

Synthesis and surface functionalization of nanostructured
materials for applications in heterogeneous catalysis

**Herstellung und Oberflächenfunktionalisierung von
nanostrukturierten Materialien zur Anwendung in der
heterogenen Katalyse**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt dem
Fachbereich 08 Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

von
Julia Migenda

geboren am 08.08.1986 in Gießen

Gießen, 2018

Dekan / Dean:

Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Gutachter / 1st reviewer:

Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

2. Gutachter / 2nd reviewer:

Prof. Dr. Peter R. Schreiner

eingereicht am / submitted on:

01.11.2018

Disputation / disputation:

22.02.2019

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig (1803–1873)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Bernd M. Smarsly für die Möglichkeit, die vorliegende Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung.

Ich danke darüber hinaus Prof. Dr. Peter R. Schreiner für die Übernahme des Zweitgutachtens und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Des Weiteren möchte ich dem ganzen „Porganics“-Team, insbesondere Raffael Wende, Sören Schuler, Rüdiger Ellinghaus und Martin von der Lehr, für die gute Zusammenarbeit danken.

Ich danke an dieser Stelle auch Kevin Turke, Sebastian Werner, Julia Schulze und Maximilian Becker, die mich im Rahmen von Abschlussarbeiten oder als studentische Hilfskraft tatkräftig bei der Durchführung der experimentellen Arbeit unterstützt haben.

Ebenso möchte ich mich bei der feinmechanischen Werkstatt sowie der gesamten Analytikabteilung bedanken, die ebenfalls maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Arbeitsgruppe Smarsly und bei meinen lieben Bürokollegen Maren Möller, Rüdiger Ellinghaus, Kristin Faber und Claas Wessel für die schöne Zeit auch neben dem Laboralltag. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Patrick Hofmann und Manuel Weiß, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, meinem Bruder und meinem Freund für die Unterstützung, das Verständnis und vor allem dafür, dass sie immer für mich da waren.

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Betreuung von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly im Zeitraum von Februar 2013 bis Oktober 2018 angefertigt.

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe oder aus Ratschlägen im Rahmen der Betreuung erhalten habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, 01.11.2018

Julia Migenda

Abstract

Immobilized organic catalysts have been widely applied in continuous reactors since they combine benefits of homogeneous and heterogeneous catalysts such as high selectivity and efficiency as well as simple separation of catalyst and products. Such systems require carefully selected reaction conditions and tailored supporting materials with a large surface area and high chemical stability, which additionally enable a fast mass transport. This thesis introduces new concepts for heterogeneous catalysis covering the synthesis of new, polymer based supporting material as well as a systematic investigation of reaction conditions and supporting materials to elucidate their impact on the yield and catalytic efficiency.

In detail, poly(divinylbenzene) (PDVB) nanofibers are introduced as a promising class of supporting materials in catalyzed flow reactions, which are synthesized by electrospinning of colloidal nanoparticle dispersions. The fibers provide a high specific surface area of up to $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ originating from their internal mesoporosity. The pore size and fiber diameter can be directly and independently tailored by the applied synthesis route, both having a major impact on catalytic reactions.

The TEMPO catalyzed oxidation of alcohols and the base catalyzed *Knoevenagel* condensation have been exemplarily investigated to study the impact of supporting material and reaction conditions. It has been shown that the catalytic efficiency is mainly governed by the polarity of the supporting material, the pore diameter and the catalyst loading. The wide applicability of continuous flow reactions with immobilized catalysts have been demonstrated by combining both reactions in a two-step sequence.

Zusammenfassung

Immobilisierte Organokatalysatoren erfahren eine zunehmende Aufmerksamkeit im Bereich der kontinuierlichen Durchflusskatalyse, da sie die Vorteile homogener und heterogener Katalysatoren wie hohe Selektivität, Effizienz, Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit in sich vereinen. Besondere Anforderungen werden hier an die Wahl der Reaktionsbedingungen und des Trägermaterials gestellt, das einen hohen Massentransport gewährleisten sowie über eine hohe chemische Stabilität und große Oberfläche verfügen soll. In dieser Arbeit werden allgemeine Konzepte im Bereich der heterogenen Katalyse etabliert, die zum einen die Synthese eines neuartigen Trägermaterials auf Polymerbasis beinhalten und zum anderen eine systematische Untersuchung der Anforderungen an Reaktionsbedingungen und Trägermaterial.

Im Folgenden werden Polydivinylbenzol (PDVB) Nanofasern als vielversprechende Trägermaterialien vorgestellt, die durch Elektrosponnen kolloidaler Nanopartikeldispersionen hergestellt werden. Diese verfügen über eine hohe spezifische Oberfläche von bis zu $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die durch die Mesoporesizität innerhalb der Fasern erzeugt wird. Die angewendete Syntheseroute ermöglicht die direkte und unabhängige Einstellung von Porengröße und Faserdurchmesser, welche beide eine hohe Relevanz für die Anwendung in katalytischen Reaktionen besitzen.

Am Beispiel einer TEMPO-katalysierten Alkoholoxidation und einer basenkatalysierten *Knoevenagel*-Kondensation wurden der Einfluss von Trägermaterial und Reaktionsbedingungen auf die katalytische Aktivität untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der katalytische Umsatz maßgeblich durch die Oberflächenpolarität des Trägermaterials, die Beladung und den Durchmesser der Poren bestimmt wird. Durch Kombination der Reaktionen zu einer zweistufigen Synthesesequenz im kontinuierlichen Durchfluss konnte die Anwendbarkeit immobilisierter Katalysatoren auf komplexere, mehrstufige Prozesse demonstriert werden.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Danksagung..... | vii |
| Abstract | xi |
| Zusammenfassung..... | xiii |
| Inhaltsverzeichnis..... | xv |
| Abkürzungsverzeichnis | xvii |
| Symbolverzeichnis | xx |
| 1 Einleitung und Motivation | 1 |
| 2 Herstellung von vernetzten Nanopartikel-Fasern..... | 4 |
| 2.1 Theorie und Kenntnisstand..... | 4 |
| 2.1.1 Elektrosponnen | 4 |
| 2.1.2 Poröse Polymerfasern durch Elektrosponnen von Nanopartikeln | 16 |
| 2.1.3 Polymerisation in Miniemulsionen..... | 17 |
| 2.1.4 Charakterisierung poröser Materialien..... | 21 |
| 2.2 Synthesestrategie und Zielsetzung | 25 |
| 2.3 Miniemulsionspolymerisation | 27 |
| 2.3.1 PDVB-Latices | 27 |
| 2.3.2 Poly(DVB-co-VBC)-Latices..... | 34 |
| 2.3.3 N ₂ -Physisorptionsmessungen..... | 35 |
| 2.3.4 Nachweis verbleibender Vinyl-Gruppen..... | 38 |
| 2.4 Elektrosponnene PDVB-Fasern | 40 |
| 2.4.1 PEO als Spinnpolymer | 40 |
| 2.4.2 PVP als Spinnpolymer..... | 42 |
| 2.5 Herstellung von TEMPO-funktionalisierten Fasern..... | 61 |
| 2.5.1 Elektrosponnene Poly(DVB-co-VBC)-Fasern | 61 |
| 2.5.2 Immobilisierung von TEMPO | 62 |
| 3 Organisch modifiziertes Silica in der heterogenen Katalyse | 65 |
| 3.1 Theorie und Kenntnisstand..... | 65 |
| 3.1.1 Trägermaterialien und Anbindungsstrategien..... | 65 |
| 3.1.2 Organisch modifiziertes Silica..... | 66 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.1.3 | Basenkatalysierte <i>Knoevenagel</i> -Kondensation | 68 |
| 3.1.4 | TEMPO-katalysierte Oxidationsreaktion | 70 |
| 3.2 | Vorgehensweise und Zielsetzung | 74 |
| 3.3 | Aminopropyl-funktionalisiertes LiChrospher [®] Si | 76 |
| 3.3.1 | Trägermaterialien..... | 76 |
| 3.3.2 | Oberflächenfunktionalisierung und Charakterisierung | 78 |
| 3.3.3 | Basenkatalysierte <i>Knoevenagel</i> -Kondensation | 86 |
| 3.4 | TEMPO-funktionalisiertes LiChrospher [®] Si..... | 102 |
| 3.4.1 | Oberflächenfunktionalisierung und Charakterisierung | 102 |
| 3.4.2 | TEMPO-katalysierte Oxidationsreaktion | 107 |
| 3.5 | Mehrstufigensynthese im kontinuierlichen Durchfluss..... | 114 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 116 |
| 5 | Experimenteller Teil..... | 119 |
| 5.1 | Charakterisierungsmethoden | 119 |
| 5.2 | Verwendete Chemikalien und Materialien..... | 122 |
| 5.3 | Allgemeine Arbeitsvorschriften..... | 125 |
| 5.3.1 | Miniemulsionspolymerisation | 125 |
| 5.3.2 | Elektrospinnen..... | 127 |
| 5.3.3 | Vernetzung von elektrogesponnenen Fasern | 128 |
| 5.3.4 | Herstellung von TEMPO-funktionalisierten Fasern..... | 129 |
| 5.3.5 | Oberflächenfunktionalisierung von LiChrospher [®] Si | 130 |
| 5.3.6 | <i>Knoevenagel</i> -Kondensation | 132 |
| 5.3.7 | Oxidationsreaktion | 135 |
| 5.3.8 | Mehrstufigensynthese im kontinuierlichen Durchfluss..... | 138 |
| 5.4 | Synthesevorschriften..... | 140 |
| 6 | Literatur..... | 143 |
| 7 | Anhang..... | 157 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|--|
| a. u. | willkürliche Einheit (<i>engl.: arbitrary units</i>) |
| AAV | allgemeine Arbeitsvorschrift |
| AIBN | 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) |
| APTMS | (3-Aminopropyl)trimethoxysilan |
| Äq. | Äquivalent |
| ATR | abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.: attenuated total reflection</i>) |
| AzPTMS | (3-Azidopropyl)trimethoxysilan |
| BAIB | Bisacetoxyiodbenzol |
| BET | Methode nach <i>Brunauer, Emmet</i> und <i>Teller</i> |
| BJH | Methode nach <i>Barrett, Joyner</i> und <i>Halenda</i> |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | circa |
| cmc | kritische Mizellbildungskonzentration (<i>engl.: critical micelle concentration</i>) |
| COSY | <i>engl.: correlation spectroscopy</i> |
| d | Duplett |
| d. h. | das heißt |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCM | Dichlormethan |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DIPEA | <i>N,N</i> -Diisopropylethylamin |
| DLS | dynamische Lichtstreuung |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DRIFT | Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations (<i>engl.: diffuse reflectance infrared fourier transform</i>) |

| | |
|--------|---|
| DVB | Divinylbenzol |
| EDTA | Ethylendiamintetraessigsäure |
| engl. | Englisch |
| ESI | Elektrospray-Ionisation |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| et al. | et alii |
| etc. | et cetera |
| FT | Fourier-Transformation |
| GC | Gaschromatographie |
| Gew% | Gewichtsprozent |
| HD | Hexadecan |
| HMBC | <i>engl.: heteronuclear multiple bond correlation</i> |
| HMS | hexagonales mesoporöses Silica |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl.: high performance liquid chromatography</i>) |
| HRMS | hochauflösende Massenspektrometrie (<i>engl.: high-resolution mass spectrometry</i>) |
| HSQC | <i>engl.: heteronuclear single quantum coherence</i> |
| IR | Infrarot |
| IUPAC | <i>engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| m | Multipllett |
| max. | maximal |
| MOFs | Metallorganische Gerüstverbindungen (<i>engl.: metal-organic frameworks</i>) |
| mol% | Molprozent |
| MTBE | Methyl- <i>tert</i> -Butylether |
| MWCO | <i>engl.: molecular weight cut off</i> |
| NCS | <i>N</i> -Chlorsuccinimid |

| | |
|---------------------------|--|
| NMR | Kernresonanzspektroskopie (<i>engl.: nuclear magnetic resonance</i>) |
| PDVB | Polydivinylbenzol |
| PEO | Polyethylenoxid |
| Poly(DVB- <i>co</i> -VBC) | Poly(divinylbenzol- <i>co</i> -4-vinylbenzylchlorid) |
| ppm | <i>engl.: parts per million</i> |
| 4-Propargyloxy-TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-propynyloxy)piperidin-1-oxyl |
| PS | Polystyrol |
| PVA | Polyvinylalkohol |
| PVP | Polyvinylpyrrolidon |
| q | Quartett |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| rpm | Umdrehungen pro Minute (<i>engl.: revolutions per minute</i>) |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett |
| SDS | Natriumdodecylsulfat (<i>engl.: sodium dodecyl sulfate</i>) |
| t | Triplett |
| TBAI | Tetrabutylammoniumiodid |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl |
| TGA | thermogravimetrische Analyse |
| TOF | Wechselzahl (<i>engl.: turnover frequency</i>) |
| u. a. | unter anderem |
| UV | Ultraviolett |
| V-70 | 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) |
| VBC | 4-Vinylbenzylchlorid |
| Vol% | Volumenprozent |
| z. B. | zum Beispiel |

Symbolverzeichnis

| | |
|------------------------------|--|
| A [nm ²] | Grenzfläche |
| B [Gauß] | magnetische Flussdichte |
| c [mol L ⁻¹] | Konzentration |
| C | empirische Konstante |
| d [cm] | Durchmesser |
| d_{BJH} [nm] | Porendurchmesser nach BJH-Methode |
| f [g mol ⁻¹] | Massenverlust durch Abnahme der Wasserstoffatome |
| F [mL min ⁻¹] | Flussrate |
| G [N m] | <i>Gibbs</i> -Energie |
| J [Hz] | Kopplungskonstante |
| L [cm] | Länge |
| m [g] | Masse |
| M [g mol ⁻¹] | Molekulargewicht |
| M_w [g mol ⁻¹] | massengewichtetes Molekulargewicht |
| n [mol] | Stoffmenge |
| n_m [mol] | Monolagenkapazität |
| n_N | Anzahl der Stickstoffatome des Moleküls |
| N [g mol ⁻¹] | molare Masse von Stickstoff |
| N_A [mol ⁻¹] | Avogadro-Konstante |
| p/p_0 | Relativdruck |
| p_0 [Pa] | Sättigungsdampfdruck |
| p_k [Pa] | Krümmungsdruck oder auch <i>Laplace</i> -Druck |
| p_N [%] | Stickstoffanteil |
| r_k [nm] | Krümmungsradius |
| r_p [nm] | Porenradius |

| | |
|---|---|
| R [J K ⁻¹ mol ⁻¹] | universelle Gaskonstante |
| S_{BET} [m ² g ⁻¹] | BET-Oberfläche |
| t [s] | Zeit |
| t_c [nm] | kritische Filmdicke der Mehrschichtenadsorption |
| t_R [s] | Retentionszeit |
| t_{rct} [min] | Reaktionszeit |
| T [K] | Temperatur |
| V [cm ³] | Volumen |
| V_{BJH} [cm ³ g ⁻¹] | Porenvolumen nach BJH-Methode |
| V_m [cm ³ mol ⁻¹] | molares Volumen |
| w [N m] | Grenzflächenarbeit |
| x [%] | Reaktionsumsatz |
| α [μmol m ⁻¹] | Oberflächenbedeckung |
| δ [ppm] | chemische Verschiebung |
| δ [g cm ⁻³] | Dichte |
| $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] | Wellenzahl |
| Π [Pa] | osmotischer Druck |
| σ | Standardabweichung |
| σ [mN m ⁻¹] | Grenzflächenspannung |
| σ_m [m ²] | Platzbedarf eines Moleküls |

1 Einleitung und Motivation

Heterogene Katalysatoren spielen für großtechnische Prozesse in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Sie erhöhen durch das Absenken der Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit und damit auch die Effizienz einer chemischen Reaktion erheblich.^[1] Bekannte Vertreter sind hier z. B. das Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, das *Haber-Bosch*-Verfahren zur Ammoniaksynthese oder die *Fischer-Tropsch*-Synthese zur Herstellung langkettiger Kohlenwasserstoffe.

Da sich heterogene Katalysatoren gegenüber homogenen Katalysatoren in einer anderen Phase als die Reaktionsprodukte befinden, können diese leicht rückstandsfrei abgetrennt und anschließend wiederverwendet werden. Rückgewinnung und Wiederverwendung sind nicht nur aus wirtschaftlicher Sicht wichtig, sondern sind insbesondere bei pharmazeutischen Prozessen von großer Bedeutung für die Produktqualität.

Die Immobilisierung homogener Katalysatoren wird im Bereich der Organokatalyse intensiv erforscht.^[2-7] Die Anbindung der homogenen Katalysatoren an eine feste Phase erlaubt es, die Vorteile der Organokatalyse (preiswert, leicht zugänglich, metallfrei, meist luft- und feuchtigkeitsunempfindlich, etc.) mit denen der heterogenen Katalyse zu kombinieren. Immobilisierte, homogene Katalysatoren sind darüber hinaus geeignet für den Einsatz im kontinuierlichen Durchfluss.^[8-12] Die Reaktanten werden durch einen Durchflussreaktor geleitet, der den heterogenen Katalysator enthält, sodass die Abtrennung der Produkte und des Lösungsmittels vom Katalysator direkt erfolgt. Weitere Vorteile der Durchflusssynthese sind unter anderen die einfache Möglichkeit zur Maßstabsvergrößerung, Automatisierung, schnelles Screening von Reaktionsbedingungen, effiziente Vermischung und Wärmetransport. Vor allem für mehrstufige Synthesen bedeutet die Reaktionsführung im kontinuierlichen Durchfluss eine enorme Zeitersparnis und Steigerung der Effizienz. In einer einzigen Durchflussequenz kann durch Aneinanderreihung mehrerer Durchflussreaktoren eine komplexe Mehrstufensynthese durchgeführt werden, ohne Zwischenprodukte zu isolieren.^[13,14] Dabei können sogar spektroskopische Messungen oder Aufreinigungsschritte während der Durchflussequenz erfolgen.

Die Anforderungen an das Trägermaterial sind bei der Immobilisierung homogener Katalysatoren auch insbesondere im Hinblick auf die Anwendung im kontinuierlichen Durchfluss sehr hoch. Das Trägermaterial muss eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität aufweisen genauso wie eine Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und Wasser. Weiterhin muss das Trägermaterial eine große Oberfläche und ausreichend Anbindungsmöglichkeiten für den Katalysator besitzen, um eine hohe Oberflächenbeladung zu erzielen. Eine gute

Zugänglichkeit der Oberfläche sowie ein schneller Massentransport der Reaktanten und Produkte zu und von den aktiven Zentren müssen zwingend gewährleistet sein.

Im Bereich der organischen Trägermaterialien werden Polymerharze am häufigsten verwendet.^[15] Sie sind einfach zu funktionalisieren und weisen eine hohe chemische Beständigkeit auf. Leicht vernetzte Polymerharze zeigen jedoch ein lösungsmittelabhängiges Quellverhalten, was in Durchflussreaktoren zu hohen Rückdrücken führt und für den Einsatz im kontinuierlichen Durchfluss nachteilig ist. Anorganische Materialien besitzen hingegen eine starre Porenstruktur und im Vergleich zu organischen Polymeren eine höhere mechanische und thermische Stabilität. SiO₂ in Form von SBA-15 oder MCM-41 ist hier eines der am meisten verwendeten anorganischen Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse.^[3] Allerdings sind diese Materialien aufgrund der Partikelmorphologie und der Porenstruktur ungeeignet für die Durchflusskatalyse. Darüber hinaus ist SiO₂ aufgrund der geringen Basenstabilität nicht uneingeschränkt einsetzbar. Neue, auf die hohen Anforderungen der heterogenen Katalyse abgestimmte Trägermaterialien werden daher benötigt.

Bei der Immobilisierung homogener Katalysatoren wird die katalytische Aktivität nicht nur durch den angebondenen Katalysator, sondern auch maßgeblich durch das Trägermaterial bestimmt. Wechselwirkungen zwischen der Materialoberfläche und dem Katalysator oder den Reaktanten können die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Auch Porengröße und Porenzugänglichkeit können sich auf die katalytische Aktivität auswirken. Die Einflussnahme des Trägermaterials wird jedoch in der Literatur oft nur unzureichend betrachtet.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erarbeitung allgemeingültiger Konzepte im Bereich der heterogenen Katalyse. Dies umfasst zum einen die Synthese neuer, organischer Trägermaterialien in Form von Polymerfasern, die die hohen Anforderungen an ein Trägermaterial erfüllen und die darüber hinaus im kontinuierlichen Durchfluss eingesetzt werden können. Zum andern soll eine systematische Untersuchung von organisch modifizierten SiO₂-Materialien, welche als heterogene Katalysatoren unter diskontinuierlichen Bedingungen im Kolben und im kontinuierlichen Durchfluss eingesetzt werden sollen, zu einem allgemeinen Verständnis von katalytischen Prozessen in porösen Materialien beitragen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Synthese vernetzter Polymerfaser auf Basis von Polydivinylbenzol näher vorgestellt. Nanofasern eignen sich besonders für den Einsatz im kontinuierlichen Durchfluss, da diese Materialien durch den Zwischenraum zwischen den Fasern eine hohe Porosität besitzen, was einen schnellen Massentransport gewährleistet. Darüber hinaus wird durch die poröse Struktur innerhalb der Fasern eine große Oberfläche erzeugt. Die geringen Faserdurchmesser beschleunigen die Transportprozesse von und zu den katalytisch aktiven

Zentren. Eine starke Vernetzung stellt eine vom Lösungsmittel unabhängige Volumenkonstanz und eine hohe Temperaturbeständigkeit sicher. Weiterhin soll es durch die entwickelte Syntheseroute möglich sein, Materialeigenschaften variabel einzustellen. Funktionelle Moleküle sollen außerdem auf einfache und universelle Weise kovalent angebunden werden können.

Im zweiten Teil der Arbeit werden organisch modifizierte SiO_2 -Materialien mit verschiedenen katalytischen Motiven hergestellt und der Einfluss grundlegender Material- und Reaktionsparameter auf die katalytische Aktivität untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hier auf der Materialcharakterisierung, da Kenntnisse über die chemische Beschaffenheit der Materialien und die Poreneigenschaften wie Porengröße, Porenvolumen und Oberfläche sowohl für das Verständnis der Reaktionsabläufe innerhalb der Pore als auch für den Vergleich mit anderen Materialien wichtig sind. Darauf aufbauend wird eine zweistufige Katalysequenz etabliert, um die Vorteile und vielfältigen Synthesemöglichkeiten der heterogenen Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss im Sinne einer Machbarkeitsstudie zu demonstrieren.

2 Herstellung von vernetzten Nanopartikel-Fasern

2.1 Theorie und Kenntnisstand

2.1.1 Elektrosponnen

2.1.1.1 Grundlagen

Das Elektrosponnen ist eine vielseitige Methode zur Herstellung von kontinuierlichen Fasern mit Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometern bis Mikrometern.^[16-19] Typischerweise werden Lösungen von natürlichen oder synthetischen Polymeren versponnen. Darüber hinaus ist die Methode für Polymerschmelzen und -legierungen sowie für Polymerkomposite mit z. B. Nanopartikeln, Enzymen oder Chromophoren einsetzbar. Des Weiteren lassen sich durch Elektrosponnen auch Nanofasern aus Metallen und Keramiken herstellen. Durch spezielle Elektrosponnverfahren ist es möglich Fasern mit komplexen Morphologien wie Kern-Schale-Fasern, Hohlfasern oder Fasern mit porösen Strukturen herzustellen. Durch ihre besonderen Eigenschaften finden elektrogesponnene Nanofasern beispielsweise im Bereich der Katalyse, Filtration, Sensorik, Energiespeicherung sowie im medizinischen Bereich bei der Gewebezüchtung oder der Wundheilung Anwendung.^[16,20-22]

Die Methode des Elektrosponnens beruht allgemein auf der Dehnung einer viskoelastischen Flüssigkeit durch elektrostatische Kräfte. Der experimentelle Aufbau einer Apparatur, die typischerweise für das Elektrosponnen im Labormaßstab benutzt wird, ist in Abbildung 2-1 schematisch dargestellt.

