilicas“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der JLU Gießen

- **Februar 2003-Februar 2008:**

Doktorarbeit „Synthese und Charakterisierung aromatischer periodisch mesoporöser Organosilicas“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der JLU Gießen