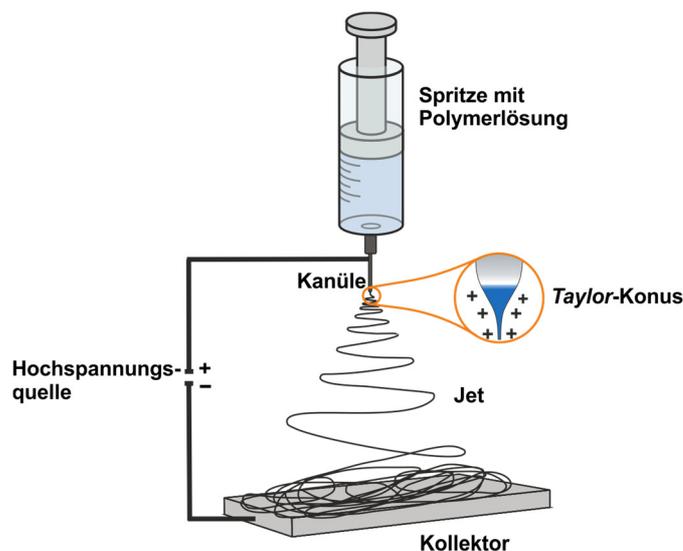


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Elektrosponnapparatur.

Die zu verspinnende viskose Flüssigkeit wird durch eine metallische Kanüle gepumpt, an der eine Hochspannungsquelle angeschlossen ist. Die Gegenelektrode bildet ein Kollektor, welcher üblicherweise in einem Abstand von 10–25 cm von der Kanüle entfernt platziert wird. An der Spitze der Kanüle bildet sich ein Tropfen, der durch das starke elektrische Feld ($100\text{--}500\text{ kV m}^{-1}$) zwischen Kanüle und Gegenelektrode aufgeladen wird. An der Oberfläche des Tropfens reichern sich gleichnamige Ladungen an, die sich einerseits gegenseitig abstoßen und die andererseits im elektrischen Feld eine anziehende *Coulomb*-Kraft in Richtung der Gegenelektrode erfahren. Beide elektrostatischen Wechselwirkungen wirken der Oberflächenspannung des Tropfens entgegen und führen dazu, dass sich ein sogenannter *Taylor-Konus*^[23,24] ausbildet (siehe Abbildung 2-1). Wird die Spannung soweit erhöht, dass die elektrostatischen Kräfte die Oberflächenspannung der Flüssigkeit übersteigen, tritt aus dem deformierten Tropfen ein dünner Flüssigkeitsstrahl, der sogenannte Jet, aus. Der elektrisch geladene Jet wird mit hoher Geschwindigkeit in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt. Zuerst verfolgt der Jet über eine kurze Strecke einen geradlinigen Weg. Jedoch bewirken die gleichnamigen, sich abstoßenden Oberflächenladungen das Auftreten von Biegungsinstabilitäten (*engl.: bending instability* oder *whipping instability*).^[25–28] Durch statistische Störungen (z. B. durch Turbulenzen) kommt es zu kleinen Auslenkungen des geladenen Flüssigkeitsstrahls aus der geraden Flugbahn. Nach dem *Earnshaw*-Theorem führt die Auslenkung einer Ladung dazu, dass eine abstoßende Nettokraft auf die Ladung wirkt und diese weiter ausgelenkt wird (Abbildung 2-2).^[25]

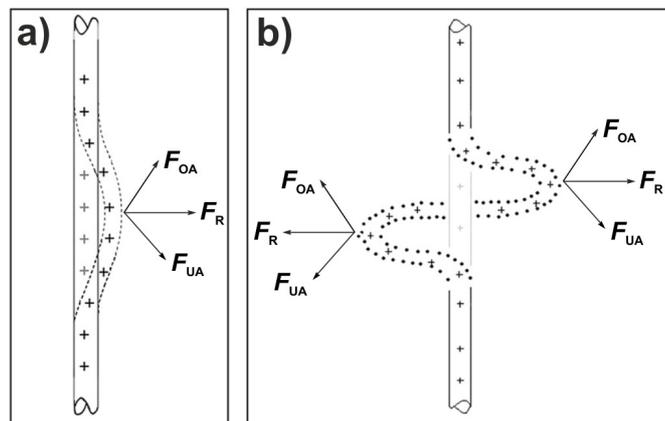


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Ursache für Biegungsinstabilität. Auf eine Ladung im ausgelenkten Jet (gekennzeichnete Linie) wirkt eine abstoßende nach oben und außen gerichtete Kraft (F_{OA}) sowie eine nach unten und außen gerichtete Kraft (F_{UA}). Die resultierende Kraft (F_R) führt zu einer radialen Auslenkung dieser Ladung (a) und zum Ausbilden eines spiralförmigen Jets (b).
Übernommen von Reneker et al.^[29]

Auf diese Weise wird der Jet von seiner Ursprungsflugbahn seitlich abgelenkt und bildet in der Horizontalen Schleifen aus. Die spiralförmige Flugbahn des Jets beschreibt dabei einen Konus,

dessen Durchmesser auf dem Weg zur Gegenelektrode schnell zunimmt (Abbildung 2-3). Durch die Auslenkung des Flüssigkeitsstrahls wird dieser gestreckt und zunehmend verjüngt. Dies hat wiederum zur Folge, dass weitere Biegungen und damit eine weitere Folge von Schleifen waagrecht zur Flugbahn des Jets auftreten (Biegungsinstabilitäten höherer Ordnung). Infolge dieses sich mehrfach wiederholenden Prozesses nimmt der Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls stark ab. Auf dem Weg zur Gegenelektrode verdampft das Lösungsmittel und eine feste Faser mit einem Durchmesser bis zu wenigen Nanometern wird auf dem Kollektor abgeschieden.

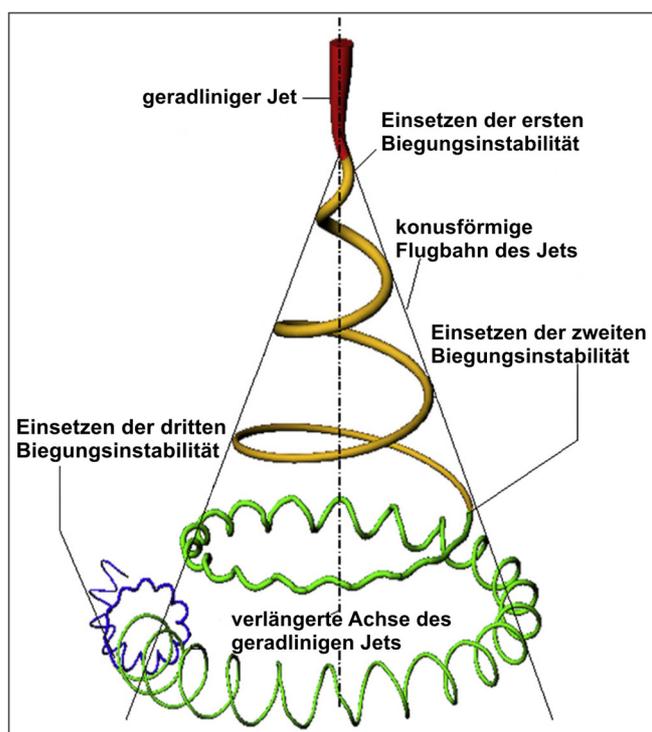


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Flugbahn eines Jets, bei dem Biegungsinstabilitäten erster und höherer Ordnung auftreten. Übernommen von Reneker et al.^[29]

Während des Faserbildungsprozesses können zwei weitere Instabilitäten auftreten, die die Morphologie der Fasern beeinflussen können. Die *Rayleigh*-Instabilität wird durch die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsstrahls verursacht.^[30–32] Um die Oberflächenspannung zu minimieren, ist der Jet bestrebt, in möglichst sphärische Formen überzugehen. Die elektrisch induzierte achsensymmetrische Instabilität wird durch die Wechselwirkung des Flüssigkeitsstrahls mit dem elektrischen Feld hervorgerufen (Abbildung 2-4). Statistische Schwankungen im Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls erzeugen Schwankungen in der Oberladungsdichte, welche wiederum tangentiale Kräfte verursachen, die mit den Schwankungen des Durchmessers koppeln und diese verstärken. Beide Instabilitäten können das Auftreten von tropfenförmigen Verdickungen (*engl.: beads*) bewirken, die in gleichmäßigen Abständen auf der Faser aufgereiht sind wie Perlen einer

Perlenkette. Während die *Rayleigh*-Instabilität durch die Oberflächenspannung bestimmt wird und damit feldunabhängig ist, nimmt die elektrisch induzierte achsensymmetrische Instabilität mit steigender Feldstärke zu.

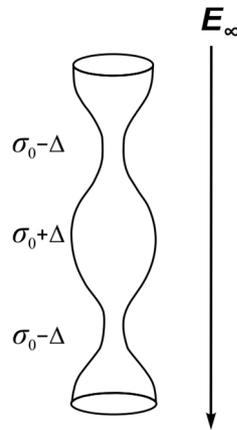


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der achsensymmetrischen Instabilität eines Jets in einem externen elektrischen Feld (E_∞) mit Schwankungen (Δ) der Oberflächenladungsdichte (σ). Übernommen von Shin et al.^[33]

2.1.1.2 Einfluss experimenteller Parameter auf die Fasermorphologie

Die Morphologie inklusive des Durchmessers von elektrogesponnenen Fasern kann durch verschiedene experimentelle Parameter beeinflusst werden. Allgemein können die experimentellen Parameter in Parameter der Elektrospinnlösung (Viskosität, Leitfähigkeit und Oberflächenspannung), in apparative Parameter (angelegte Spannung, Vorschubgeschwindigkeit der Lösung und Abstand und Form der Elektroden) und in Parameter der Umgebung (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) unterteilt werden.

Die wichtigsten Faktoren, die den Faserdurchmesser bestimmen, sind die Viskosität der Elektrospinnlösung und die Oberflächenladungsdichte des sich ausbildenden Flüssigkeitsstrahls. Weitere Faktoren, die Einfluss auf den Faserdurchmesser nehmen, sind die Oberflächenspannung, die Vorschubgeschwindigkeit und die angelegte Spannung.^[17,19,22,34]

Die Viskosität wirkt der Verstreckung des Jets, welche durch die Biegungsinstabilität hervorgerufen wird, mechanisch entgegen. Folglich nimmt der Faserdurchmesser mit steigender Viskosität zu. Die Viskosität einer Polymerlösung ist generell abhängig von der Polymerkonzentration und dem Molekulargewicht und lässt sich über diese Parameter gezielt einstellen.

Die Oberflächenladungsdichte wird entscheidend durch die Leitfähigkeit der Elektrospinnlösung gesteuert. Wird die Oberflächenladungsdichte des Jets erhöht, so nimmt die Abstoßung auf der Oberfläche des Jets zu und somit auch die Biegungsinstabilität. Daher führt eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung zu einer Abnahme des Faserdurchmessers.

Auch die Oberflächenspannung wirkt der Verstreckung des Jets entgegen und bewirkt somit eine Abnahme des Faserdurchmessers. Eine größere Vorschubgeschwindigkeit führt zu kleineren Durchmessern, wohingegen eine größere angelegte Spannung den Durchmesser erhöht.

Das Auftreten von Beads kann beim Elektrosponnen durch die Variation verschiedener Parameter verhindert werden (Abbildung 2-5).^[17,35,36] Durch das Herabsetzen der Oberflächenspannung kann die *Rayleigh*-Instabilität unterdrückt werden. Dies kann z. B. durch die Zugabe eines Tensids oder durch die Verwendung eines Lösungsmittels mit kleinerer Oberflächenspannung erreicht werden. Auch eine Erhöhung der Viskosität der Polymerlösung wirkt der *Rayleigh*-Instabilität entgegen. Die Bildung von Beads kann ebenfalls durch die Erhöhung der Leitfähigkeit verhindert werden, da die gleichnamigen Ladungen auf der Oberfläche des Jets sich gegenseitig abstoßen und somit eine möglichst große Oberfläche anstreben. Die Zugabe von Additiven zur Erhöhung der Oberflächenladungsdichte (wie z. B. Salze) wirkt zusätzlich der elektrisch induzierten achsensymmetrischen Instabilität entgegen.

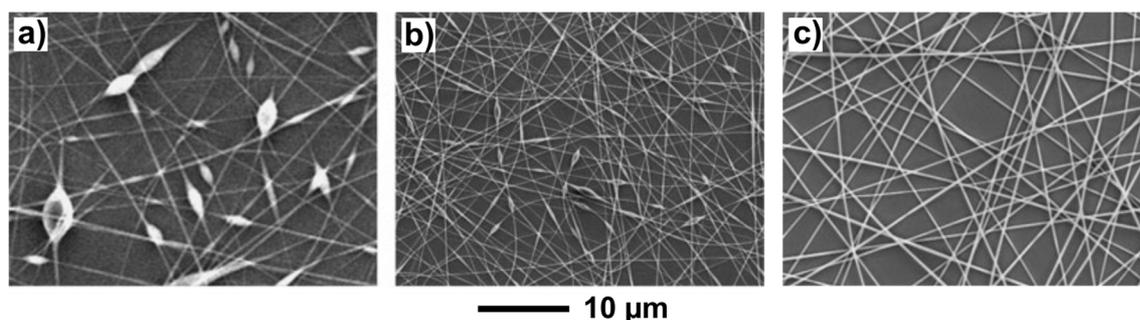


Abbildung 2-5: *Elektrogesponnene Polyvinylpyrrolidon Nanofasern versponnen aus einer Lösung in Ethanol/Wasser mit zunehmender Viskosität bzw. Polymerkonzentration von links nach rechts. Übernommen von Li et al.^[20]*

Die Luftfeuchtigkeit ist eine weitere wichtige Größe in Bezug auf die Fasermorphologie. Durch eine hohe Luftfeuchtigkeit können sich unter bestimmten Umständen poröse Fasern ausbilden.^[16] Auf die Bildung poröser Fasern wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

2.1.1.3 Poröse Fasern

Beim Elektrosponnen werden in der Regel feste, massive Fasern mit einer glatten Oberflächenstruktur und einem runden Querschnitt gebildet. Durch die Zwischenräume zwischen den Fasern besitzen Fasermaterialien ein großes Porenvolumen, jedoch nur eine relativ geringe Oberfläche. Für Anwendungen z. B. im Bereich der Katalyse ist es daher erforderlich, die Gesamtoberfläche der Fasern zu vergrößern. Eine Vergrößerung der Oberfläche kann durch eine Verringerung des Faserdurchmessers, durch Oberflächenstrukturierung oder durch die Bildung einer porösen

Struktur innerhalb der Faser erfolgen. Insbesondere ist die Gesamtoberfläche von Fasern mit einer porösen Fasermorphologie, verglichen mit massiven Fasern mit gleichem Durchmesser, um ein Vielfaches erhöht.^[16,17,20]

Eine häufig genutzte Strategie zur Herstellung von porösen Fasern beruht auf einer induzierten Phasenseparation während des Elektrosplennens. Dabei wird eine polymerreiche und eine polymerarme bzw. lösungsmittelreiche Phase ausgebildet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterlassen die lösungsmittelreichen Bereiche die Poren, während aus den polymerreichen Bereichen die feste Faser entsteht. Der Umfang der Porenbildung wird folglich von den relativen Anteilen der beiden Phasen festgelegt. Ob eine Phasenseparation auftritt, lässt sich im Allgemeinen aus dem Phasendiagramm ableiten. Eine Änderung der Temperatur oder der Zusammensetzung der Elektrosplennlösung während des Elektrosplennprozesses kann zu einem Phasenübergang und damit zu einer binodalen oder spinodalen Entmischung führen. Wird eine binodale Struktur innerhalb der Faser ausgebildet, so liegt die eine Phase dispergiert in der anderen vor. Im Falle einer spinodalen Entmischung entsteht eine kokontinuierliche Struktur von zwei sich durchdringenden Phasen. Um eine Phasenseparation während des Elektrosplennens hervorzurufen, haben sich verschiedene Methoden etabliert: Phasenseparation durch Lösungsmittelverdampfung^[37-40], Nichtlösungsmittel-induzierte Phasenseparation^[41-43], Luftfeuchtigkeit-induzierte Phasenseparation^[44-47] und thermisch induzierte Phasenseparation^[48].

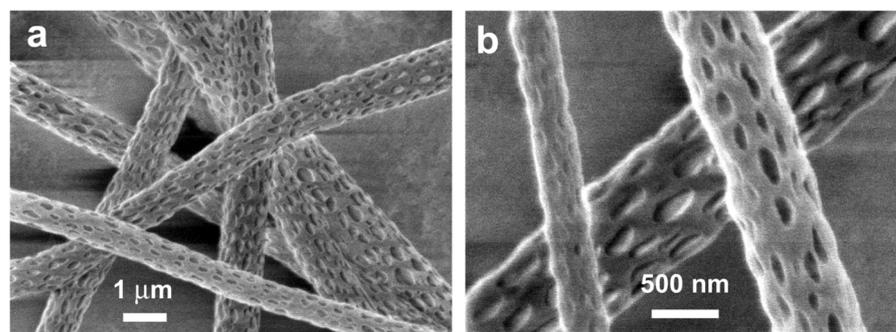


Abbildung 2-6: *Poröse Polylactid-Fasern versponnen aus einer Lösung in Dichlormethan. Die Porenbildung erfolgt durch Phasenseparation. Übernommen von Bogwitzki et al.^[37]*

Bei der Phasenseparation durch Lösungsmittelverdampfung hängt die poröse Struktur vor allem von der Verdunstungsrate des Lösungsmittels ab und lässt sich über die Auswahl und Konzentration des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches einstellen (Abbildung 2-6).^[39,40] Auch bei der Nichtlösungsmittel-induzierten Phasenseparation spielt die Lösungsmittelzusammensetzung für die Porenbildung eine wichtige Rolle.^[41] Durch gezielte Auswahl von Lösungsmittel, Nichtlösungsmittel und einem Polymer wird beim Elektrosplennprozess durch Lösungsmittelver-

dampfung die Phasengrenze zum Zweiphasenbereich des ternären Systems überschritten. Luftfeuchtigkeit-induzierte Phasenseparation tritt auf, wenn, bedingt durch hohe Luftfeuchtigkeit, während des Elektrospinsens Wasser aus der Gasphase in den Jet eindringt. Wirkt das Wasser als Nichtlösungsmittel, d. h., ist das Polymer unlöslich in Wasser, so kann eine Phasenseparation hervorgerufen werden. Die Porenbildung ist dabei vor allem abhängig von der Luftfeuchtigkeit, der Polymerkonzentration und dem Dampfdruck des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches.^[44] Eine thermisch induzierte Phasenseparation kann z. B. ausgelöst werden, wenn die Fasern in ein Bad aus flüssigem Stickstoff gesponnen werden.^[48]

Eine weitere Strategie zur Synthese poröser Fasern beruht auf Kondensationsprozessen, die beim Elektrosponnen in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit auftreten.^[47,49,50] Durch eine schnelle Verdampfung des Lösungsmittels beim Elektrosponnenprozess kühlt die Oberfläche des Jets auf seinem Weg zum Kollektor rapide ab. Feine Wassertröpfchen kondensieren auf der Oberfläche des Jets und führen dazu, dass sich auf den festen Fasern oberflächlich Poren ausbilden (Abbildung 2-7). Porengröße und -anzahl lassen sich durch die Luftfeuchtigkeit einstellen.

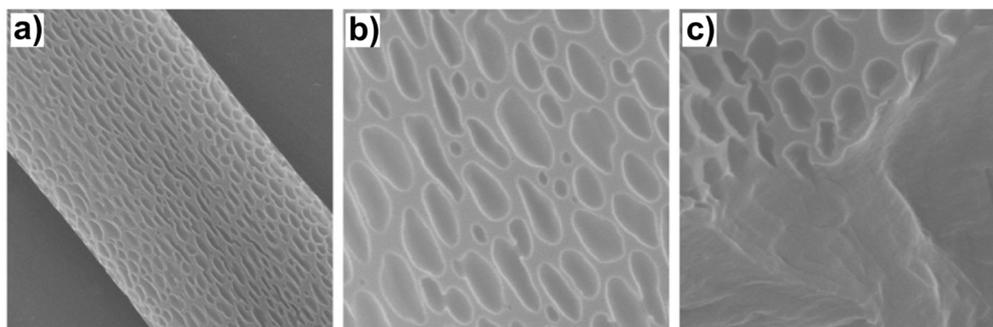


Abbildung 2-7: *Polystyrol-Fasern mit oberflächlicher Porenstruktur versponnen aus einer Lösung aus Tetrahydrofuran. Die Porenbildung verläuft über Kondensationsprozesse beim Elektrosponnen in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit. Übernommen von Lu et al.^[47]*

Weiterhin können poröse Fasern auch über verschiedene Templatierungsstrategien hergestellt werden. Eine Methode ist hierbei das Verspinnen einer ternären Lösung aus zwei verschiedenen Polymeren, die nicht miteinander mischbar sind, und einem gemeinsamen Lösungsmittel. Eine Phasenseparation wird durch die Verdunstung des Lösungsmittels beim Elektrosponnenprozess ausgelöst, sodass sowohl binodale als auch spinodale Strukturen entstehen können. Anschließend führt das selektive Entfernen einer Polymerkomponente zur Ausbildung von porösen Fasern der jeweils anderen Polymerkomponente.^[51-53] Durch die Zugabe von strukturdirigierenden Agenzien wie Tenside zur Elektrosponnlösung kann ebenfalls eine Porosität innerhalb der Fasern erzeugt werden. Hierbei ordnen sich die Tenside zu Mizellen an, die wiederum übergeordnete

Strukturen annehmen können. Die Mizellen fungieren als Templat und lassen nach Entfernung des Tensids Poren in der Faser zurück.^[54–56]

Ein weiterer Weg zu porösen Fasern verläuft über das Elektrosinnen von Nanopartikeln (Kapitel 2.1.1.4). Bei diesem Ansatz werden anorganische oder organische Nanopartikel in der Elektrospinnlösung dispergiert und versponnen. Die Poren lassen sich hier auf zwei Arten generieren. Zum einen können die in der Polymerfaser integrierten Nanopartikel selektiv durch Lösungsmittelextraktion oder thermische Zersetzung entfernt werden (Abbildung 2-8). Dabei fungieren die Nanopartikel als Templat und die Größe der Poren wird durch die Größe der Nanopartikel gesteuert.^[57–60]

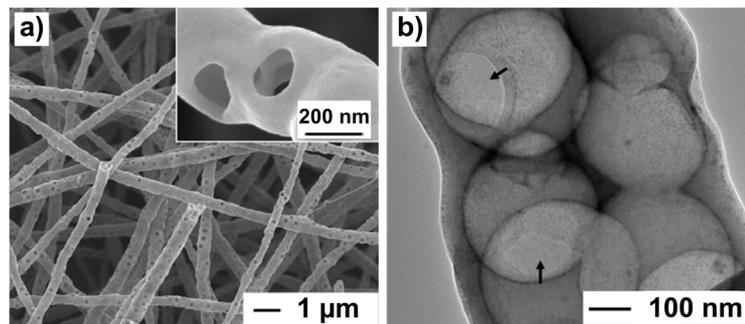


Abbildung 2-8: Poröse Kohlenstoff-Fasern hergestellt durch Elektrosinnen von Polystyrol-Nanopartikeln mit Polyacrylnitril. Das selektive Entfernen der Nanopartikel führt zu einer porösen Struktur. Übernommen von Lee et al.^[58]

Zum anderen führt auch das Entfernen des Matrixpolymers, in das die Partikel eingebettet sind, zur Bildung einer porösen Struktur (Abbildung 2-9). Die Porosität resultiert bei diesem Ansatz aus den interpartikulären Zwischenräumen. Für die Synthese von porösen, anorganischen Faser-materialien hat sich diese Methode bereits etabliert.^[60–64] Im Gegensatz dazu sind für die Herstellung von porösen, polymeren Fasern durch Elektrosinnen von Nanopartikeln nur wenige Arbeiten bekannt.^[65–68]

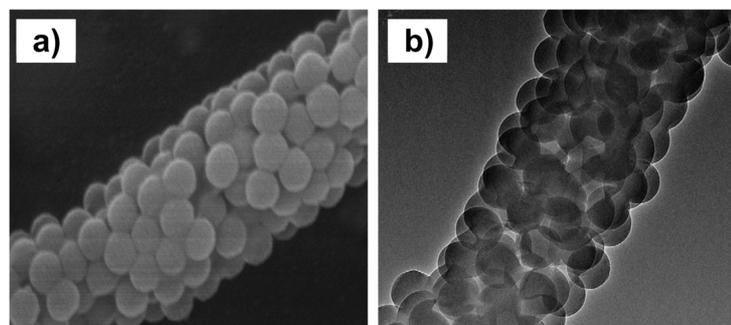


Abbildung 2-9: Poröse Polystyrol-Fasern versponnen aus einer Dispersion aus Polystyrol-Nanopartikeln und Polyvinylalkohol. Die Poren werden aus den Partikel-zwischenräumen gebildet. Übernommen von Stoilkovic et al.^[65]

Welche Strategie zur Porengenerierung gewählt wird, ist grundsätzlich vom System abhängig, welches versponnen werden soll. Phasenseparationsstrategien werden allgemein durch Parameter wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Zusammensetzung und Konzentration von Lösungsmitteln und Polymeren gesteuert. Im Gegensatz zur Methode der Templatierung durch Nanopartikel reagiert die Methode der Phasenseparation sehr sensibel auf Parameterschwankungen. Oft wird mit der Porosität auch der Faserdurchmesser verändert, sodass sich die beiden Parameter nicht getrennt voneinander einstellen lassen.

Bei der Templatierungsstrategie wird die poröse Struktur nicht während des Elektrosinnens gebildet. Daher ist eine Nachbehandlung der Fasern erforderlich und mit einem zusätzlichen Zeitaufwand verbunden. Ein ebenfalls häufig auftretendes Problem kann die nicht vollständige Entfernung des Templats darstellen. Der große Vorteil in der Templatierungsstrategie liegt darin, dass sich Porengröße und -volumen verlässlich und gezielt durch die Auswahl des Templats steuern lassen.

2.1.1.4 Elektrosinnen von Nanopartikeln

Das Elektrosinnen von Nanopartikeln ist eine vielfach verwendete Methode, um elektrogenesponnene Fasern mit gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Es wurden bereits sowohl anorganische als auch polymere Nanopartikel in Fasern eingearbeitet, wobei das Elektrosinnen von Polymernanopartikeln in der Literatur wesentlich seltener zu finden ist als das von anorganischen Nanopartikeln.^[18,69,70] So wurden unter anderem Fasern mit Metallnanopartikeln aus z. B. Gold^[71,72] oder Silber^[73,74], Metalloxid-Nanopartikel aus z. B. SiO₂^[60,61,75] oder TiO₂^[63,64], Kohlenstoffnanoröhrchen^[76,77] oder Polymernanopartikel aus z. B. Polystyrol (PS)^[65] oder Polymethylmethacrylat (PMMA)^[58] versponnen.

Um Fasern mit integrierten Nanopartikeln herzustellen, wird der Elektrosinnlösung (bestehend aus einem gelösten Polymer) das zu versinnende Material in dispergierter Form beigemischt. Das Spinnpolymer bildet bei der resultierenden Faser die Matrix, in die die Nanopartikel eingebettet sind. Es ist nicht möglich, dispergierte Nanopartikel direkt zu versinnen, da sie für den Prozess des Elektrosinnens nicht die benötigte Viskosität besitzen.

Oftmals werden Nanopartikel nur zu einem geringen Anteil in Fasern eingearbeitet mit der Absicht, die Polymerfasern mit zusätzlichen Eigenschaften wie etwa magnetischen^[78] oder fluoreszierenden^[79] Eigenschaften auszustatten. Da dispergierte Nanopartikel weniger stark zur Viskosität der Elektrosinnlösung beitragen als das gelöste Polymer selbst, können jedoch auch stark konzentrierte Gemische mit Nanopartikeln hergestellt werden mit dem Ziel, die komplette

Faser aus Nanopartikeln aufzubauen. Wird zusätzlich das Matrixpolymer entfernt, entsteht, wie in Kapitel 2.1.1.3 beschrieben, eine Nanopartikel-Faser mit innerer poröser Struktur.

Das Elektrosponnen von Nanopartikeln bietet gegenüber dem konventionellen Elektrosponnen einige Vorteile. Da bei der Herstellung von Nanopartikel-Fasern das Fasermaterial als Dispersion versponnen wird und nicht wie beim konventionellen Elektrosponnen zuvor gelöst wird, ist die Methode unabhängig vom gewählten Lösungsmittel. So können beispielsweise organische Lösungsmittel durch umweltfreundlichere Alternativen wie Wasser ersetzt werden.^[80] Ein weiterer Vorteil ist, dass Materialien, die z. B. aufgrund von Vernetzung unlöslich sind oder ein zu niedriges Molekulargewicht für das herkömmliche Elektrosponnen besitzen, trotzdem versponnen werden können. Dies erweitert die Anwendung des Elektrosponnens um eine Vielzahl von Materialien.^[69] Zudem kann die Produktivität des Prozesses des Elektrosponnens gesteigert werden. Beim konventionellen Elektrosponnen wird normalerweise eine Polymerkonzentration von 5–20 Gew% (abhängig vom Lösungsmittel, der Temperatur und des Molekulargewichts des Polymers) verwendet. Da dispergierte Nanopartikel, wie zuvor erwähnt, die Viskosität der Elektrosponnlösung oft nur geringfügig erhöhen, können hier deutlich höhere Konzentrationen erreicht werden.^[80]

Die Morphologie von elektrosponnenen Fasern mit integrierten Nanopartikeln ist stark abhängig von den experimentellen Parametern. Durch gezielte Einstellung der Parameter lassen sich Nanopartikel zu gleichmäßigen Fasern versponnen. Es ist aber auch möglich, Fasern herzustellen, bei denen die Nanopartikel einzeln wie Perlen einer Perlenkette in regelmäßigen Abständen (*engl.: beads-on-string*) oder dicht aufgereiht (*engl.: necklace-like structure*) angeordnet sind oder brombeerartige Cluster (*engl.: blackberry-like structure*) bzw. Beads bilden.

Empirische Studien haben gezeigt, dass vor allem das Verhältnis von Partikelgröße zu Faserdurchmesser, das Mengenverhältnis von Nanopartikeln zu Matrixpolymer und die Grenzflächenspannung zwischen dispergierter Phase und Matrixpolymer eine wichtige Rolle für die Fasermorphologie spielen.^[58,61,65,66,75,80–84] Beim Verhältnis von Partikelgröße zu Faserdurchmesser sind insbesondere der Partikeldurchmesser und die Viskosität der Elektrosponndispersion, die stark von der Konzentration des Matrixpolymers abhängig ist, von entscheidender Bedeutung.

Der Zusammenhang des Verhältnisses von Partikelgröße zu Faserdurchmesser und der Anordnung der Partikel in einer Faser wurde zuerst von *Lim et al.*^[75] für SiO₂-Partikel beschrieben. Mit steigendem Partikeldurchmesser veränderte sich die Faserstruktur von dicht gepackten Partikeln zu perlenkettenartig aufgereihten Partikeln in der Faser (Abbildung 2-10). Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch *Stoiljkovic et al.*^[65], die das Elektrosponnen von PS-Nanopartikeln untersuchten. Es wurde gezeigt, dass mit abnehmendem Partikeldurchmesser die Dichte der Partikelpackung in der Faser zunahm.

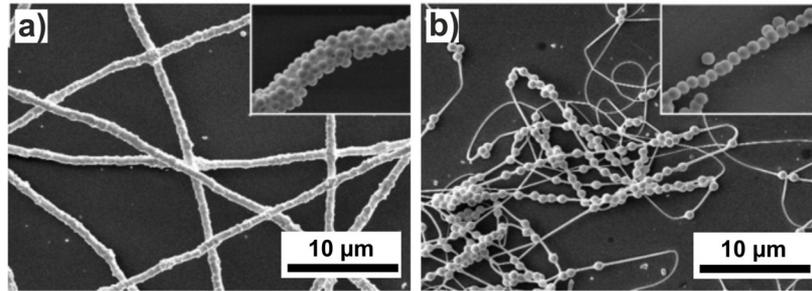


Abbildung 2-10: *Elektrospinnene Fasern mit integrierten SiO₂-Partikeln mit zunehmendem Partikeldurchmesser von links nach rechts. Übernommen von Lim et al.^[75]*

Früh wurde erkannt, dass die Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion und damit die Konzentration der Partikel, des Matrixpolymers, des Lösungsmittels und ihr Verhältnis zueinander die Fasermorphologie beeinflusst.^[65,82] Die Anordnung der Partikel innerhalb der Fasern und die resultierende Fasermorphologie wurden von Agarwal et al.^[85] in Abhängigkeit der Partikeldichte modelliert. Eine besonders ausführliche Studie der Abhängigkeit der Fasermorphologie von der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion wurde von Yuan et al.^[84] veröffentlicht. Das Verhältnis von PS-Nanopartikeln zu dem Matrixpolymer Polyvinylalkohol (PVA) sowie die Konzentration von PVA wurden systematisch variiert und die Fasermorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Mit steigendem Verhältnis PS:PVA nahm die Packungsdichte der Partikel innerhalb der Faser zu genauso wie der Faserdurchmesser (Abbildung 2-11).

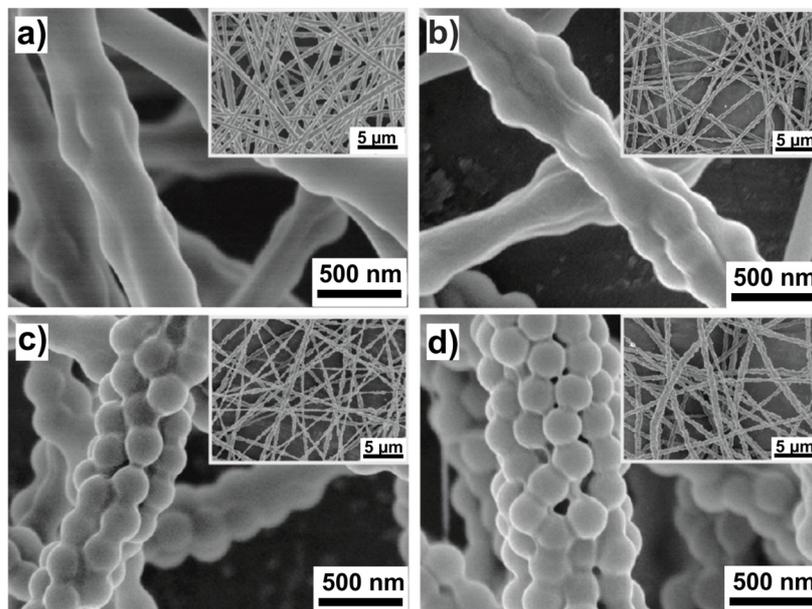


Abbildung 2-11: *Fasern mit integrierten PS-Nanopartikeln versponnen aus einer Dispersion mit zunehmendem Verhältnis von PS:PVA. Übernommen von Yuan et al.^[84]*

Der gesteigerte Faserdurchmesser ließ sich durch die gesteigerte Viskosität mit Zunahme des Verhältnisses PS:PVA erklären. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei geringen PVA-Konzen-

trationen bzw. bei unzureichender Viskosität brombeerartige Cluster bzw. Beads ausgebildet werden. Erst bei Steigerung der PVA-Konzentration und damit der Viskosität nahm die Bildung von Beads ab und gleichmäßige Fasern wurden gebildet (Abbildung 2-12). Gleichzeitig nahm der Faserdurchmesser zu. Allgemein wurde vermutet, dass mit steigender Polymerkonzentration die Haftkraft zwischen den Partikeln steigt und diese der Tendenz der Partikel, sich zu brombeerartigen Clustern zusammenzulagern, entgegenwirkt.

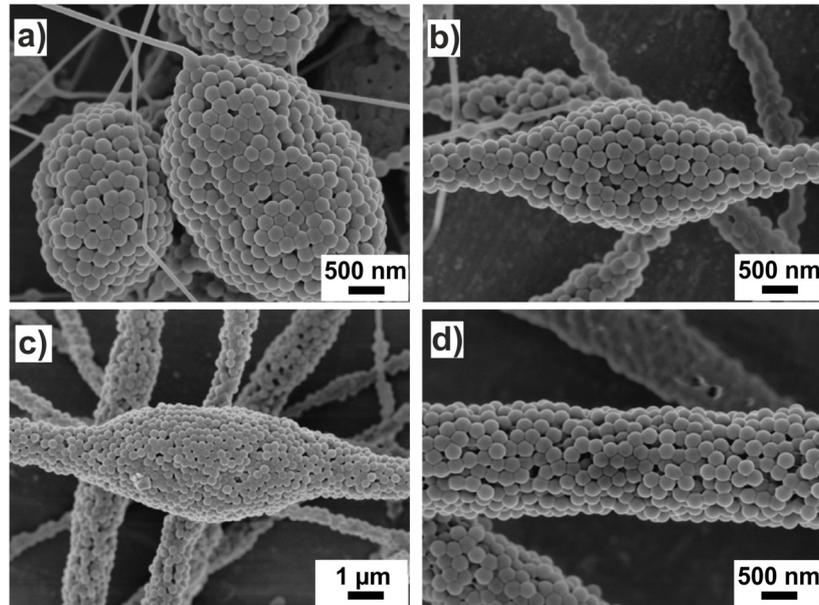


Abbildung 2-12: Fasern mit integrierten PS-Nanopartikeln versponnen aus einer Dispersion mit zunehmender PVA-Konzentration. Übernommen von Yuan et al.^[84]

Weiterhin kommt auch der Grenzflächenspannung der Elektrospinnndispersion eine wichtige Bedeutung für die Morphologie der Partikelfasern zu. Studien haben gezeigt, dass bei niedriger Grenzflächenspannung zwischen Matrixpolymer und Nanopartikel die Nanopartikel vom Matrixpolymer umhüllt und eingekapselt werden.^[58,75,81] Durch die Zugabe eines Tensids wurde dieser Effekt begünstigt (Abbildung 2-13).

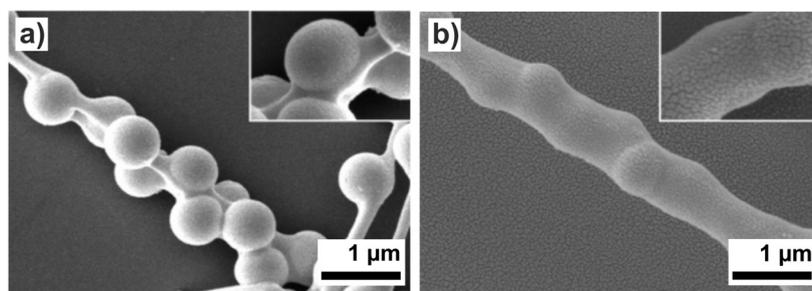


Abbildung 2-13: Elektrogesponnene Fasern mit integrierten SiO₂-Partikeln a) ohne und b) mit Zugabe eines Tensids. Übernommen von Lim et al.^[75]

2.1.2 Poröse Polymerfasern durch Elektrospinnen von Nanopartikeln

Die Herstellung von porösen Polymerfasern durch Elektrospinnen von Nanopartikeln konnte als erstes von *Stoiljkovic et al.*^[65] realisiert werden. Durch das Verspinnen von PS-Nanopartikeln und anschließendem Entfernen des Matrixpolymers konnten dicht gepackte Nanopartikel-Fasern gewonnen werden, welche durch an den Kontaktpunkten der Partikel wirkenden *Van-der-Waals*-Kräfte zusammengehalten werden. Als problematisch stellte sich die mechanische Instabilität und die spröde Beschaffenheit der erhaltenen Fasern heraus. Um dem entgegenzuwirken, wurden in der darauf aufbauenden Arbeit Poly(styrol-*co-n*-butylacrylat)-Nanopartikel, die eine niedrigere Glasübergangstemperatur besitzen, versponnen.^[66] Durch die niedrigere Glasübergangstemperatur verschmolzen die Partikel miteinander und die poröse Struktur ging verloren.

Eine Verbesserung der thermischen und mechanischen Instabilität der elektrogesponnenen Nanopartikel-Fasern konnte von *Klimov et al.*^[67] durch Vernetzung der Partikel erreicht werden. Dabei wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt. Zum einen wurden die Partikel schon während der Partikelsynthese intrapartikulär vernetzt. Zum anderen erfolgte während des Elektrospinnens eine interpartikuläre Vernetzung zwischen den Partikeln durch Einsatz eines Vernetzungsmittels.

Giebel et al.^[86,87] verfolgten die Strategie, durch intrapartikuläre und interpartikuläre Vernetzung die Stabilität der versponnenen Nanopartikel-Fasern zu erhöhen. Dafür wurden die Acrylat-basierten Nanopartikel bei der Synthese mit einer Benzophenon-Funktionalität ausgestattet. Die intrapartikuläre und die interpartikuläre Vernetzung erfolgte UV-induziert während des Elektrospinnens. Durch die niedrige Glasübergangstemperatur des Polymers verloren die Fasern mit einem geringen Vernetzungsanteil ihre poröse Struktur, sodass glatte Polymerfasern erhalten wurden. In einer weiteren Arbeit wurde der Einfluss von Vernetzung und Glasübergangstemperatur auf die Struktur der Nanopartikel-Fasern auf Acrylat-Basis untersucht.^[68] Eine interpartikuläre Vernetzung erfolgte nach dem Elektrospinnen durch eine UV-induzierte [2+2]-Cycloaddition von nicht reagierten Allyl-Gruppen, welche sich auf der Oberfläche der intrapartikulär vernetzten Nanopartikel befanden. Durch eine starke intramolekulare Vernetzung der Partikel konnte trotz niedriger Glasübergangstemperatur die Integrität der Struktur der Nanopartikel-Fasern erhalten werden.

Es ist anzumerken, dass in keiner der bisherigen Arbeiten die poröse Struktur der Fasern und der Einfluss von experimentellen Parametern des Elektrospinnens auf Porosität und Porengröße untersucht wurden.

2.1.3 Polymerisation in Miniemulsionen

Die Polymerisation in Miniemulsionen ist ein Verfahren zur Herstellung kolloidal stabiler Dispersionen von Polymernanopartikeln in einer wässrigen Phase, sogenannter Polymerlatices.^[88-93] Darüber hinaus lassen sich in Miniemulsionen auch anorganische Nanopartikel synthetisieren. Mittels Miniemulsionspolymerisation ist es möglich, eine große Bandbreite von Polymeren und Copolymeren herzustellen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Herstellungsmethode nicht auf die radikalische Polymerisation beschränkt ist, sondern auch weitere Polymerisationsarten wie z. B. kationische oder anionische Polymerisation verwendet werden können.

Eine Miniemulsion ist ein kolloidales Heterophasensystem zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, bestehend aus kleinen, stabilen Tröpfchen, die dispergiert in einer kontinuierlichen Phase vorliegen. Die Tröpfchen werden durch die Einwirkung hoher Scherkräfte, z. B. mittels eines Ultraschall- oder Hochdruck-Homogenisators, gebildet und befinden sich eng verteilt in einem Größenbereich von 30–500 nm (Abbildung 2-14). Von einer direkten Miniemulsion wird gesprochen, wenn eine hydrophobe Phase in einer hydrophilen, meist Wasser, dispergiert vorliegt (Öl-in-Wasser), im umgekehrten Fall von einer inversen Miniemulsion (Wasser-in-Öl).

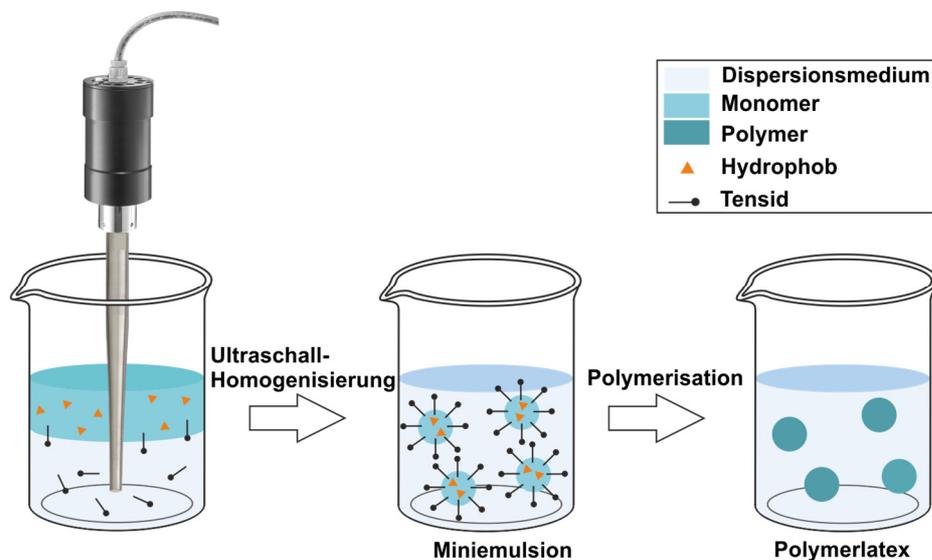


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung zur Herstellung eines Polymerlatex mittels Miniemulsionspolymerisation.

Die hohe Stabilität der Tröpfchen wird durch den Zusatz eines Tensids und eines osmotischen Reagenzes, welches eine sehr geringe Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase aufweist, erreicht. Grundsätzlich gibt es zwei Prozesse, die zur Destabilisierung einer Miniemulsion führen können: Koaleszenz und *Ostwald-Reifung*.^[92] Als Koaleszenz wird das Zusammenfließen der Tröpfchen einer Emulsion durch Kollision bezeichnet. Beim Emulgierprozess muss eine Grenzflächenarbeit

w aufgewendet werden, um die Grenzfläche A zwischen zwei Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der Grenzflächenspannung σ zu vergrößern. Die Grenzflächenarbeit w ist wie folgt definiert:

$$w = \int_0^A \sigma \cdot dA = \sigma \cdot A \quad (2.1)$$

Daraus lässt sich die *Gibbs*-Energie oder freie Enthalpie ΔG des Systems ableiten:

$$\Delta G = \sum \sigma \cdot A \quad (2.2)$$

Die Triebkraft der Entmischung der Emulsion ist folglich die Verringerung der freien Enthalpie des Systems durch Minimierung der Phasengrenzfläche bei konstanter Grenzflächenspannung. Das Annähern der Tröpfchen und damit auch die Koaleszenz kann durch die Zugabe eines Tensids verhindert werden. Ein Tensid ist ein Molekül mit amphiphilem Charakter (d. h., es besitzt sowohl polare als auch unpolare Gruppen), welches an den Grenzflächen zwischen einer polaren und einer unpolaren Phase adsorbieren kann. Durch die Zugabe eines Tensids wird die Grenzflächenspannung und somit auch die Arbeit zur Bildung einer Emulsion herabgesetzt. Darüber hinaus stabilisieren die an der Grenzfläche adsorbierten Tenside durch abstoßende (sterische oder elektrostatische) Kräfte die Tröpfchen und schützen so vor Koaleszenz. Durch die Zugabe von Tensiden ist letztlich die Entmischung der Emulsion kinetisch gehemmt. Zur Stabilisation eignen sich sowohl anionische oder kationische als auch nicht-ionische Tenside.^[93]

Charakteristisch für Miniemulsionen ist, dass sie durch geringe Mengen an Tensid stabilisiert werden können und sich die Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) befindet. Die Oberfläche der Tröpfchen ist nie vollständig mit Tensid bedeckt, was für eine effiziente Nutzung des Tensids spricht. Je kleiner die Tröpfchen sind, desto größer ist die Bedeckung mit Tensid, um stabile Tröpfchen zu bilden.^[94]

Das Wachstum von größeren Partikeln auf Kosten von kleineren wird als *Ostwald*-Reifung bezeichnet und beruht auf der Krümmungsabhängigkeit des in den Tröpfchen herrschenden Dampfdrucks. Dieser Krümmungsdruck Δp_k der Tröpfchen wird durch die *Young-Laplace*-Gleichung für kugelförmige Körper wie folgt beschrieben:

$$\Delta p_k = \frac{2 \sigma}{r_k} \quad (2.3)$$

Der Krümmungsdruck Δp_k (oder auch *Laplace*-Druck genannt) ist sowohl von der Grenzflächenspannung σ als auch dem Krümmungsradius r_k abhängig. Folglich haben kleine Tröpfchen einen höheren Dampfdruck als größere. Die Differenz des Krümmungsdrucks bewirkt einen diffusiven Stofftransport entlang des Druckgefälles durch die kontinuierliche Phase von kleinen zu großen

Tröpfchen. Die Stabilität einer Emulsion gegenüber *Ostwald*-Reifung ist sowohl von der Größe und der Polydispersität der Tröpfchen als auch der Löslichkeit der dispersen Phase im Dispersionsmedium abhängig.

Bei Miniemulsionen kann die *Ostwald*-Reifung durch Zugabe eines osmotischen Reagenzes, welches eine nur sehr geringe Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase besitzt, unterdrückt werden (Abbildung 2-15). Im Falle einer direkten Miniemulsion werden solche osmotischen Reagenzien als (Ultra-)Hydrophob bezeichnet. Häufig verwendete Hydrophobe sind langkettige Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan und perfluorierte Verbindungen.^[93] Durch Diffusion der dispersen Phase von kleinen zu größeren Tröpfchen kommt es aufgrund der Unlöslichkeit des osmotischen Reagenzes zu dessen Aufkonzentration. Dies bewirkt den Aufbau eines osmotischen Drucks Π , der dem *Laplace*-Druck entgegenwirkt:

$$\Pi = \frac{c R T}{M} \quad (2.4)$$

Der osmotische Druck ist abhängig von der Konzentration c und dem Molekulargewicht M des osmotischen Reagenzes und der Temperatur T . Da der osmotische Druck eine kolligative Eigenschaft ist, ist nur die Molekülanzahl bzw. die Konzentration c des osmotischen Reagenzes ausschlaggebend. Somit sind kurzkettige Substanzen besser als Hydrophob geeignet, um mit geringeren Mengen eine Miniemulsion zu stabilisieren.

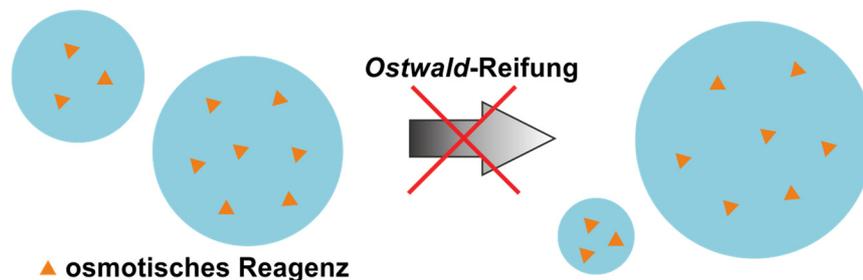


Abbildung 2-15: Prinzip der Stabilisierung einer Miniemulsion durch die Zugabe eines osmotischen Reagenzes und Unterdrückung der Ostwald-Reifung. Angelehnt an Antonietti et al.^[88]

Das Wachstum der Tröpfchen in einer Miniemulsion kann nie vollständig unterbunden werden (vorhandene Löslichkeit des Hydrophobs, Tensid-vermittelter Transport, Kollision der Tröpfchen), aber erheblich verlangsamt werden. Da nach dem Homogenisierungsschritt der *Laplace*-Druck in der Regel größer als der osmotische Druck ist, wachsen die Tröpfchen solange an, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden einstellt. Dieser Prozess erfolgt in einem Zeitraum einiger Tage bis Wochen und ist somit für synthetische Anwendungen vernachlässigbar. Miniemulsionen sind aus thermodynamischer Sicht metastabil, jedoch kinetisch stabilisiert.^[94]

Um eine Miniemulsion bilden zu können, muss dem System Energie zugeführt werden. Zuerst wird durch Rühren eine Makroemulsion erzeugt. Beim Homogenisierungsschritt mit Ultraschall werden durch die hohen Scherkräfte die Tropfen der Makroemulsion in kleine Tröpfchen zerkleinert (Abbildung 2-16). Die sich zunächst ausbildenden kleinen Tröpfchen können nur unzureichend durch das Tensid stabilisiert werden und fließen durch Kollision wieder zusammen. Dabei wird die Tröpfchengröße bei der Homogenisierung mit Ultraschall anfänglich durch den Energieeintrag beeinflusst, welcher von Ultraschallintensität und Ultraschalldauer abhängig ist. Mit zunehmendem Energieeintrag, d. h. durch ständiges Zerkleinern und Zusammenfließen der Tröpfchen, nimmt die Tröpfchengröße ab, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Ein zusätzlicher Energieeintrag führt nur noch zu einer Reduzierung der Polydispersität, jedoch zu keiner weiteren Verkleinerung der Tröpfchen mehr. An diesem Punkt ist die maximale Gesamtoberfläche bzw. die minimale Tröpfchengröße der Miniemulsion erreicht. Bei einer direkten Miniemulsion wird die minimale Tröpfchengröße für ein gegebenes System bei Erreichen des stationären Zustands nur noch durch die Zusammensetzung der Miniemulsion (Verhältnis von Monomer zu Wasser, Verhältnis von Tensid zu Monomer) bestimmt.^[94]

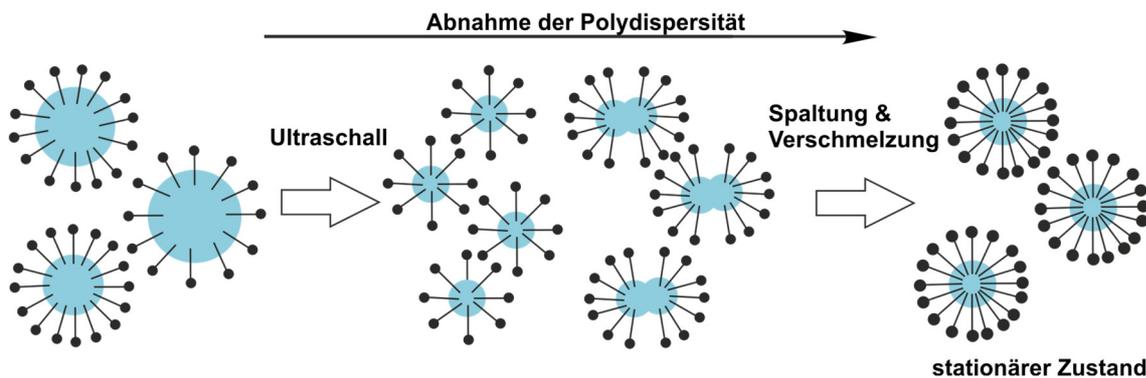


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des Homogenisierungsschritts mit Ultraschall. Abnahme der Größe und der Polydispersität der Tröpfchen bis zur Einstellung des stationären Zustands. Angelehnt an Antonietti et al.^[88]

Durch Miniemulsionspolymerisation lassen sich sehr kleine Polymernanopartikel herstellen, indem das Monomer als disperse Phase eingesetzt wird und anschließend eine Polymerisationsreaktion initiiert wird. Die Nanopartikel stellen idealerweise ein 1:1 Abbild der Miniemulsionströpfchen dar. Der Kettenstart erfolgt entweder mit einem wasserlöslichen Initiator aus der kontinuierlichen Phase oder einem öllöslichen Initiator, der bereits in der Monomerphase gelöst ist. Da bei Miniemulsionen der Massentransport durch Diffusion unterdrückt ist, kann jedes Tröpfchen als ein abgeschlossenes System betrachtet werden. Die Miniemulsionströpfchen verhalten sich wie unabhängige, nanoskalige Reaktionsgefäße und können somit als Nanoreaktoren aufgefasst werden. Die Bildung der Nanopartikel erfolgt parallel zueinander.

2.1.4 Charakterisierung poröser Materialien

Die Gasadsorption ist ein wichtiges Analyseverfahren zur Charakterisierung von porösen Materialien und feinen Pulvern.^[95-98] Sie gibt Aufschluss über wichtige Materialeigenschaften wie Oberfläche, Porengröße und Porosität.

Die Methode basiert auf dem Prinzip der physikalischen Adsorption, auch Physisorption genannt, die auftritt, wenn ein Gas (Adsorptiv) in Kontakt mit der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) kommt. Bei der Physisorption bilden die sich anlagernden Gasmoleküle (Adsorbat) zur Oberfläche eine schwache Bindung aus, die auf *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen beruhen. Im Gegensatz zur Chemisorption treten keine chemischen Bindungen wie ionische oder kovalente Bindungen zwischen Adsorbat und Adsorbens auf.

Bei konstanter Temperatur besteht ein definierter Zusammenhang zwischen der Zahl der adsorbierten Gasmoleküle pro Flächeneinheit und dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase, der für eine quantitative Analyse verwendet werden kann. In der Regel wird die Menge des adsorbierten Gases als eine Funktion des angelegten Drucks volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt. Bei der volumetrischen Methode wird standardmäßig Stickstoff bei 77 K eingesetzt und das adsorbierte Volumen gegen den Relativdruck (p/p_0) aufgetragen, wobei p_0 der Sättigungsdampfdruck ist. Die entstehenden Kurven werden als Isothermen bezeichnet. Wird der Relativdruck bei der Messung erhöht, werden Adsorptionsisotherme erhalten. Wird hingegen der Relativdruck erniedrigt, so tritt der umgekehrte Prozess, nämlich die Desorption, ein und das adsorbierte Volumen sinkt. Bei kontinuierlicher Druckverminderung wird folglich die Desorptionsisotherme bestimmt.

Verlaufen Adsorptions- und Desorptionsisotherme nicht identisch, bildet sich eine Hysterese aus. Dies kann der Fall sein, wenn bei der Adsorption eine verzögerte Kondensation auftritt. Der verzögerte Gas-Flüssig-Phasenübergang wird durch die Metastabilität der ausgebildeten Multilagen hervorgerufen. Der Adsorptionsast der Hystereseschleife befindet sich unter diesen Umständen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Zusätzlich können Netzwerkeffekte der Poren zum Auftreten einer Hysterese führen.

Die Porengröße ist ein wichtiger Faktor für das Adsorptionsverhalten von Gasen. Allgemein werden Poren nach ihrer Größe in drei Kategorien unterteilt: Mikro-, Meso- und Makroporen. Poren, die größer als 50 nm sind, werden als Makroporen bezeichnet. Zu den Mesoporen zählen alle Poren im Größenbereich zwischen 2 nm und 50 nm. Als Mikroporen werden Poren kleiner als 2 nm bezeichnet, wobei nochmals zwischen Supermikroporen (0,7–2 nm) und Ultramikroporen (< 0,7 nm) unterschieden werden kann.

Der Adsorptionsmechanismus bei Mikroporen wird überwiegend durch die starke Affinität von Adsorbat zu Adsorbens bestimmt. Durch die geringen Abmessungen der Poren überlappen die Adsorptionspotentiale der gegenüberliegenden Porenwände und die Gasmoleküle können folglich mit mehreren Porenwänden wechselwirken. Die Mikroporen werden kontinuierlich mit Gas gefüllt, wobei die kleinsten Poren zuerst gefüllt werden. Dadurch resultieren eine ausgeprägte Adsorption schon bei kleinen Relativdrücken und ein steiler Anstieg der Adsorptionsisotherme. In Mesoporen spielen vor allem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen eine große Rolle für das Adsorptionsverhalten. Diese führen zum Auftreten von Mehrschichtenadsorption und letztendlich beim Überschreiten einer kritischen Filmdicke zur Kapillar- oder Porenkondensation. An diesem Punkt spielen vor allem Effekte der Oberflächenspannung bzw. der Krümmung eine übergeordnete Rolle und die Adsorptionspotentiale treten in den Hintergrund. Die *Kelvin*-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Porengröße und dem Druck, bei dem Porenkondensation eintritt, und ist für zylindrische Poren wie folgt definiert:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2 \sigma V_m}{R T (r_p - t_c)} \quad (2.5)$$

Hierbei ist p der angelegte Druck, p_0 der Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit, σ die Grenzflächenspannung, V_m das molare Volumen der Flüssigkeit, T die Temperatur, r_p der Porenradius und t_c die kritische Filmdicke der Mehrschichtenadsorption. Werte für t_c werden aus Adsorptionsmessungen des gleichen Adsorptivs an einem nicht porösen Material mit derselben Oberflächenbeschaffenheit erhalten.

Experimentell ermittelte Physisorptionsisotherme lassen sich prinzipiell in sechs verschiedene Grundtypen einteilen (Abbildung 2-17a). Die Typ I-Isotherme weist einen steilen Anstieg bei niedrigen Relativdrücken und ein langes Sättigungsplateau auf und tritt bei mikroporösen Festkörpern mit kleiner äußerer Oberfläche auf. Dabei wird eine Isotherme des Typ I(a) bei Festkörpern mit sehr kleinen Mikroporen (Durchmesser $< \sim 1$ nm) und die Typ I(b)-Isotherme bei Festkörpern mit einer breiteren Porengrößenverteilung inklusive größerer Mikroporen bzw. kleinerer Mesoporen (Durchmesser $< \sim 2,5$ nm) erhalten. Die Isotherme des Typ II ist charakteristisch für nicht poröse oder makroporöse Materialien. Die Form der Isotherme resultiert aus einer uneingeschränkten Monoschicht-Mehrschichtenadsorption, wobei der Punkt B den Abschnitt markiert, an dem sich eine Monolage bereits ausgebildet hat und die Mehrschichtenadsorption beginnt. Für nicht poröse und makroporöse Festkörper mit schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen treten Isothermen des Typ III auf. Der Verlauf der Typ IV-Isotherme entspricht anfänglich dem der Typ II-Isotherme, weist dann zunächst einen steilen

Anstieg durch Kapillarkondensation in den Mesoporen auf und geht schließlich in ein Sättigungsplateau am Ende der Kurve über. Die Typ IV(a)- und die Typ IV(b)-Isothermen unterscheiden sich durch das Auftreten einer Hysterese im Relativdruckbereich der Kapillarkondensation. Ob eine Typ IV(a)- oder IV(b)-Isotherme gebildet wird, hängt von verschiedenen Faktoren wie dem Mesoporendurchmesser, der Porengeometrie, aber auch vom Adsorptiv und der Temperatur ab. Die Typ V-Isotherme ist im niedrigen Relativdruckbereich geprägt von schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen und zeigt somit den selben Verlauf wie die Typ III-Isotherme. Bei höheren Relativdrücken tritt Kapillarkondensation ein und eine Hysterese bildet sich aus. Der Verlauf der Typ VI-Isotherme ist geprägt durch die stufenweise Adsorption von mehreren Schichten an nicht poröse Oberflächen.^[95]

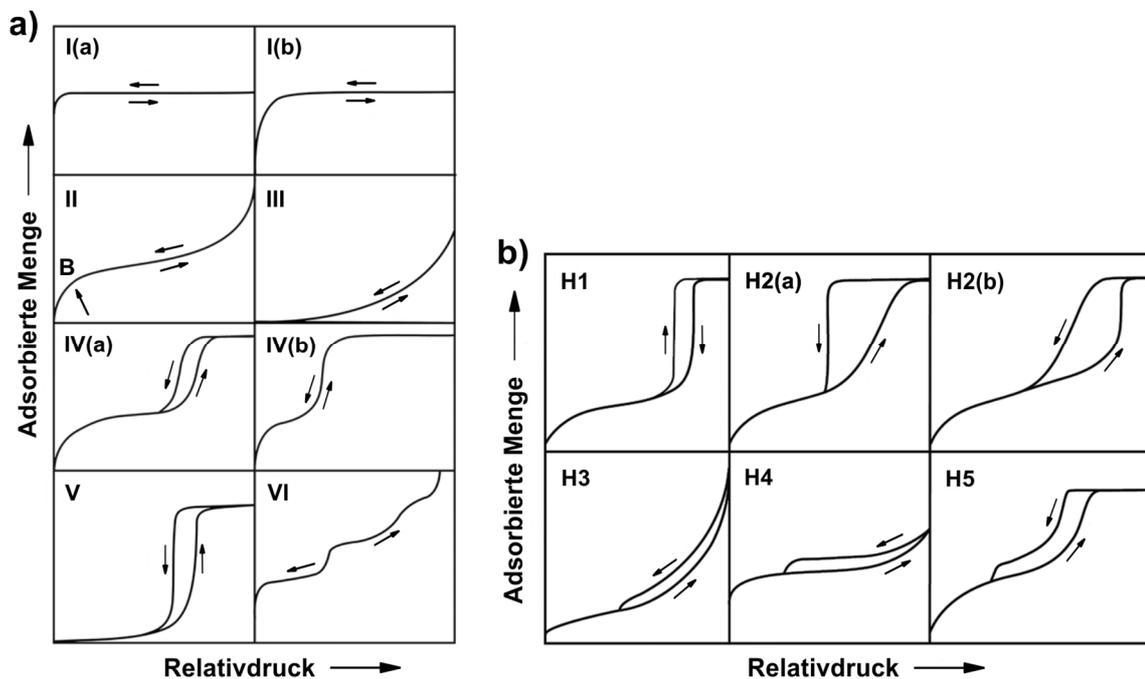


Abbildung 2-17: IUPAC Klassifikation von a) Physisorptionsisothermen und von b) Adsorption/Desorption Hystereseschleifen. Übernommen von Thommes et al.^[95]

Zudem kann beim Verlauf von Hystereseschleifen ebenfalls zwischen fünf Grundtypen unterschieden werden, welche von Form und Größe der Poren abhängig sind (Abbildung 2-17b). Eine Typ H1-Hysterese ist charakteristisch für ein poröses Material mit einer scharfen Verteilung von gleichmäßigen Poren. Bei der Typ H2-Hysterese spielen Netzwerkeffekte der Poren eine wichtige Rolle. Der steil abfallende Desorptionsast kann durch Blockieren von Poren (*engl.: pore-blocking*) oder Perkolationsmechanismen sowie durch Kavitation-induzierte Verdampfung hervorgerufen werden. Im Falle einer engen Verteilung des Durchmessers der Porenhäule tritt eine Typ H2(a)-Hysterese auf, bei einer breiten Verteilung der Typ H2(b). Materialien mit schlitzartigen Poren oder einer Ansammlung flacher Partikel weisen oft die Hysterese des Typs H3 auf. Merkmale

dieses Hysterese Typs sind unter anderen das Auftreten eines Adsorptionsasts ähnlich der Typ II-Isotherme und keine limitierende Adsorption bei hohen Relativdrücken. Der Verlauf der Typ H4-Hysterese ähnelt dem des Typs H3, jedoch weist er zusätzlich auf das Vorhandensein einer Kombination aus Meso- und Mikroporen hin. Die selten auftretende Typ H5-Hysterese wird Materialien mit einer Porenstruktur aus sowohl offenen als auch teilweise blockierten Poren zugeordnet.^[95]

Die gängigste Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von nicht porösen und porösen Festkörpern wurde 1938 von *S. Brunauer, P. H. Emmett* und *E. Teller* (BET-Methode) entwickelt.^[99] Diese beschreibt die Mehrschichtenadsorption und beruht auf der Annahme, dass nach Ausbildung einer Monolage weitere Schichten adsorbieren können, für die die Gesetzmäßigkeiten reiner kondensierter Stoffe gelten. Um die spezifische Oberfläche zu bestimmen, müssen die Physisorptionsisothermen in die folgende BET-Auftragung umgewandelt werden:

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2.6)$$

Dabei ist n die adsorbierte Gasmenge bei dem jeweiligen Relativdruck p/p_0 , n_m die Monolagenkapazität und C eine empirische Konstante, welche exponentiell mit der Energie der Monolagenadsorption zusammenhängt. Generell kann die Konstante C Aufschluss über die Form der Isotherme im BET-Bereich geben und ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv.

Die Auftragung der BET-Gleichung im Bereich von $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$ liefert in den meisten Fällen (Typ II- und Typ IV-Isotherme) einen linearen Verlauf. Bei hohen Adsorptionsenergien ist der BET-Bereich zu kleineren Relativdrücken verschoben (z. B. Mikroporen). Durch ein lineares Regressionsverfahren können Achsenabschnitt und Steigung bestimmt werden und somit kann die Monolagenkapazität n_m erhalten werden. Ist der Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls σ_m bekannt, so lässt sich über die Monolagenkapazität n_m die spezifische Oberfläche S_{BET} eines Adsorbens mit der Masse m ausrechnen:

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_A n_m \sigma_m}{m} \quad (2.7)$$

Für Stickstoff wird beispielsweise für σ_m standardmäßig ein Wert von $0,162 \text{ nm}^2$ verwendet (unter Annahme einer hexagonal dichtesten Packung des Adsorbats und unter Berücksichtigung des *Van-der-Waals*-Radius). Durch das Quadropolmoment des Stickstoffs ist die Orientierung des Stickstoffmoleküls zur Oberfläche abhängig von der Oberflächenchemie. Dies hat den Effekt, dass es je nach Oberflächenbeschaffenheit zu einer Abweichung des standardmäßigen Platzbedarfs und damit zu einer Abweichung der spezifischen Oberfläche bis zu 20% kommen kann.

2.2 Synthesestrategie und Zielsetzung

Für den Einsatz als Trägermaterial zur Immobilisierung homogener Katalysatoren müssen Fasern eine hohe mechanische und thermische Stabilität, chemische Beständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, eine große Oberfläche und funktionelle Gruppen zur Anbindung des Katalysators aufweisen. Stark vernetzte und mit einer inneren Porosität ausgestattete Polymerfasern auf Basis von Polydivinylbenzol (PDVB) können diese Kriterien im vollem Umfang erfüllen.

Das Elektrosponnen ist die Methode der Wahl, um Fasern auf der Nanometerskala herzustellen. Die Synthese von vernetzten, porösen Fasern mittels Elektrosponnens ist anspruchsvoll und konnte bisher nur wenige Male erfolgreich durchgeführt werden (siehe Kapitel 2.1.2). Beim konventionellen Elektrosponnen muss das faserbildende Polymer für den Elektrosponnprozess in gelöster Form vorliegen. Daher beruhen viele Strategien zur Synthese von vernetzten Fasern auf einer Vernetzung des faserbildenden Polymers während oder nach dem Elektrosponnen.^[100-106] Eine Alternative bietet das Elektrosponnen von Nanopartikeln (siehe Kapitel 2.1.1.4). Diese Methode hat zwei Vorteile: Zum einen können faserbildende Materialien unabhängig ihrer Löslichkeit verwendet werden, zum anderen kann eine innere Porosität durch Entfernen des Matrixpolymers eingeführt werden.

Die in dieser Arbeit verwendete Synthesestrategie zur Herstellung von porösen, stark vernetzten Polydivinylbenzol-Fasern und Poly(divinylbenzol-co-4-vinylbenzylchlorid)-Fasern basiert auf dem Elektrosponnen von in Wasser dispergierten Nanopartikeln (Abbildung 2-18). Die Polymerlatizes wurden mithilfe der Miniemulsionspolymerisation hergestellt, wodurch Partikelgrößen durch Variation von Syntheseparametern gezielt und reproduzierbar eingestellt werden konnten. Funktionelle Gruppen wurden durch Copolymerisation von Divinylbenzol (DVB) mit 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) eingeführt. Die nötige Viskosität für das Elektrosponnen wurde erreicht, indem die dispergierten Nanopartikel mit einem wasserlöslichen Spinnpolymer versetzt wurden. Das Spinnpolymer bildete dabei die Matrix, in der die intrapartikulär vernetzten Nanopartikel eingebettet wurden. Für eine interpartikuläre Vernetzung wurden die verbleibenden Vinyl-Gruppen auf der Oberfläche der PDVB- und Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel verwendet. Dafür wurde die Faserplatte nach dem Elektrosponnen in ein Reaktionsgefäß mit Lösungsmittel und magnetischem Rührer hineingegeben und die Vernetzung der Partikel untereinander durch einen Radikalstarter thermisch induziert. Die Fasern wurden zuvor in einen Teebeutel gefüllt, der die Fasern vor Beschädigung durch den mechanischen Rührer schützt, jedoch trotzdem durchlässig für das Lösungsmittel und den Radikalstarter ist. Das Lösungsmittel wurde so gewählt, dass es den Radikalstarter löste, das Spinnpolymer jedoch in diesem unlöslich war, was einen Struktur-

verlust der Fasern verhinderte. Nach der Vernetzungsreaktion wurde das strukturgebende Matrixpolymer durch extensives Waschen mit Wasser und Ethanol entfernt und eine poröse Faserstruktur wurde erhalten.

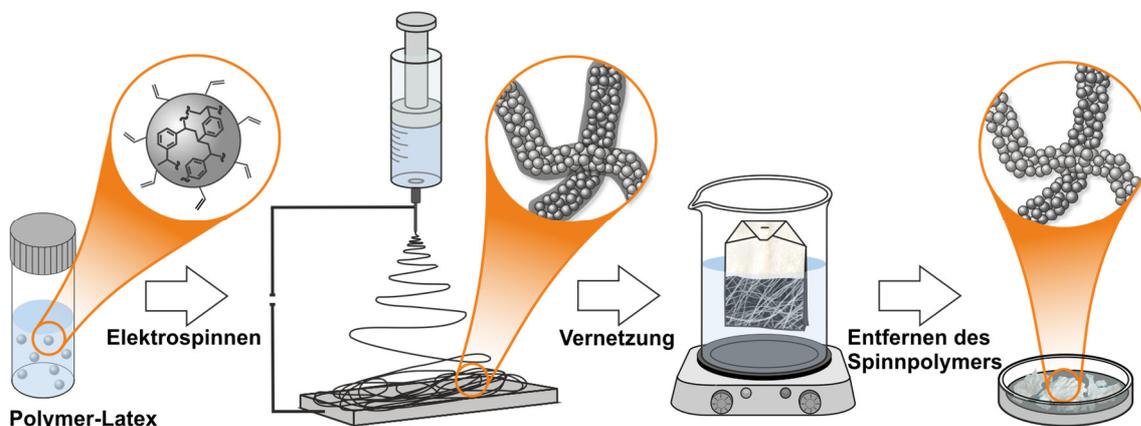


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung von vernetzten, porösen Fasern mittels Elektrosponnen von dispergierten Nanopartikeln. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, können beim Elektrosponnen von Nanopartikeln vor allem die Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion, die Partikelgröße und die Zugabe eines Tensids einen erheblichen Einfluss auf die Morphologie (Faserdurchmesser, Packungsdichte, Bildung von Beads) und die Poreneigenschaften (Porengröße und Porenvolumen) der Fasern haben. Im Hinblick auf die Anwendung in der heterogenen Katalyse ist es wichtig, diese Fasereigenschaften exakt kontrollieren zu können. Deshalb sollte in der vorliegenden Arbeit die Auswirkung der oben genannten Elektrospinnparameter auf die Fasereigenschaften systematisch untersucht werden.

Bei der hier gewählten Synthesestrategie wurden die Poren durch die Partikelzwischenräume nach Entfernen des Matrixpolymers gebildet. Daher sollte in dieser Arbeit der Frage nachgegangen werden, ob die Porengröße unabhängig von der Fasermorphologie nur durch Variation der Partikelgröße gezielt eingestellt werden kann.

Weiterhin sollte die Vielseitigkeit der hier präsentierten Synthesestrategie durch die Synthese von Poly(DVB-co-VBC)-Fasern demonstriert werden. Die Einführung einer Chlor-Gruppe eröffnet einen universellen Weg zur Anbindung von funktionellen Molekülen über Click-Chemie. Um die Machbarkeit und die Allgemeingültigkeit des hier vorgestellten Konzepts zur Herstellung eines neuartigen Trägermaterials für die heterogene Katalyse zu beweisen, sollte der allgemein bekannte Organokatalysator 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) durch Click-Chemie kovalent angebunden werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden in dem Artikel J. Migenda et al., *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1700471 veröffentlicht.

2.3 Miniemulsionspolymerisation

Der erste Schritt in der Synthesestrategie war die Herstellung von PDVB-Latices und Poly(DVB-co-VBC)-Latices mittels Miniemulsionspolymerisation. Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Fasermorphologie und die Poreneigenschaften systematisch zu untersuchen, wurden PDVB-Nanopartikel verschiedener Größen hergestellt. Im Hinblick auf eine Maximierung der Oberfläche wurde versucht möglichst kleine Nanopartikel herzustellen. Danach wurden ausgewählte Reaktionsbedingungen auf die Synthese der Poly(DVB-co-VBC)-Latices übertragen.

2.3.1 PDVB-Latices

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 diskutiert, ist die Größe der Tröpfchen einer Miniemulsion und damit auch die Größe der resultierenden Polymernanopartikel vor allem von der Zusammensetzung der Miniemulsion (Verhältnis Monomer zu Wasser, Verhältnis von Tensid zu Monomer) abhängig. Eine Abhängigkeit der Tröpfchen vom Energieeintrag beim Homogenisierungsschritt besteht nur, bevor der stationäre Zustand und damit die minimale Tröpfchengröße erreicht ist. Da für die Herstellung von PDVB-Latices mittels Miniemulsionspolymerisation bis jetzt noch keine systematische Studie zur Abhängigkeit der Partikelgröße von der Zusammensetzung der Miniemulsion durchgeführt wurde, wurde dies im Folgenden untersucht. Um eine optimale Homogenisierung der Miniemulsion durch den verwendeten Ultraschall-Homogenisator zu gewährleisten, wurde außerdem der Einfluss der Ultraschalldauer bei gleichbleibender Ultraschallintensität auf die Partikelgröße ermittelt.

2.3.1.1 Variation der Ultraschalldauer

Die Reaktionsbedingungen und die Durchführung der folgenden Synthese von PDVB-Latices wurden angelehnt an die Arbeiten von *Choi et al.*^[108] und *Ethirajan et al.*^[109]. Eine Emulsion aus Divinylbenzol (DVB), Hexadecan (HD), Natriumdodecylsulfat (SDS) und 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) in Wasser wurde mittels Ultraschall homogenisiert und anschließend die radikalische Polymerisation zur Bildung der Nanopartikel thermisch gestartet.

Zuerst wurde die Ultraschalldauer und Zusammensetzung der Miniemulsionen systematisch variiert. Der Anteil an DVB im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Miniemulsion betrug stets 20 Gew% und der Anteil an SDS im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Monomers machte 30 Gew% aus. Die sich einstellenden Partikelgrößen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Da alle in dieser Arbeit

hergestellten Nanopartikel eine sphärische Form besaßen, wurde die Partikelgröße bei beiden Analysemethoden als Durchmesser bestimmt. Für die Bildanalyse der REM-Aufnahmen wurden jeweils ca. 1000 Partikel ausgewertet. Durch Bestimmung des Abstands zweier Randpunkte eines Partikels konnte der Durchmesser ermittelt werden. Die durchschnittliche Partikelgröße und die Standardabweichung wurden sowohl bei den DLS- als auch bei den REM-Messungen aus der Auswertung der Anzahlverteilung erhalten, welche im Anhang 7.1 (Abbildung 7-1) aufgeführt sind.

Die REM-Aufnahmen der PDVB-Nanopartikel, hergestellt mittels Miniemulsionspolymerisation mit variierender Ultraschalldauer, sind in Abbildung 2-19 gezeigt. Die durch Bildanalyse erhaltenen durchschnittlichen Partikelgrößen lassen sich der Tabelle 2-1 entnehmen.

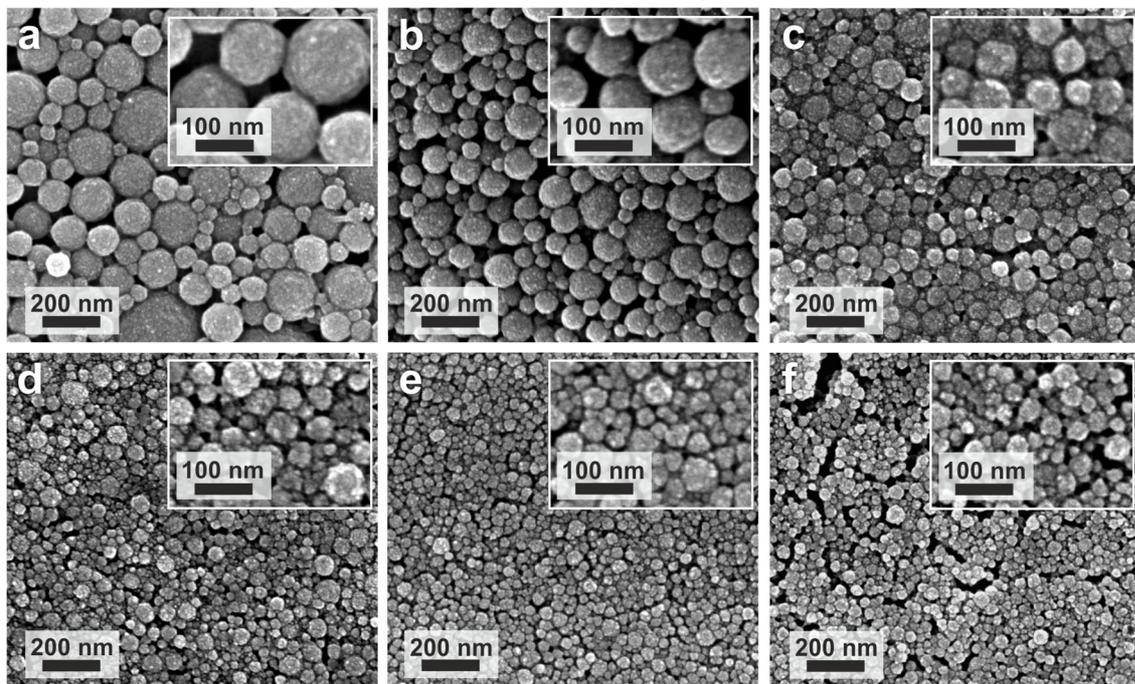


Abbildung 2-19: REM-Aufnahmen der PDVB-Nanopartikel hergestellt mittels Miniemulsionspolymerisation mit variierender Ultraschalldauer: a) 7 s; b) 15 s; c) 30 s; d) 60 s; e) 120 s; f) 180 s.

Die Partikelgröße als auch die Breite der Größenverteilung nahm mit steigender Ultraschalldauer ab. Dieser Trend wurde durch die DLS-Messungen bestätigt (Tabelle 2-1). Lag anfangs nach 7 s die durchschnittliche Partikelgröße (mittels DLS) noch bei 128 nm, so nahm die Partikelgröße kontinuierlich mit zunehmender Ultraschalldauer ab, bis nach einer Ultraschalldauer von 120 s die minimale Partikelgröße von 43 nm und damit der stationäre Zustand für die gegebene Zusammensetzung der Miniemulsion erreicht wurde. Ein weiterer Energieeintrag in das System, d. h. eine längere Ultraschalldauer, führte zu keiner weiteren Abnahme der durchschnittlichen

Partikelgröße (Abbildung 2-20). In den weiteren Experimenten wurde daher eine Ultraschall-dauer von 180 s gewählt, um die Einstellung der minimalen Partikelgröße zu gewährleisten.

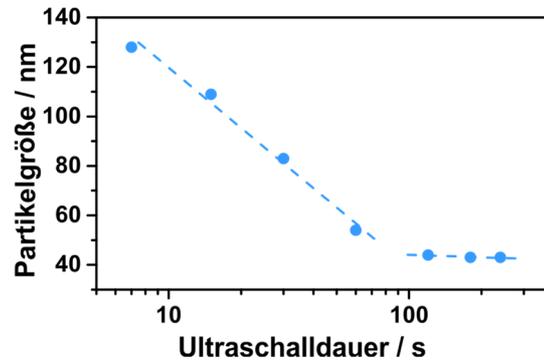


Abbildung 2-20: Durchschnittliche Partikelgröße (mittels DLS) der PDVB-Nanopartikel in Abhängigkeit der Ultraschalldauer. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Tabelle 2-1: Partikelgrößen und Zetapotentiale der PDVB-Latices hergestellt mit variierender Ultraschalldauer.

| Versuch | Ultraschall- dauer / s | Mittelwert Partikelgröße $\pm \sigma$ / nm | | Zetapotential $\pm \sigma$ / mV |
|---------|---------------------------|---|--------------|------------------------------------|
| | | DLS | REM | |
| V4.2-1 | 7 | 128 \pm 56 | 102 \pm 67 | -60 \pm 11 |
| V4.2-2 | 15 | 109 \pm 38 | 70 \pm 33 | -57 \pm 8 |
| V4.2-3 | 30 | 83 \pm 26 | 58 \pm 16 | -56 \pm 10 |
| V4.2-4 | 60 | 54 \pm 17 | 38 \pm 14 | -55 \pm 9 |
| V4.2-5 | 120 | 44 \pm 12 | 31 \pm 9 | -52 \pm 8 |
| V4.2-6 | 180 | 43 \pm 12 | 32 \pm 9 | -53 \pm 11 |
| V4.2-7 | 240 | 44 \pm 12 | 29 \pm 8 | -53 \pm 8 |

Vergleicht man die Partikelgrößenverteilungen der DLS- und der REM-Messungen (in Abbildung 2-21 exemplarisch gezeigt für PDVB-Nanopartikel, hergestellt mit einer Ultraschalldauer von 180 s), so fällt auf, dass die Verteilungen und auch die durchschnittlichen Partikelgrößen der REM-Messungen systematisch kleinere Werte gegenüber den DLS-Messungen aufweisen. Dieser Sachverhalt lässt sich erklären, wenn man die Unterschiede des Messprinzips zwischen den zwei Methoden betrachtet.

Bei DLS-Messungen wird der hydrodynamische Durchmesser gemessen, welcher über die *Stokes-Einstein-Gleichung* definiert ist.^[110] Die Partikelgröße wird hier als Durchmesser einer hypothetischen, festen Kugel angegeben, die dieselben Diffusionseigenschaften besitzt wie der Partikel.

Der hydrodynamische Durchmesser ist nicht nur abhängig von der Partikelgröße, sondern auch von der Partikelform, der Oberflächenstruktur, vom Dispersionsmedium und darin enthaltenen Ionen. Da die Partikelgrößenbestimmung mittels DLS im dispergierten Zustand erfolgt, wird der Durchmesser stets größer sein als bei der Rasterelektronenmikroskopie. Hinzu kommt, dass große Partikel das Licht stärker streuen als kleinere, und somit kann das Streulichtsignal der kleineren von der Anwesenheit größerer Partikel maskiert werden.

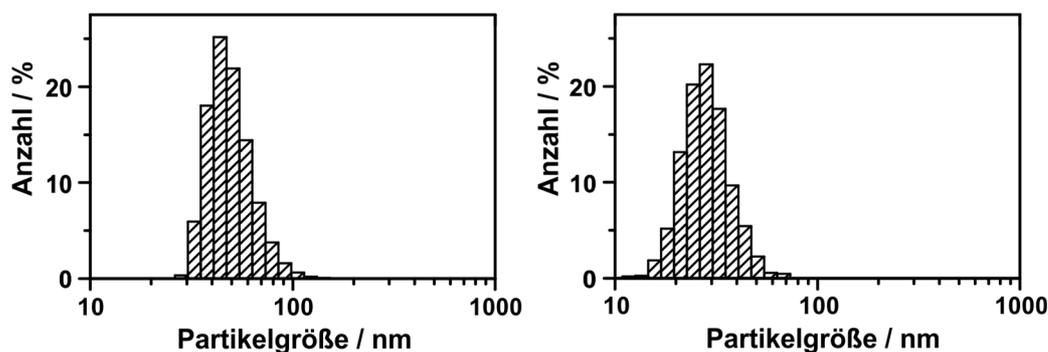


Abbildung 2-21: Partikelgrößenverteilung von PDVB-Nanopartikeln bestimmt nach Anzahl mittels DLS (links) und REM (rechts). PDVB-Nanopartikeln (30 Gew% SDS) hergestellt mit einer Ultraschalldauer von 180 s. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Der Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie liegt darin, dass neben der Partikelgröße auch die Partikelform bestimmt werden kann. Hierbei wird üblicherweise der Äquivalentdurchmesser aus der zweidimensionalen Projektion der Partikel ermittelt. Dabei kann die Partikelgröße z. B. als Durchmesser eines Kreises, dessen Projektionsfläche identisch mit der des Partikels ist, beschrieben werden. Das Auflösungsvermögen der Methode ist ein limitierender Faktor. Partikel mit einer Größe im unteren Nanobereich sind nur noch schwer optisch aufzulösen und fallen damit unter die Nachweisgrenze. Des Weiteren ist aus statistischer Sicht diese Methode der DLS unterlegen, da im Vergleich zur DLS deutlich weniger Partikel analysiert werden. Der Messbereich ist durch den Bildausschnitt eingeschränkt und bildet damit nicht die Gesamtprobe ab. Da die Auswertung der REM-Aufnahmen manuell erfolgte, erweist sich die Methode als zeitaufwendiger als DLS. Ein weiteres Problem stellt die Probenpräparation dar. Sinken die Partikel zu tief in das Substrat ein, kann die abgebildete Projektionsfläche des Partikels anstatt eine Schnittebene durch den Mittelpunkt eine andere beliebige Schnittebene des Partikels darstellen. In diesem Fall wird die durchschnittliche Partikelgröße unterschätzt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die mittels DLS bestimmte durchschnittliche Partikelgröße als Bezugswert verwendet.

Die Zetapotentiale der PDVB-Latices sind ebenfalls in Tabelle 2-1 aufgeführt und befanden sich in einem Bereich von -52 mV bis -60 mV. Das Zetapotential kann als Maß für die Stabilität einer

Dispersion betrachtet werden und wurde experimentell über die elektrophoretische Mobilität der dispergierten Nanopartikel bestimmt. Als Faustregel gilt: Ist das Zetapotential größer bzw. kleiner als ± 30 mV, wird die Dispersion als elektrostatisch stabil betrachtet, da die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ausreichend groß sind.^[111,112] Das Zetapotential der PDVB-Latices lag deutlich über dieser Stabilitätsgrenze, was bedeutet, dass mittels Miniemulsionspolymerisation stabile Dispersionen hergestellt werden konnten.

2.3.1.2 Variation der Zusammensetzung der Miniemulsion

Um die Abhängigkeit der resultierenden Partikelgröße von der Zusammensetzung der Miniemulsion zu untersuchen, wurden bei gleichbleibender Ultraschalldauer zwei Versuchsreihen durchgeführt: Die Variation des Anteils an SDS (im Verhältnis zu DVB) und die Variation des Anteils an DVB (im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Miniemulsion).

Für die erste Versuchsreihe wurde der Anteil an SDS von 1 Gew% auf 30 Gew% schrittweise erhöht, wobei der Anteil an DVB stets 20 Gew% und die Ultraschalldauer 180 s betragen. Die Partikelgrößen der PDVB-Latices wurden mittels DLS und REM untersucht. Die Partikelgrößenverteilungen sind dem Anhang 7.1 (Abbildung 7-2) zu entnehmen und die durchschnittlichen Partikelgrößen sind in Tabelle 2-2 aufgeführt. Wie anhand der REM-Aufnahmen (Abbildung 2-22) zu sehen ist, hat der SDS-Anteil einen erheblichen Einfluss auf die Partikelgröße.

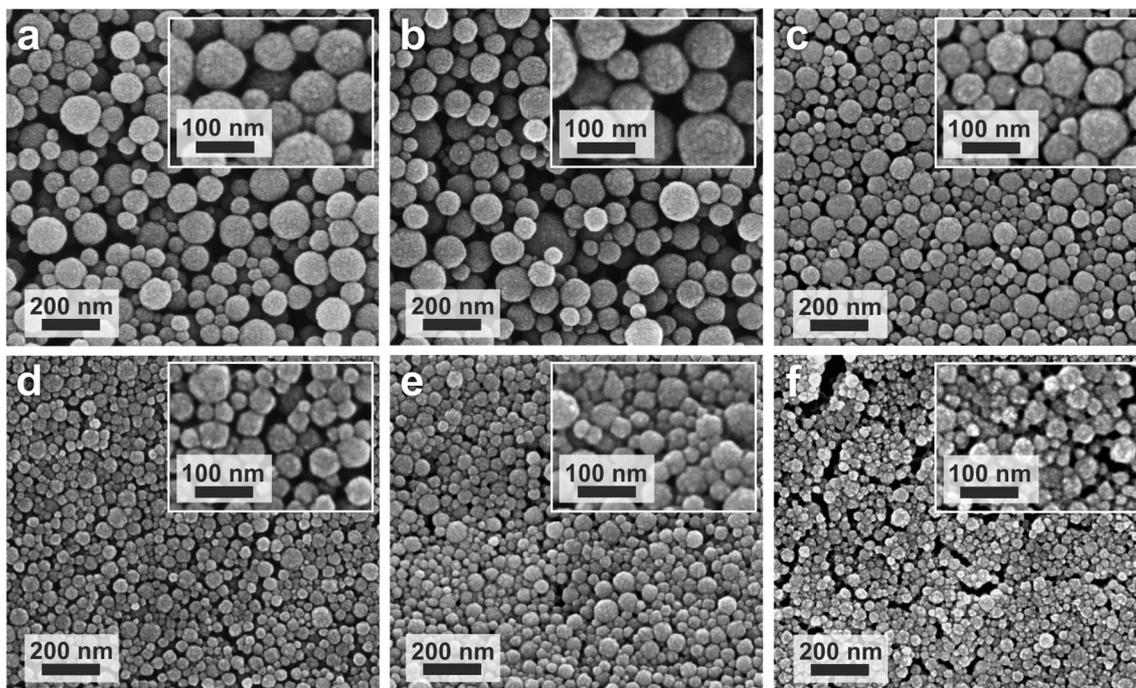


Abbildung 2-22: REM-Aufnahmen der PDVB-Nanopartikel hergestellt mittels Miniemulsionspolymerisation mit variierendem Anteil an SDS: a) 1 Gew%; b) 2,5 Gew%; c) 5 Gew%; d) 10 Gew%; e) 20 Gew%; f) 30 Gew%.

Wie erwartet, nahmen die Partikel in ihrer Größe mit steigendem Anteil an SDS ab (Abbildung 2-23). Da kleine Tröpfchen in einer Miniemulsion eine größere Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen besitzen, ist mehr Tensid nötig, um diese zu stabilisieren. Für die gewählten Anteile an SDS ließen sich so systematisch Werte zwischen 92 nm und 43 nm reproduzierbar einstellen.

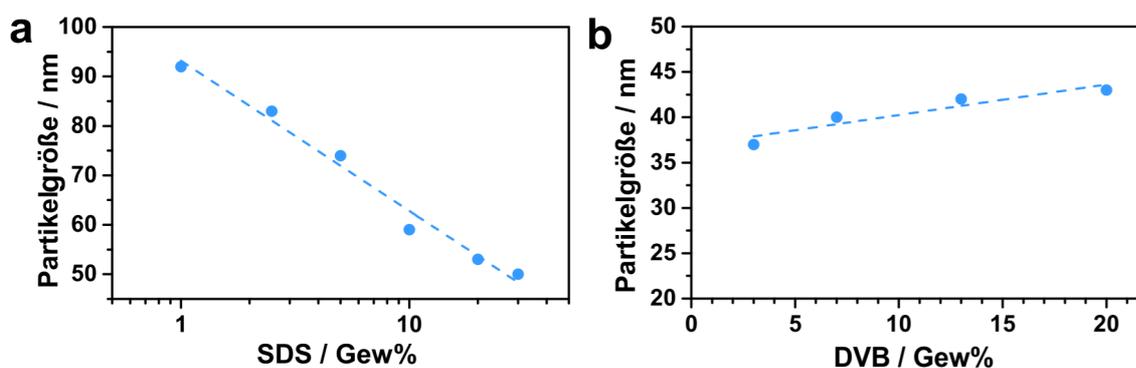


Abbildung 2-23: Durchschnittliche Partikelgröße (mittels DLS) der PDVB-Nanopartikel in Abhängigkeit des a) SDS-Anteils; b) DVB-Anteils. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Tabelle 2-2: Partikelgrößen, Zetapotentiale und Oberflächenspannungen der PDVB-Latices hergestellt mit variierendem Anteil an SDS.

| Versuch | SDS / Gew% | Mittelwert Partikelgröße $\pm \sigma$ / nm | | Zetapotential $\pm \sigma$ / mV | Oberflächenspannung / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|---------|------------|---|-------------|------------------------------------|--|
| | | DLS | REM | | |
| V4.2-8 | 1 | 92 ± 35 | 78 ± 25 | -65 ± 7 | 67,3 |
| V4.2-9 | 2,5 | 83 ± 28 | 75 ± 26 | -65 ± 7 | – |
| V4.2-10 | 5 | 74 ± 25 | 55 ± 18 | -59 ± 7 | 58,8 |
| V4.2-11 | 10 | 59 ± 18 | 41 ± 12 | -57 ± 8 | 47,8 |
| V4.2-12 | 20 | 53 ± 14 | 40 ± 14 | -56 ± 13 | – |
| V4.2-6 | 30 | 43 ± 12 | 32 ± 9 | -53 ± 14 | 35,2 |

Die Messung der Oberflächenspannung der PDVB-Latices in Abhängigkeit der Tensidkonzentration kann Aufschluss darüber geben, wann der Bereich der Bildung einer Miniemulsion verlassen wird. Eine Miniemulsion zeichnet sich dadurch aus, dass die Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) liegt und somit keine Mizellen vorliegen. Die Oberflächenspannung hängt direkt mit der Gleichgewichtskonzentration des freien Tensids zusammen. Nach Überschreiten der cmc sind die Kriterien einer Miniemulsion nicht mehr uneingeschränkt erfüllt und der Bereich einer osmotisch stabilisierten Mikroemulsion wird erreicht.^[94] Die Oberflächenspannung wurde für die PDVB-Latices mit 1 Gew%, 5 Gew%, 10 Gew% und

30 Gew% mittels der Ringmethode nach *Du Noüy* bestimmt (Tabelle 2-2) und abhängig von der Partikelgröße, in Abbildung 2-24 aufgetragen. Die Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 92 nm besaßen die größte Oberflächenspannung von 67 mN m^{-1} . Dies deutet darauf hin, dass sich nur wenig freies Tensid in Lösung bzw. an der Grenzfläche Wasser/Luft befindet und dass das Tensid überwiegend an der Oberfläche der Partikel adsorbiert vorliegt. Mit abnehmender Partikelgröße nahm der SDS-Anteil und damit auch die Oberflächenspannung zu. Die durchschnittliche Partikelgröße von 43 nm zeichnete sich als untere Grenze ab, die mittels Miniemulsionspolymerisation der hier gewählten Zusammensetzung eingestellt werden konnte. Die synthetisierten PDVB-Latices mit einem SDS-Anteil von 30 Gew% besaßen eine Oberflächenspannung von 35 mN m^{-1} und damit die gleiche Oberflächenspannung wie SDS bei Erreichen der cmc (35 mN m^{-1}).^[94]

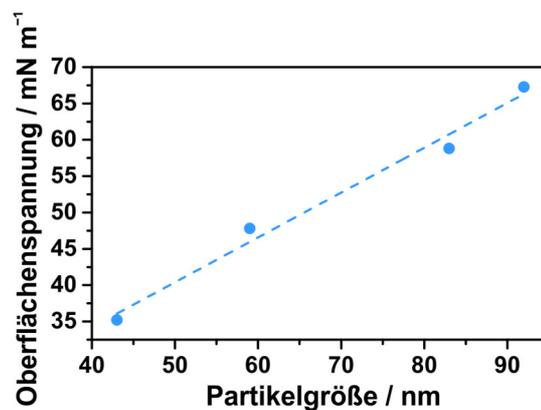


Abbildung 2-24: Oberflächenspannung in Abhängigkeit der durchschnittlichen Partikelgröße (mittels DLS) der PDVB-Latices.

Um noch kleinere Nanopartikel mittels Miniemulsionspolymerisation herstellen zu können, wurden in einer zweiten Versuchsreihe Miniemulsionen mit variierendem Anteil an DVB im Verhältnis zum Gesamtgewicht hergestellt. Der Anteil an SDS wurde dabei konstant auf 30 Gew% und die Ultraschalldauer auf 180 s eingestellt.

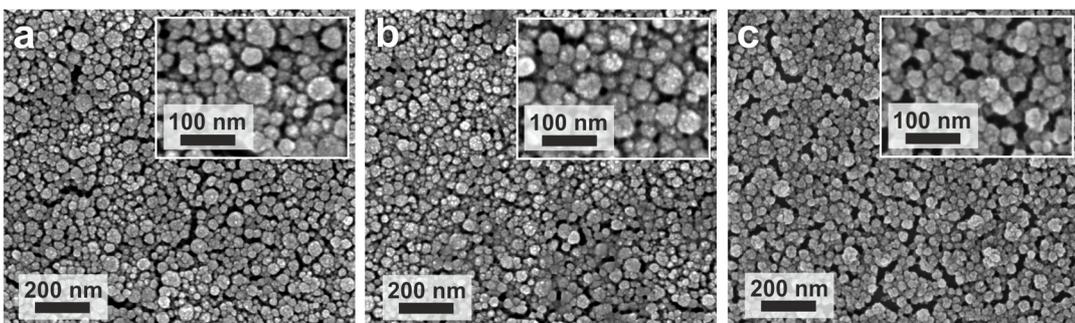


Abbildung 2-25: REM-Aufnahmen der PDVB-Nanopartikel hergestellt mittels Miniemulsionspolymerisation mit variierendem Anteil an DVB: a) 13 Gew%; b) 7 Gew%; c) 3 Gew%.

Die Auswertung der DLS- und REM-Messungen (Abbildung 2-25, Tabelle 2-3, Anhang 7.1: Abbildung 7-3) zeigte, dass die durchschnittliche Partikelgröße durch Verringerung des DVB-Anteils nur unwesentlich kleiner wurde. Die Reduktion des Gewichtsanteils an DVB von 20 Gew% auf 3 Gew% resultierte in einer Abnahme der Partikelgröße von 43 nm auf 37 nm.

Die Verringerung des Feststoffgehalts der PDVB-Latices ist für die Anwendung beim Elektrosponnen nachteilig, da stark konzentrierte Elektrosponndispersionen mit Nanopartikeln benötigt werden. Da die Verringerung des DVB-Anteils keine signifikante Erweiterung des zur Verfügung stehenden Partikelgrößenspektrums darstellte, wurde dieser Ansatz zur Einstellung der Partikelgröße verworfen.

Tabelle 2-3: Partikelgrößen und Zetapotentiale der PDVB-Latices hergestellt mit variierendem Anteil an DVB.

| Versuch | DVB / Gew% | Mittelwert Partikelgröße $\pm \sigma$ / nm | | Zetapotential $\pm \sigma$ / mV |
|---------|------------|---|------------|------------------------------------|
| | | DLS | REM | |
| V4.2-13 | 20 | 43 \pm 12 | 32 \pm 9 | -53 \pm 11 |
| V4.2-14 | 13 | 42 \pm 11 | 29 \pm 9 | -54 \pm 12 |
| V4.2-15 | 7 | 40 \pm 12 | 28 \pm 8 | -53 \pm 8 |
| V4.2-16 | 3 | 37 \pm 10 | 31 \pm 8 | -52 \pm 7 |

2.3.2 Poly(DVB-co-VBC)-Latices

Die Einführung von funktionellen Gruppen in PDVB kann durch die Copolymerisation von DVB mit einem Monomer, das die gewünschte Funktionalität trägt, realisiert werden. Die Miniemulsionspolymerisation ist eine gut geeignete Methode zur Synthese von homogenen Copolymermaterialien durch Copolymerisation von hydrophoben Monomeren^[91] und wurde in dieser Arbeit zur Herstellung stark vernetzter Polymerlatices mit einer Chlor-Funktionalität verwendet.

Eine Miniemulsion aus Monomer (Mischung aus DVB und VBC), HD, SDS, AIBN und Wasser wurde hergestellt und anschließend die Polymerisation thermisch initiiert. Dabei wurden die Zusammensetzung der Miniemulsion (20 Gew% Monomeranteil) und die Reaktionsbedingungen (Ultraschalldauer von 180 s) analog zur Synthese von PDVB-Latices gewählt. Um ein stark vernetztes Polymer zu erhalten und um sicherzustellen, dass ausreichend Vinyl-Gruppen für eine interpartikuläre Vernetzung vorhanden sind, wurde nur ein Massenanteil von 10 Gew% des Vernetzungsmittels DVB durch VBC ersetzt. Da bei Poly(DVB-co-VBC)-Latices mit geringen Tensidkonzentrationen eine starke Koagulation auftrat, wurden für die folgenden Fasersynthesen

nur Copolymerlatices mit einem SDS-Anteil von 30 Gew% im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Monomere verwendet.

Die Partikelgröße der Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel wurde ebenfalls mittels DLS und REM untersucht (Abbildung 2-26, Partikelgrößenverteilung siehe Anhang 7.1: Abbildung 7-4). Die Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgröße (\pm Standardabweichung) ergab für die DLS-Messung 51 ± 16 nm und für die REM-Messung erwartungsgemäß einen kleineren Wert von 46 ± 12 nm. Damit war die Größe der Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel vergleichbar mit der Größe der PDVB-Latices gleicher Zusammensetzung (20 Gew% Monomer, 30 Gew% SDS). Die Messung des Zetapotentials (\pm Standardabweichung) der dispergierten Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel erbrachte einen Wert von 53 ± 11 mV, der vergleichbar ist mit dem der PDVB-Nanopartikel. Somit lagen die Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel ebenfalls in einer stabilen Dispersion vor.

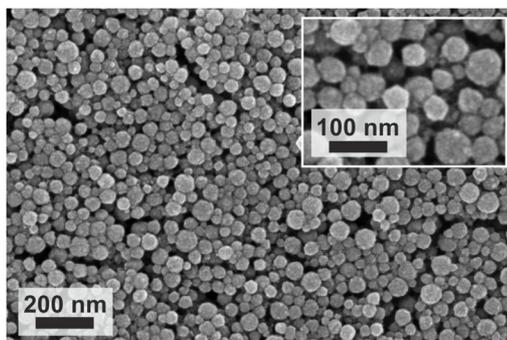


Abbildung 2-26: REM-Aufnahme der Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

2.3.3 N₂-Physisorptionsmessungen

Um einen Referenzwert der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porengröße für die in den nachfolgenden Kapiteln 2.4 und 2.5 hergestellten Fasern aus Polymernanopartikeln zu erhalten, wurden eingetrocknete Polymerlatices mittels N₂-Physisorption untersucht. Die Bedingungen der Porengenerierung wurden möglichst ähnlich gestaltet, indem die Polymerlatices mit einer entsprechenden Menge an Ethanol versetzt und bei Raumtemperatur eingetrocknet wurden. Danach wurden die Nanopartikel analog zu den Fasern mit Wasser und Ethanol gewaschen und nach der Trocknung mittels N₂-Physisorption charakterisiert.

Beim Eintrocknen der Polymerdispersionen wurde die Porosität durch die interpartikulären Zwischenräume generiert. Porosität, die durch Packung von festen Teilchen auftritt, wird allgemein als texturale Porosität bezeichnet. Im Fall der textuellen Porosität ist die Porengröße unter anderem abhängig von der Partikelgröße und nimmt mit abnehmendem Partikeldurchmesser

ebenfalls ab. Weiterhin besteht eine Abhängigkeit der Oberfläche von der Partikelgröße, d. h., mit Abnahme des Partikeldurchmessers nimmt die Oberfläche zu. Das Porenvolumen ist unabhängig von der Partikelgröße, kann aber je nach Dichte der Packung der Partikel variieren. Bei monodispersen, sphärischen Partikeln beträgt die Raumaufüllung (Anteil des Volumens aller Partikel am Gesamtvolumen) der zufällig dichten Packung (*engl.: random close packing*) ~64%.^[113–116] Liegt jedoch eine polydisperse Partikelgrößenverteilung vor, so können kleinere Partikel die Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln ausfüllen. Somit kann die Raumaufüllung für polydisperse Partikelpackungen höhere Werte annehmen als für monodisperse und sich theoretisch sogar dem Grenzwert von 100% annähern (Apollonische Kugelpackung).

In Abbildung 2-27 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie die Porengrößenverteilung der eingetrockneten PDVB-Latices, welche mit variierendem SDS-Anteil oder Ultraschalldauer hergestellt wurden, dargestellt. Die Porenvolumina, die Porengrößen und die spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 2-4 aufgeführt.

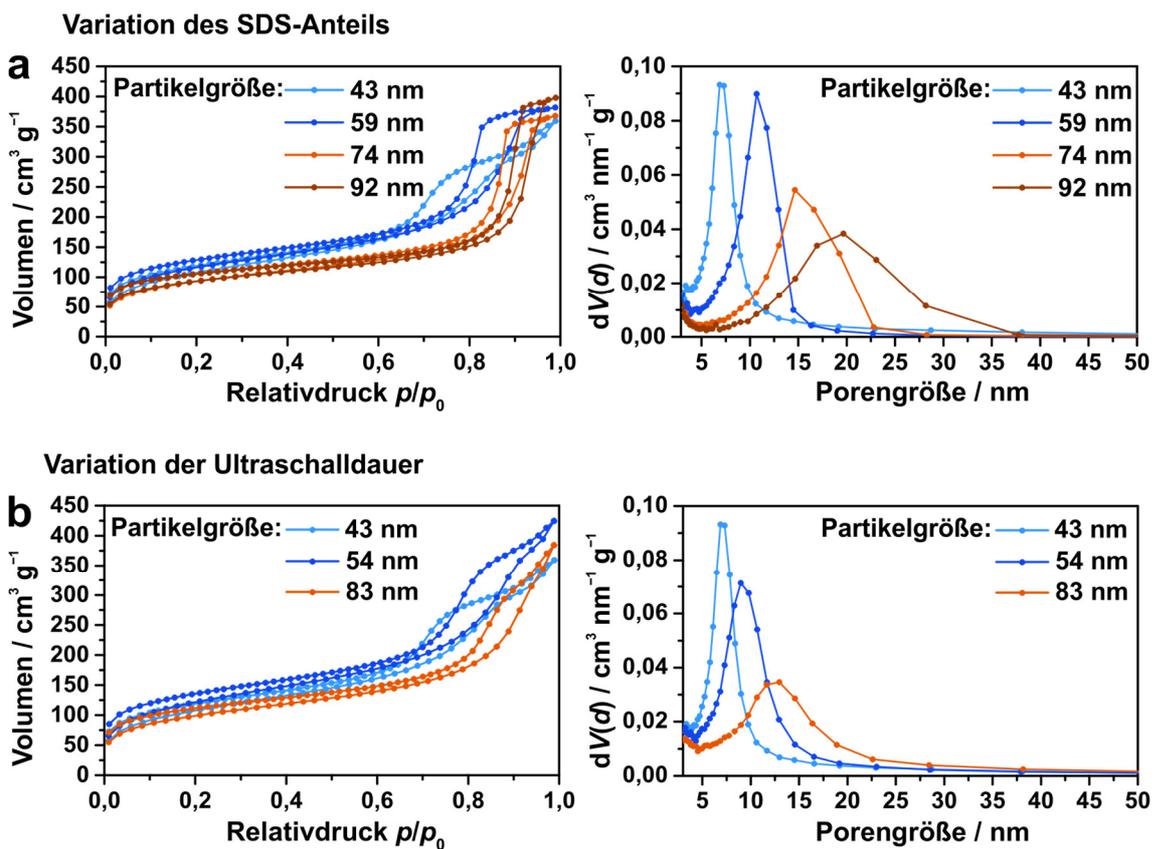


Abbildung 2-27: N_2 -Physorptionisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der eingetrockneten PDVB-Latices hergestellt mit a) variierendem SDS-Anteil: 43 nm (30 Gew%), 59 nm (10 Gew%), 74 nm (5 Gew%), 92 nm (1 Gew%); b) variierender Ultraschalldauer: 43 nm (180 s), 54 nm (60 s), 83 nm (30 s). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Die Oberflächenbestimmung erfolgte mithilfe der BET-Gleichung. Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung und der daraus resultierenden Werte für Porenvolumen und Porengröße (Modalwert) wurde die Methode nach *Barrett, Joyner* und *Halenda* (BJH)^[117] verwendet. Da die BJH-Methode die Annahme einer zylinderförmigen Porengeometrie trifft, wurde in dieser Arbeit die Porengröße als Porendurchmesser angegeben. Die in Abbildung 2-27 gezeigten Adsorptions- und Desorptionsisothermen wiesen den Verlauf einer Typ IV(a)-Isotherme für mesoporöse Materialien auf, wobei der Verlauf der Hysterese einer Typ H1-Hysterese entsprach. Für alle Materialien konnte kein vollständiges Schließen der Hysterese beobachtet werden.

In der Regel besitzt der Desorptionsast einer Hystereseschleife einen Punkt (*engl.: lower closure point*), ab dem Desorptions- und Adsorptionsast wieder deckungsgleich sind. Dieser Punkt ist normalerweise abhängig vom Adsorptiv, der Temperatur und der Porengröße und -struktur.^[118] Das nicht vollständige Schließen der Hysterese ist jedoch bekannt bei Materialien mit keiner starren Porenstruktur wie z. B. bei Polymeren^[119–121] und wird dem Quellen oder einer nicht elastischen Deformation des Polymers durch das Adsorptiv zugeschrieben.

Tabelle 2-4: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen der eingetrockneten Polymerlatices bestimmt mittels N_2 -Physisorption.

| Versuch | SDS / Gew% | Ultraschall-dauer / s | Partikelgröße / nm | $V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|-----------|------------|-----------------------|--------------------|--|--------------------------------|---|
| V4.2-18 | 1 | 180 | 92 | 0,49 | 20 | 340 |
| V4.2-10 | 5 | 180 | 74 | 0,45 | 15 | 340 |
| V4.2-11 | 10 | 180 | 59 | 0,46 | 11 | 420 |
| V4.2-6 | 30 | 180 | 43 | 0,44 | 7 | 390 |
| V4.2-3 | 30 | 30 | 83 | 0,46 | 13 | 360 |
| V4.2-4 | 30 | 60 | 54 | 0,51 | 9 | 440 |
| V4.2-17** | 30 | 180 | 51 | 0,22 | 5 | 170 |

*Modalwert des Porendurchmessers

**Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikel

Erwartungsgemäß nahm die Porengröße mit abnehmender Partikelgröße ab (Abbildung 2-27, Tabelle 2-4). Dieser Trend war für die mit variierendem SDS-Anteil hergestellten PDVB-Latices als auch für die mit variierender Ultraschalldauer hergestellten PDVB-Latices gültig. Die Porengröße für die eingetrockneten PDVB-Nanopartikel befand sich in einem Bereich von 7–20 nm und das Porenvolumen in einem Bereich von 0,44–0,51 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Es wurden BET-Oberflächen in einem Bereich von 340–440 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ erreicht. Für diese war, anders als erwartet, keine Abhängigkeit von der Partikelgröße zu erkennen.

Die Porengrößen der Nanopartikel mit einer Größe von 59 nm (10 Gew% SDS, 180 s) und der Nanopartikel mit einer Größe von 54 nm (30 Gew% SDS, 60 s) waren vergleichbar groß und die Porengrößenverteilungen wiesen eine große Ähnlichkeit auf. Die Porengrößen der PDVB-Nanopartikel, hergestellt mit variierender Ultraschalldauer, fielen tendenziell etwas kleiner aus als die Porengrößen der PDVB-Nanopartikel, hergestellt mit variierendem SDS. Trotzdem befanden sich die Porengrößen in derselben Größenordnung. Insgesamt wiesen die PDVB-Nanopartikel, hergestellt mit variierendem SDS-Anteil, eine engere Porengrößenverteilung auf.

Die Größe des Porenvolumens zeigte, dass sich die Nanopartikel nicht so dicht wie in einer zufällig dichten Packung anordneten (Porenvolumen $\sim 36\%$), sondern mehr Porenvolumen generierten. Es konnte kein Trend für das Porenvolumen in Abhängigkeit der Partikelgröße festgestellt werden.

Die N_2 -Physisorptionsisothermen und die Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode sind für die eingetrockneten Poly(DVB-co-VBC)-Latices in Abbildung 2-28 dargestellt. Die eingetrockneten Latices wiesen ein Porenvolumen von $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, eine Porengröße von 5 nm und eine BET-Oberfläche von $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf (Tabelle 2-4). Das Porenvolumen, die Porengröße und die spezifische Oberfläche fielen im Vergleich zu den entsprechenden PDVB-Nanopartikeln niedriger aus. Diese Tatsache kann durch eine nicht vollständige Entfernung des Tensids beim Waschschrift erklärt werden.

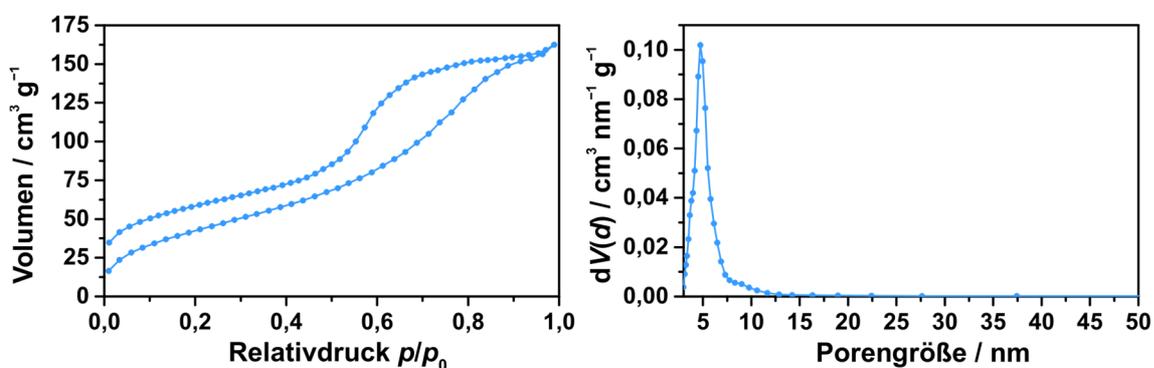


Abbildung 2-28: N_2 -Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der eingetrockneten Poly(DVB-co-VBC)-Latices. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

2.3.4 Nachweis verbleibender Vinyl-Gruppen

Die in dieser Arbeit entwickelte Synthesestrategie beruht auf der interpartikulären Vernetzung der PDVB-Nanopartikel in der Faser. Dazu ist es notwendig, dass nach der Synthese mittels Miniemulsionspolymerisation Vinyl-Gruppen auf der Oberfläche der PDVB-Partikel verbleiben.

Davon ausgehend, dass sich die verbleibenden Vinyl-Gruppen homogen über das Material verteilen, lassen sich diese mittels Infrarot (IR)-Spektroskopie qualitativ nachweisen (Abbildung 2-29).

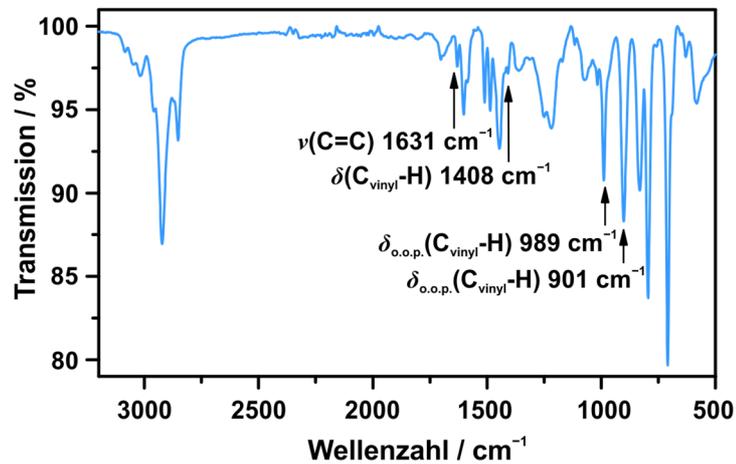


Abbildung 2-29: IR-Spektrum der PDVB-Nanopartikel (10 Gew% SDS, 180 s). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Für die im Material verbleibenden Vinyl-Gruppen waren vor allem die (C=C)-Valenzschwingung bei 1631 cm^{-1} , die (C-H)-Deformationsschwingung bei 1408 cm^{-1} und die (C-H)-Deformationsschwingung (*out-of-plane*) bei 989 cm^{-1} und 901 cm^{-1} charakteristisch.^[122–124] Das Vorhandensein restlicher Vinyl-Gruppen im Material konnte eindeutig durch das Auftreten dieser charakteristischen Schwingungen belegt werden.

2.4 Elektrogesponnene PDVB-Fasern

2.4.1 PEO als Spinnpolymer

Als erstes wurde Polyethylenoxid (PEO) als Spinnpolymer zur Herstellung von vernetzten Fasern mit PDVB-Nanopartikeln eingesetzt. PEO ist eines der am häufigsten verwendeten Polymere beim Elektrosponnen und kann aus wässrigen Lösungen versponnen werden.^[16] Da die in dieser Arbeit eingesetzten Polymerlatices als wässrige Dispersion vorliegen, muss das Kriterium der Wasserlöslichkeit für das Spinnpolymer zwingend erfüllt sein.

Zur Herstellung der Elektrospinndispersion wurde PEO in Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge eines PDVB-Latex versetzt. Die verwendeten PDVB-Nanopartikel besaßen eine durchschnittliche Partikelgröße von 59 nm (hergestellt mit 10 Gew% SDS, Ultraschalldauer 180 s). Für das Elektrosponnen wurde PEO mit einem Anteil von 4 Gew% im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Elektrospinndispersion eingesetzt und ein Gewichtsverhältnis PDVB:PEO von 1:2 gewählt.

Da PEO in den meisten der gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist, war die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für die Vernetzungsreaktion stark eingeschränkt. Ist das Matrixpolymer im verwendeten Reaktionsmedium löslich, kann dies zu einem Strukturverlust der Fasern während der Vernetzungsreaktion führen. Die Reaktion wurde nach Vorexperimenten (Löslichkeitstest von reinen PEO-Fasern) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) durchgeführt. PEO besaß in DMF bei Raumtemperatur eine nur sehr geringe Löslichkeit, sodass die Faserstruktur weitestgehend intakt blieb (Anhang 7.2: Abbildung 7-5). Ein weiteres Problem stellte die niedrige Schmelztemperatur (65°C) von PEO dar. Reine PEO-Fasern fingen bereits bei 65°C an ihre Struktur zu verlieren (Anhang 7.2: Abbildung 7-6). Um die radikalische Vernetzung schon bei 30 °C durchführen zu können, wurde 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V-70) als thermischen Radikalstarter gewählt, da dieser eine 10-Stunden-Halbwertszeit bei 30 °C (in Toluol) besitzt. Das Spinnpolymer wurde nach dem Vernetzen durch Waschen mit Wasser und Ethanol entfernt.

Die Morphologie der elektrogesponnenen Nanopartikel-Fasern wurde mittels REM untersucht (Abbildung 2-30). Wie zu erkennen ist, konnten mit der gewählten Zusammensetzung der Elektrospinndispersion kontinuierliche, gleichmäßige Fasern durch Elektrosponnen hergestellt werden. Die PDVB-Nanopartikel lagen in der Faser dicht gepackt vor, sodass die Faser eine raue Oberfläche aufwies. Nach der Vernetzung und der Entfernung des Spinnpolymers konnte offensichtlich die Fasermorphologie nicht vollständig erhalten werden. Das Lösungsmittel und die

leicht erhöhte Temperatur könnten dazu geführt haben, dass die Fasern aufgequollen oder angelöst wurden. Als Folge dessen verloren die aufgeweichten Fasern bei der Vernetzungsreaktion ihre Struktur.

Um zu überprüfen, ob die Bildung einer porösen Struktur durch Entfernung des Matrixpolymers erfolgreich war, wurden die vernetzten Fasern mittels N_2 -Physisorptionsmessungen untersucht. Der Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen entsprach dem einer Typ IV(a)-Isotherme (Abbildung 2-31). Das Auftreten einer Typ H1-Hysterese wies damit auf das Vorhandensein von Mesoporen hin. Die Auswertung der Isothermen mittels BET-Methode ergab eine spezifische Oberfläche von $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Zusätzlich ließ sich für die Porengröße (Modalwert) ein Wert von 16 nm und für das Porenvolumen von $0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ermitteln.

Aufgrund der geringen Temperatur- und Lösungsmittelbeständigkeit ist PEO problematisch für die Vernetzungsreaktion. Zwar konnte sowohl eine poröse Struktur erhalten werden als auch die spezifische Oberfläche erhöht werden, jedoch wurde das Konzept mit PEO als Spinnpolymer angesichts des Verlusts der Faserstruktur in den weiteren Untersuchungen nicht mehr verfolgt.

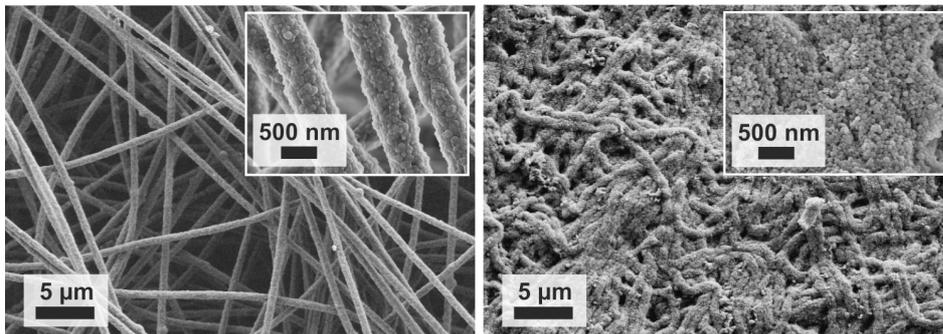


Abbildung 2-30: REM-Aufnahmen der elektrogespinnenen Fasern mit PDVB-Nanopartikeln (10 Gew% SDS, 59 nm) vor Vernetzung (links) und nach Vernetzung und Templatentfernung (rechts).

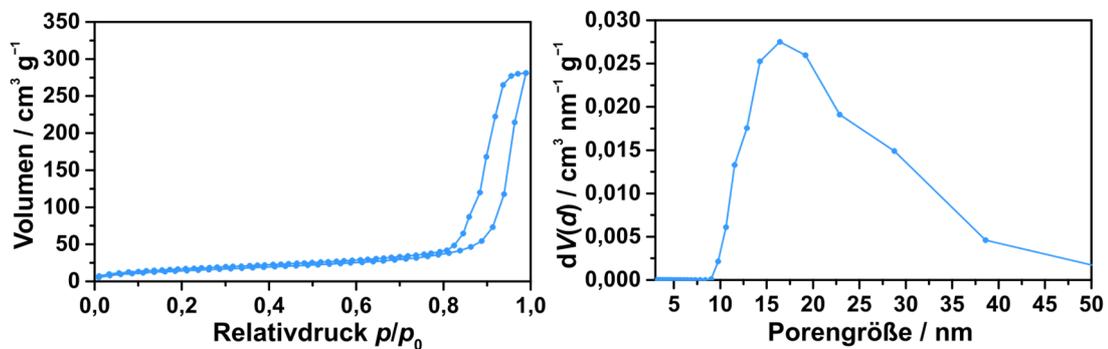


Abbildung 2-31: N_2 -Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern mit PDVB-Nanopartikeln (10 Gew%, 59 nm).

2.4.2 PVP als Spinnpolymer

Als nächstes wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Spinnpolymer ausgewählt. PVP ist ebenfalls ein wasserlösliches Polymer, aber im Gegensatz zu PEO temperaturbeständiger. Um spinnbare Dispersionen aus PVP und PDVB-Latices herzustellen, wurde das PVP zuerst in Ethanol gelöst und dann mit einem PDVB-Latex versetzt. Für die Vernetzung wurde Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet. Da das Matrixpolymer PVP in Ethylacetat unlöslich ist, konnte ein Strukturverlust der Fasern während der Vernetzungsreaktion verhindert werden (Anhang 7.2: Abbildung 7-7). Der für die interpartikuläre Vernetzung verwendete Radikalstarter AIBN ließ sich wiederum gut in Ethylacetat lösen. Die Reaktion wurde thermisch gestartet und die Reaktionstemperatur von 72 °C wurde so gewählt, dass die Temperatur der 10-Stunden-Halbwertszeit von AIBN (65 °C in Toluol) gerade überschritten wurde. Die Reaktionstemperatur lag damit unterhalb der Glasübergangstemperatur (110–180 °C) von PVP.

2.4.2.1 Variation der Zusammensetzung der Elektrospinn dispersion

In der ersten Versuchsreihe wurde die Zusammensetzung der Elektrospinn dispersion systematisch variiert und der Einfluss auf die Morphologie der Fasern sowie auf die Poreneigenschaften nach der Vernetzung untersucht. Dabei wurde zum einen der Anteil an PVP im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Elektrospinn dispersion verändert und zum andern das Gewichtsverhältnis PDVB:PVP. Die restlichen Elektrospinnparameter wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Vorschubgeschwindigkeit, Hochspannung und Abstand zum Kollektor wurden konstant gehalten. Für alle Fasern wurden die gleichen Polymerlatices mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 59 nm (hergestellt mit 10 Gew% SDS, Ultraschalldauer 180 s) verwendet. Es wurden Fasern mit einem PVP-Anteil von 4 Gew%, 5 Gew% und 6 Gew% hergestellt, jeweils mit einem Verhältnis PDVB:PVP von 2:3, 3:3, 4:3, 5:3 und 6:3.

Die Morphologie der Fasern wurde mittels REM untersucht und die Aufnahmen für die verschiedenen Fasern sind in Form einer Matrix in Abbildung 2-32 dargestellt. Wie zu erkennen ist, ließen sich mit jeder der verwendeten Elektrospinn dispersionen stabile, kontinuierliche Fasern im Nanometer- bis Mikrometerbereich herstellen. Das Elektrospinnen von PDVB-Latices mit PVP als Spinnpolymer ist folglich relativ unempfindlich gegenüber der Zusammensetzung der Elektrospinn dispersion und somit sowohl für kleine als auch große Partikel- und PVP-Konzentrationen einsetzbar.

In Abbildung 2-32 lässt sich bereits ein Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und dem PVP-Anteil sowie dem Gewichtsverhältnis PDVB:PVP ableiten.

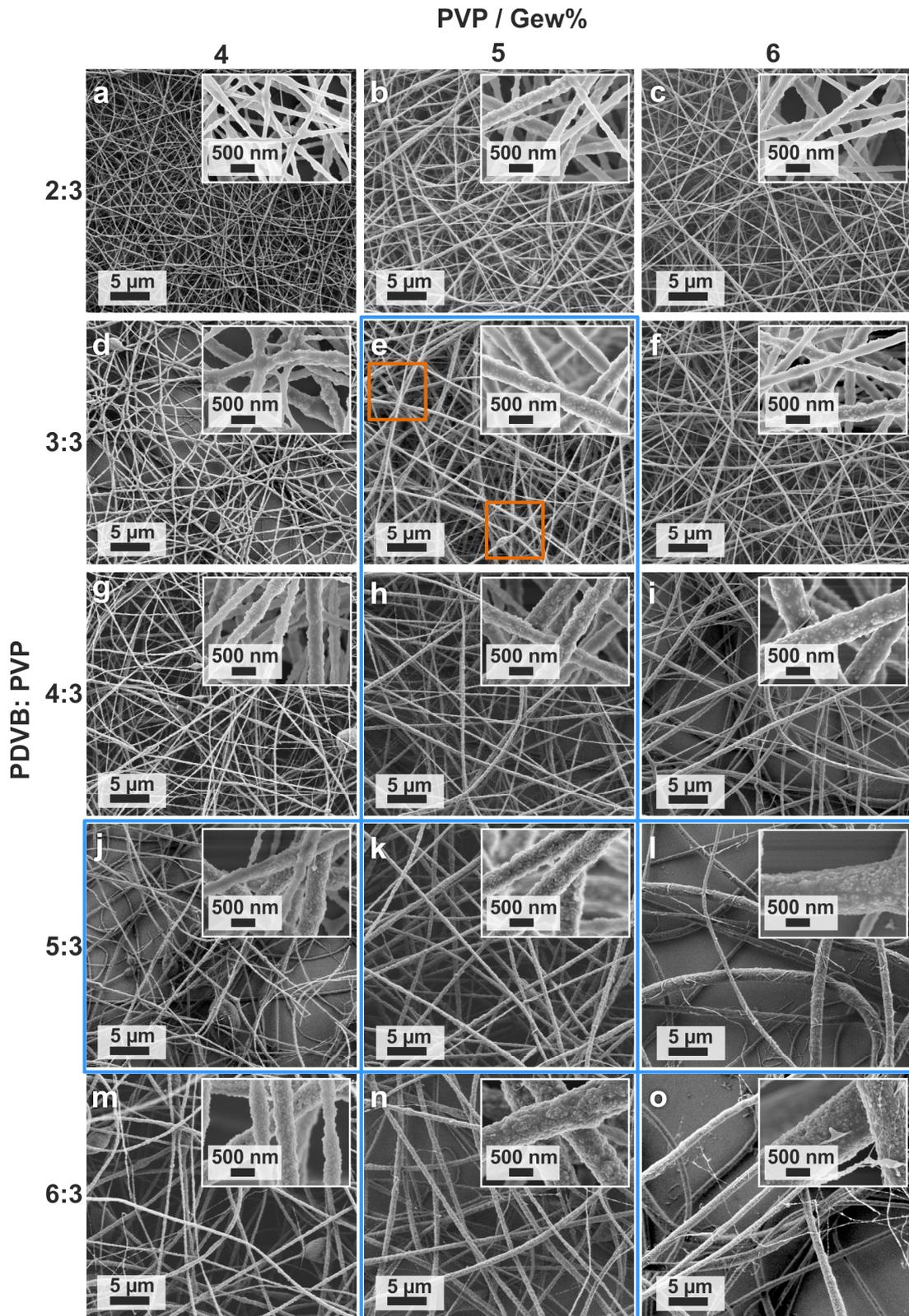


Abbildung 2-32: REM-Aufnahmen der elektrogesponnenen Fasern aus PDVB-Nanopartikeln (10 Gew% SDS, 59 nm) mit variierendem PVP-Anteil (von links nach rechts zunehmend) und mit variierendem Verhältnis PDVB:PVP (von oben nach unten zunehmend). Die blau markierten Fasern wurden anschließend vernetzt. Beads wurden exemplarisch orange markiert.

Exemplarisch wurde für die markierten Fasern in Abbildung 2-32 ein durchschnittlicher Faserdurchmesser aus den REM-Aufnahmen ermittelt und dieser in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion betrachtet (Abbildung 2-33, Tabelle 2-5). Bei einem konstanten Verhältnis PDVB:PVP von 5:3 konnte ein Anstieg des Faserdurchmessers mit steigendem PVP-Anteil verzeichnet werden. Wurde hingegen der PVP-Anteil bei 5 Gew% konstant gehalten und das Verhältnis PDVB:PVP von 3:3 kontinuierlich auf 6:3 erhöht, konnte ebenfalls eine Zunahme des Faserdurchmessers beobachtet werden.

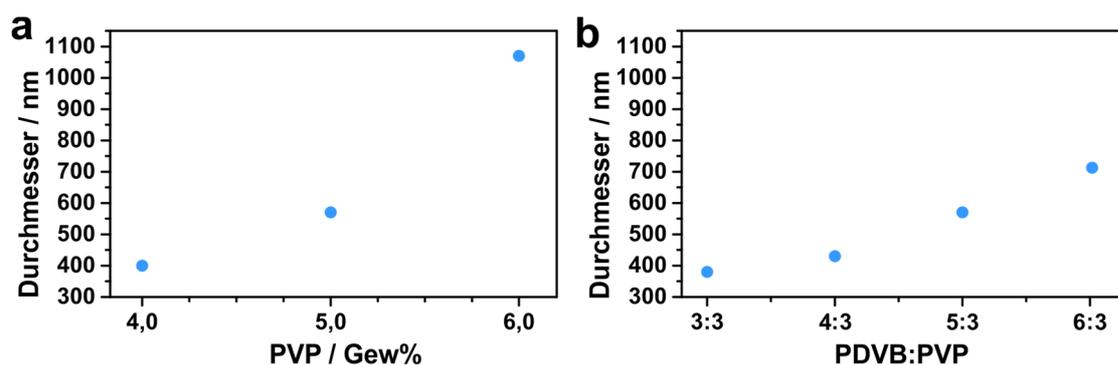


Abbildung 2-33: Faserdurchmesser bestimmt mittels REM in Abhängigkeit vom a) PVP-Anteil bei konstantem Gewichtsverhältnis PDVB:PVP von 5:3; b) Verhältnis PDVB:PVP bei konstantem PVP-Anteil von 5 Gew%. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Tabelle 2-5: Viskosität der Elektrospinnndispersionen mit variierender Zusammensetzung und resultierenden Faserdurchmessern.

| Versuch | PVP / Gew% | PDVB:PVP | Viskosität* / mPa s | Faserdurchmesser / nm |
|---------|------------|----------|---------------------|-----------------------|
| V4.3-1 | 4 | 5:3 | 250 | 400 |
| V4.3-2 | 5 | 5:3 | 440 | 570 |
| V4.3-3 | 6 | 5:3 | 915 | 1070 |
| V4.3-4 | 5 | 3:3 | 195 | 380 |
| V4.3-5 | 5 | 4:3 | 333 | 430 |
| V4.3-6 | 5 | 6:3 | 768 | 720 |

*Viskosität bei einer Scherrate von 100 s^{-1}

Wie in Kapitel 2.1.1.2 bereits diskutiert, ist der Faserdurchmesser unter anderem stark von der Viskosität der Elektrospinnndispersion abhängig. Allgemein nimmt mit steigender Viskosität der Elektrospinnlösung der Faserdurchmesser zu. Um den Einfluss der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion auf den Faserdurchmesser erklären zu können, wurde die Viskosität für die ausgewählten Elektrospinnndispersionen bestimmt (Abbildung 2-34).

Für alle Zusammensetzungen der Elektrospinnndispersionen zeigte die Viskosität ein strukturviskoses Verhalten, d. h., die Viskosität nahm mit zunehmender Scherrate ab. Vergleicht man die Viskosität z. B. bei einer Scherrate von 100 s^{-1} , kann man eine Zunahme der Viskosität sowohl mit steigendem PVP-Anteil aber auch mit steigendem Verhältnis PDVB:PVP feststellen (Tabelle 2-5).

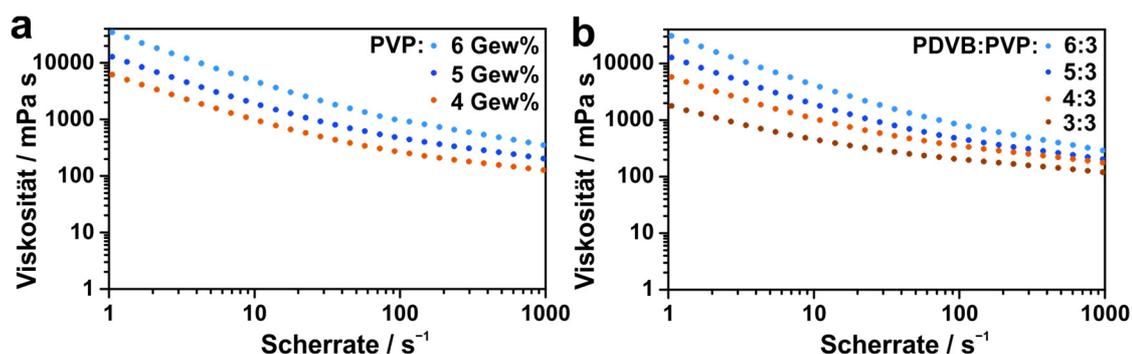


Abbildung 2-34: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von Elektrospinnndispersionen mit a) variierendem PVP-Anteil bei konstantem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3; b) variierendem Verhältnis PDVB:PVP bei konstantem PVP-Anteil von 5 Gew%.

Das Scherverhalten der Elektrospinnndispersionen lässt sich erklären, wenn man die Komponenten, aus denen sich die Dispersion zusammensetzt (PVP- und PDVB-Latex dispergiert in Wasser/Ethanol), einzeln betrachtet. Dafür wurde die Viskosität von PVP-Lösungen in Wasser/Ethanol, von PDVB-Latices in Wasser und PDVB-Latices in Wasser/Ethanol scherratenabhängig bestimmt. Die Zusammensetzungen wurden analog zu den jeweiligen Elektrospinnndispersionen gewählt.

Die reine PVP-Lösungen in Wasser/Ethanol zeigten erwartungsgemäß ein *Newton'sches* Verhalten über dem gewählten Scherratenbereich, d. h., die Viskosität verhielt sich scherratenunabhängig (Nullviskosität) (Anhang 7.3: Abbildung 7-10). Die Viskosität der PVP-Lösungen nahm mit steigender Polymerkonzentration zu.

Auch die mit Wasser verdünnten PDVB-Latices wiesen im gewählten Scherbereich eine scherratenunabhängige Viskosität auf (Anhang 7.3: Abbildung 7-11). Die PDVB-Latices, versetzt mit Ethanol, zeigten hingegen eine ähnliche Strukturviskosität wie die Elektrospinnndispersionen (Anhang 7.3: Abbildung 7-12). Folglich hatten die zugefügten Polymerlatices einen erheblichen Einfluss auf das Scherverhalten der Elektrospinnndispersion. Durch die Zugabe von Ethanol zu den mit SDS stabilisierten PDVB-Latices stieg das Zetapotential von $-57 \pm 8 \text{ mV}$ (unabhängig von der zugegebenen Menge an Ethanol) auf $-8 \pm 3 \text{ mV}$. Das Zetapotential ist ein wichtiger Indikator für die Stabilität einer kolloidalen Dispersion. Nach Zugabe von Ethanol befand sich das Zetapotential in einem Bereich, in dem die elektrostatische Stabilisierung der Partikel nicht mehr gegeben

war. Somit ist anzunehmen, dass die Zugabe von Ethanol zu einer Agglomeration der PDVB-Nanopartikel führte. Durch höhere Scherkräfte konnten die Agglomerate wieder aufgebrochen werden, was das strukturviskose Verhalten der Polymerlatices in Ethanol erklärt. Die Viskosität der PDVB-Latices in Ethanol wies eine Abhängigkeit vom Verhältnis der PDVB-Latices zum Gesamtgewicht der Elektrospinnndispersion auf und nahm mit steigendem PDVB-Anteil zu (Anhang 7.3: Abbildung 7-12).

Die Viskosität der Elektrospinnndispersionen wurde folglich sowohl durch das Matrixpolymer als auch durch die PDVB-Latices bestimmt. Der PVP-Anteil und die relative Latexmenge waren die zwei ausschlaggebenden Faktoren für die Viskosität. Da der Faserdurchmesser denselben Trend wie die Viskosität der Elektrospinnndispersion aufwies, besteht hier wie erwartet ein direkter Zusammenhang zwischen der Viskosität der Elektrospinnndispersion und dem Durchmesser der Fasern (Abbildung 2-35).

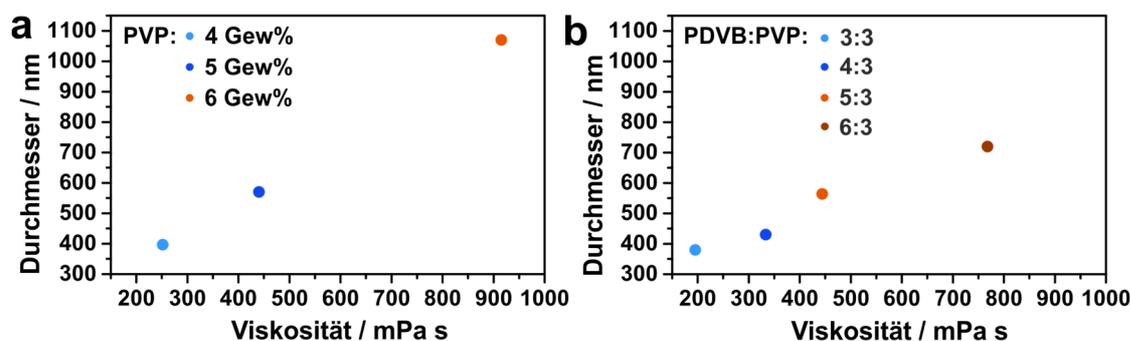


Abbildung 2-35: Faserdurchmesser in Abhängigkeit der Viskosität (Scherrate 100 s^{-1}) von Fasern mit a) variierendem PVP-Anteil und konstantem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3; b) variierendem Verhältnis PDVB:PVP und konstantem PVP-Anteil von 5 Gew%.

Der Durchmesser ist eine der wichtigsten Fasereigenschaften und spielt gerade im Hinblick auf Transportprozesse in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Dass der Faserdurchmesser durch Variation der Viskosität direkt eingestellt werden kann, ist somit einer der großen Vorteile der beschriebenen Synthesestrategie.

Des Weiteren lässt sich in Abbildung 2-32 erkennen, dass bei einigen der Fasern tropfenförmige Verdickungen, sogenannte Beads, vereinzelt auftraten. Bei den Fasern mit einem PVP-Anteil von 6 Gew% wurden ausschließlich Fasern ohne Beads unabhängig vom Verhältnis PDVB:PVP gebildet. Für Elektrospinnndispersionen mit einem PVP-Anteil von 5 Gew% konnten erst Fasern ohne Beads ab einem Verhältnis PDVB:PVP von 4:3 erhalten werden. Alle Fasern mit einem PVP-Anteil von 4 Gew% wiesen Beads auf und konnten selbst bei einem hohen Verhältnis PDVB:PVP nicht ohne diese hergestellt werden.

Wie in Kapitel 2.1.1.2 diskutiert, kann das Auftreten von Beads durch eine Erhöhung der Viskosität der Elektrospinnlösung verhindert werden. Wie zuvor beschrieben, erhöhte sich die Viskosität mit zunehmenden PVP-Anteil und dem Verhältnis PDVB:PVP. Demnach besaßen alle Elektrospinn dispersionen mit einem PVP-Anteil von 4 Gew% keine ausreichende Viskosität, um Fasern ohne Beads zu bilden. Bei einem PVP-Anteil von 5 Gew% konnte die Viskosität der Elektrospinn dispersion durch eine Erhöhung des Verhältnisses PDVB:PVP gesteigert werden und somit die Bildung von Beads unterdrückt werden. Demnach stellt eine Viskosität von etwa 300 mPa s (Scherrate 100 s^{-1}) die Grenze für die Herstellung von Fasern ohne Beads dar.

Wie in Abbildung 2-32 außerdem ersichtlich ist, nahm die Packungsdichte der PDVB-Nanopartikel in den Fasern mit steigendem Verhältnis PDVB:PVP zu. Die Fasern wiesen eine raue Oberflächenstruktur auf.

Nach dem Elektrospinnen wurden die in Abbildung 2-32 markierten Fasern interpartikulär vernetzt und anschließend wurde durch Waschen mit Wasser und Ethanol das Spinnpolymer entfernt. Wie anhand der REM-Aufnahmen der vernetzten, porösen Fasern zu erkennen ist, blieb die Fasermorphologie auch nach Vernetzung und Entfernung des Spinnpolymers intakt (Abbildung 2-36). Es ist allerdings deutlich zu sehen, dass der Zwischenraum zwischen den Fasern (Makroporen) kleiner wurde. Es scheint, dass sich das Fasermaterial verdichtete.

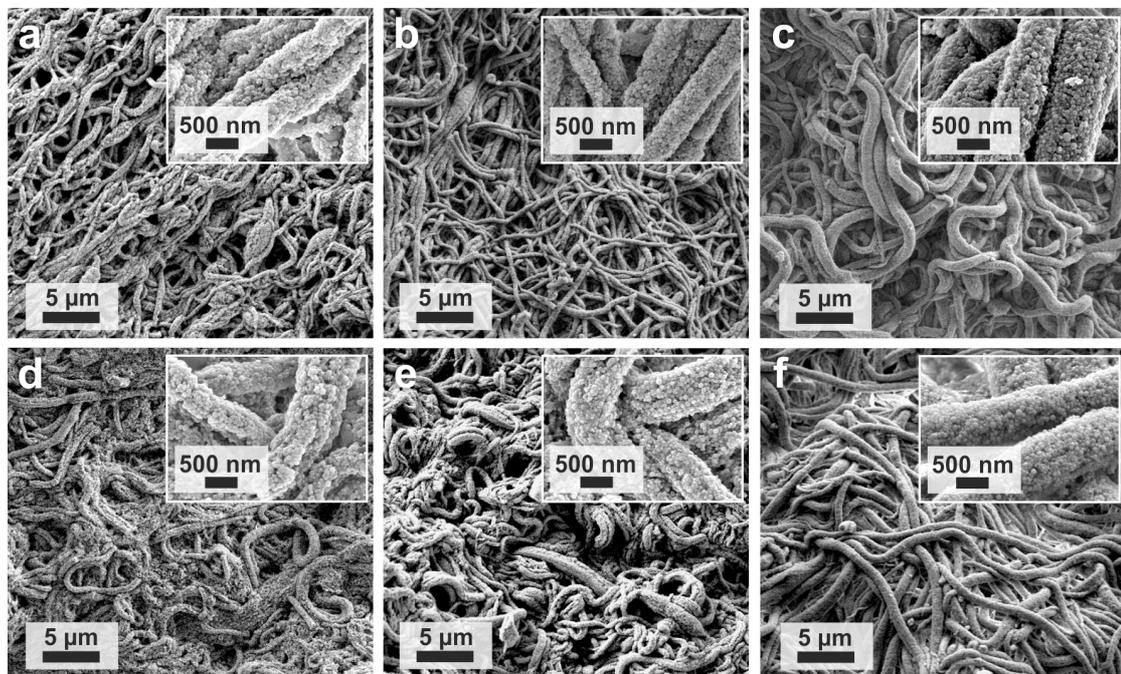


Abbildung 2-36: REM-Aufnahmen der vernetzten Fasern mit konstantem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3 und variierendem PVP-Anteil von a) 4 Gew%; b) 5 Gew%; c) 6 Gew% und mit konstantem PVP-Anteil von 5 Gew% und variierendem Verhältnis PDVB:PVP von d) 3:3; e) 4:3; f) 6:3.

Dieser mikroskopische Eindruck konnte auch makroskopisch bestätigt werden. In Abbildung 2-37 ist exemplarisch die Beschaffenheit eines Fasermaterials in den verschiedenen Zwischenschritten der Synthese gezeigt. Eine Fasermatte direkt nach dem Elektrospinnen besaß eine sehr niedrige volumetrische Dichte und damit ein großes Makroporenvolumen. Für das Vernetzen wurde die Fasermatte in einen Teebeutel gefüllt, die volumetrische Dichte wurde jedoch davon nicht beeinflusst. Im Lösungsmittel hingegen sind die Fasern beweglich und können sich neu anordnen. Beim Entfernen und Verdampfen des Lösungsmittels verdichtete sich das Material zunehmend.

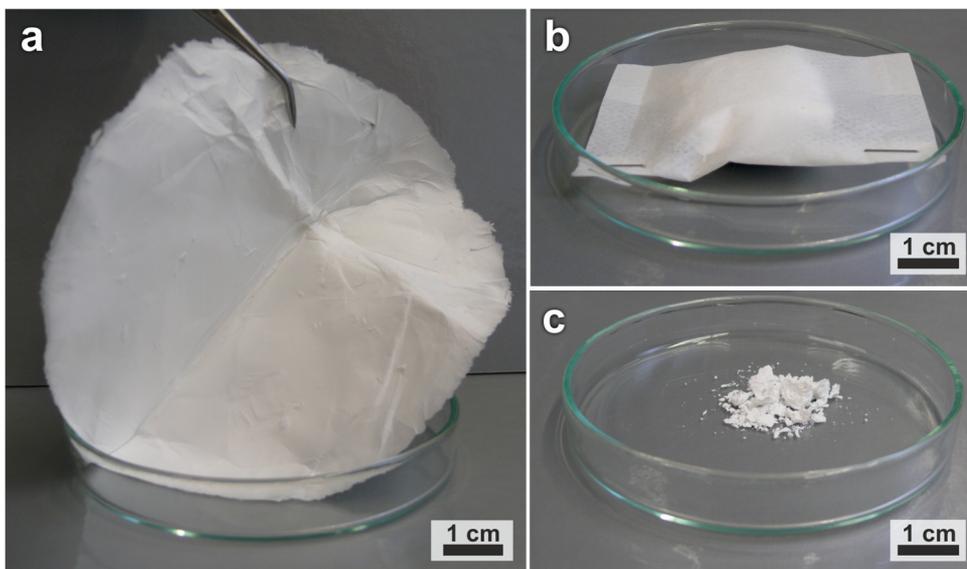


Abbildung 2-37: Fotos der a) elektrogesponnenen Fasermatte; b) Fasern präpariert in einem Teebeutel; c) getrockneten Fasern nach Vernetzung und Waschschrift. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Es wurde versucht mittels Gefriertrocknung mit flüssigem Stickstoff ein möglichst großes Makroporenvolumen zu bewahren. Bedingt durch das Einfrieren der Fasern, wie z. B. in Wasser, sind die Fasern in ihrer Bewegung eingeschränkt und behalten somit ihren Zustand im Lösungsmittel bei. Die Untersuchung einer gefriergetrockneten Probe (PVP-Anteil 5 Gew%, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) mittels REM zeigte das Auftreten größerer Abstände zwischen den Fasern (Anhang 7.2: Abbildung 7-8). Auch makroskopisch schien das Material eine niedrigere volumetrische Dichte zu besitzen. Da das Makroporenvolumen bei Fasern nur sehr schwer zu bestimmen ist, lies sich der Effekt des Gefriertrocknens auf das Makroporenvolumen nicht quantifizieren. Da die Methode sehr aufwendig ist, wurde auf weitere Experimente zur Gefriertrocknung der Proben verzichtet.

Um die Beständigkeit der vernetzten Fasern gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln zu demonstrieren, wurden die Fasern für eine Woche im jeweiligen Lösungsmittel behandelt (Anhang

7.2: Abbildung 7-9). Als Referenz wurden Fasern ohne Vernetzung derselben Behandlung unterzogen. Die Stabilitätstests umfassten sowohl unpolare als auch polare organische Lösungsmittel (z. B. Toluol, DMF, Dimethylsulfoxid (DMSO), ...) genauso wie Wasser. Die vernetzten Fasern waren in allen Lösungsmitteln stabil, wogegen sich die Fasern ohne Vernetzung restlos auflösten. Dies zeigt, dass die chemische Stabilität der Fasern gegenüber Lösungsmitteln durch das Vernetzen erheblich gesteigert werden konnte. Eine universelle Einsetzbarkeit der vernetzten Fasern als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, ist somit gegeben.

Der Einfluss der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion auf die Porosität der vernetzten Fasern wurde mittels N_2 -Physisorption untersucht (Abbildung 2-38, Tabelle 2-6). Die spezifische Oberfläche der vernetzten Fasern wurde mit der BET-Methode bestimmt. Die Porengrößenverteilung und die daraus abgeleiteten Werte des Porenvolumens und des Modalwerts der Porengröße wurden mit der BJH-Methode berechnet.

Die klassische BJH-Methode und die moderne Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methode^[125] sind die gängigsten Methoden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung. Die BJH-Methode basiert auf der *Kelvin*-Gleichung und beruht damit auf makroskopischen, thermodynamischen Ansätzen (siehe Kapitel 2.1.4).^[117] Die mikroskopische DFT-Methode trifft hingegen die Annahme, dass die Dichte der adsorbierten Moleküle in Poren abhängig von der Stärke der Wechselwirkung mit anderen Molekülen und den Porenwänden und damit letztendlich abhängig vom Porendurchmesser ist. Für ein gegebenes System aus Adsorptiv und Adsorbens werden Modellisothermen für einen Satz unterschiedlicher Porendurchmesser berechnet (DFT-Kernel), welche als theoretische Referenz zur Bestimmung der Porengrößenverteilung eingesetzt werden können.^[96]

Welche die richtige Methode zur Auswertung der Physisorptionsmessung ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Sowohl die Verwendung der BJH- als auch der DFT-Methode setzt eine Kenntnis der Geometrie der Poren voraus, da für die Bestimmung der Porengrößenverteilung bei beiden Methoden eine Annahme für die Porengeometrie getroffen wird. Während die BJH-Methode von zylindrischen Poren ausgeht, stehen für die DFT-Methode Kernels für verschiedene Porengeometrien zur Verfügung. Ein Nachteil der BJH-Methode ist, dass die Porengröße von Poren $< \sim 10$ nm um etwa ~ 20 – 30% unterschätzt wird.^[96] Die DFT-Methode liefert nur dann verlässliche Ergebnisse, wenn der verwendete Kernel kompatibel mit dem gegebenen System ist.^[95] Da in der Software kein DFT-Kernel implementiert ist, der die hier zu untersuchenden Polymermaterialien korrekt abbildet, wurde die BJH-Methode verwendet. Streng genommen ist die BJH-Methode nur für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht anwendbar, weshalb zur Auswertung der Desorptionsast verwendet wurde.

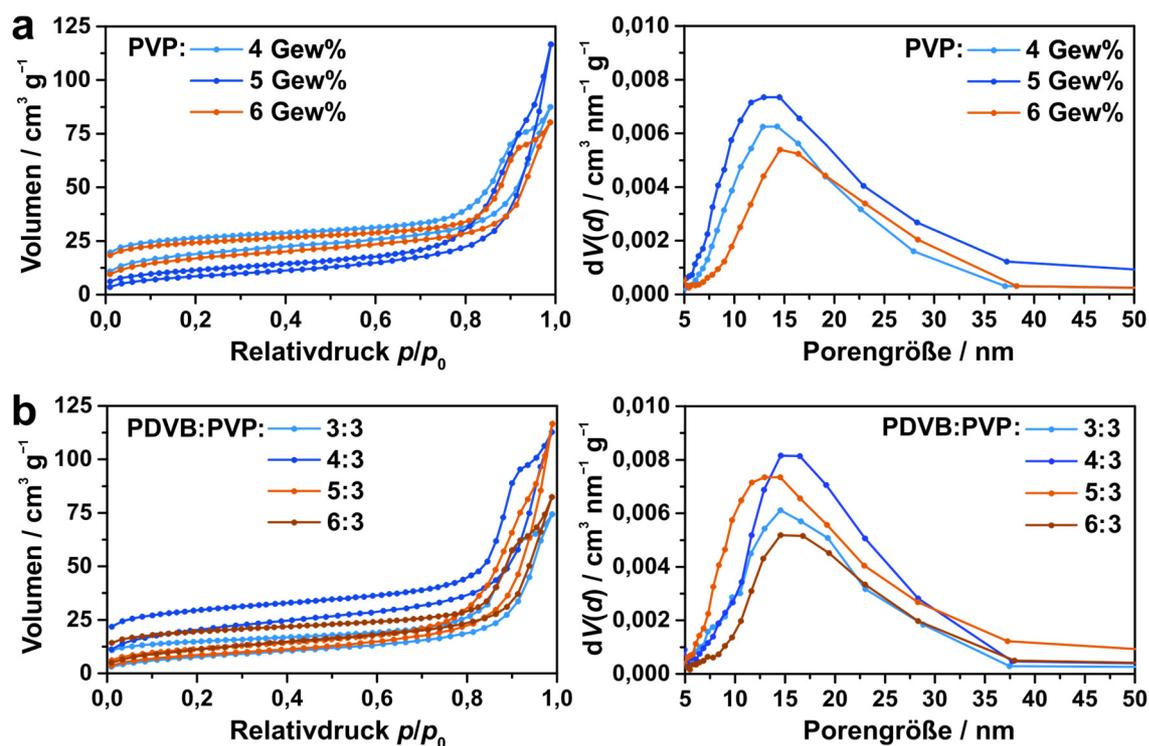


Abbildung 2-38: N₂-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern mit a) konstantem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3 und variierendem PVP-Anteil von 4 Gew%, 5 Gew% und 6 Gew%; b) konstantem PVP-Anteil von 5 Gew% und variierendem Verhältnis PDVB:PVP von 3:3, 4:3, 5:3 und 6:3. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Tabelle 2-6: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen der vernetzten Fasern mit variierender Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion bestimmt mittels N₂-Physisorption.

| Versuch | PVP / Gew% | PDVB:PVP | V _{BJH} / cm ³ g ⁻¹ | d _{BJH} * / nm | S _{BET} / m ² g ⁻¹ |
|---------|------------|----------|--|-------------------------|---|
| V4.3-1 | 4 | 5:3 | 0,10 | 14 | 70 |
| V4.3-2 | 5 | 5:3 | 0,16 | 13 | 30 |
| V4.3-3 | 6 | 5:3 | 0,09 | 15 | 60 |
| V4.3-4 | 5 | 3:3 | 0,10 | 15 | 30 |
| V4.3-5 | 5 | 4:3 | 0,13 | 15 | 70 |
| V4.3-6 | 5 | 6:3 | 0,09 | 15 | 40 |

*Modalwert des Porendurchmessers

Ein Vergleich der mit variierendem PVP-Anteil hergestellten Fasern zeigte, dass die Porengrößenverteilungen sehr ähnlich waren genauso wie die Modalwerte der Porengröße (13–15 nm). Die in Abbildung 2-38 dargestellten Isothermen wiesen den Verlauf einer Typ IV(a)-Isotherme auf, wobei die Hysterese einer Typ H1-Hysterese entsprach. Dass der Adsorptionsast kein Sätti-

ungsplateau ausbildete, lässt vermuten, dass das Material zusätzlich Poren im großen Mesoporenbereich bzw. kleinen Makroporenbereich aufweist, die mittels N_2 -Physisorptionsmessungen nicht erfasst werden können. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Hystereseschleife nicht vollständig schließt. Dies wurde bereits für die eingetrockneten PDVB-Nanopartikel in Kapitel 2.3.3 beschrieben und scheint hier dieselben Ursachen zu haben.

Alle Fasern besaßen ein vergleichbares Porenvolumen im Bereich von $0,09\text{--}0,16\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ und eine spezifische Oberfläche im Bereich von $30\text{--}70\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Für die vernetzten Fasern mit variierendem Verhältnis PDVB:PVP konnten für das Porenvolumen ($0,09\text{--}0,13\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$), die Oberfläche ($30\text{--}70\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) und die Porengröße ($13\text{--}15\text{ nm}$) fast identische Werte erhalten werden.

Dieses Ergebnis zeigt, dass weder der PVP-Anteil noch das Verhältnis PDVB:PVP eine entscheidende Rolle im Prozess der Porenbildung spielte. Die Poreneigenschaften sind folglich unabhängig von der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion. Des Weiteren besteht somit auch kein Zusammenhang zwischen den Poreneigenschaften und der Fasermorphologie. Das bedeutet, dass wichtige Eigenschaften wie der Faserdurchmesser und die Porengröße unabhängig voneinander eingestellt werden können. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber anderen Strategien zur Porenbildung in Fasern, bei denen Faserdurchmesser und Poreneigenschaften unmittelbar miteinander zusammenhängen.

2.4.2.2 Variation der Partikelgröße

In der zweiten Versuchsreihe wurden elektrogewebene Fasern aus PDVB-Nanopartikeln mit verschiedenen Partikelgrößen hergestellt. Dabei wurde der Einfluss der Partikelgröße auf die Morphologie der Fasern sowie auf die Poreneigenschaften nach der Vernetzung untersucht.

PDVB-Nanopartikel wurden versponnen, deren Größe bei Herstellung mittels Miniemulsionspolymerisation durch die Menge an SDS eingestellt wurde (siehe Kapitel 2.3). Um die Syntheseroute so einfach wie möglich zu gestalten, wurden die PDVB-Latices grundsätzlich vor dem Verspinnen nicht aufgereinigt, d. h., das in den Latices enthaltene SDS wurde zeitgleich beim Waschen der vernetzten Fasern mit dem Templat entfernt. Daher war es notwendig, einen möglichen Einfluss des Tensids auf die Poreneigenschaften und die Fasermorphologie zu untersuchen. In einem weiteren Experiment wurden somit PDVB-Nanopartikel verwendet, deren Größe über die Ultraschalldauer eingestellt wurde und die einen gleichbleibenden SDS-Anteil besaßen. Es wurden elektrogewebene Fasern mit PDVB-Nanopartikeln, welche mit variierendem SDS-Anteil von 1 Gew% (92 nm), 5 Gew% (74 nm), 10 Gew% (59 nm) und 30 Gew% (43 nm) hergestellt wurden, synthetisiert. Weiterhin wurden PDVB-Nanopartikel, hergestellt mit einer Ultra-

schalldauer von 30 s (83 nm) und 60 s (54 nm), versponnen. Die restlichen Elektrospinnparameter wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Vorschubgeschwindigkeit, Hochspannung und Abstand zum Kollektor wurden nicht verändert. Für alle elektrogesponnenen Nanopartikel-Fasern mit variierenden Partikelgrößen wurde eine Zusammensetzung der Elektrospinn dispersion mit einem PVP-Anteil von 5 Gew% und ein Verhältnis PDVB:PVP von 5:3 gewählt.

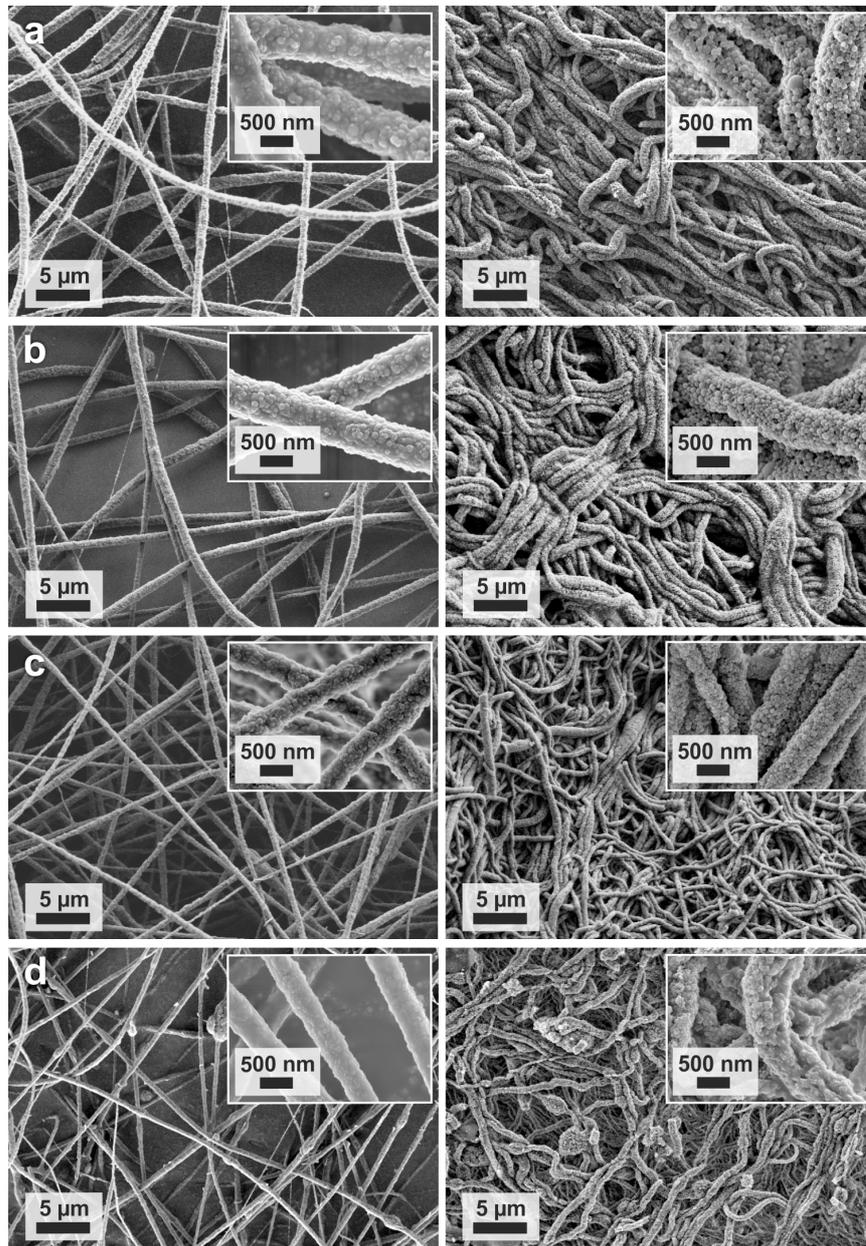


Abbildung 2-39: REM-Aufnahmen der elektrogesponnenen Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) mit PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit variierendem SDS-Anteil von a) 1 Gew% (92 nm); b) 5 Gew% (74 nm); c) 10 Gew% (59 nm); d) 30 Gew% (43 nm) jeweils vor Vernetzung (links) und nach Vernetzung und Templatentfernung (rechts).

Die Morphologie der elektrogesponnenen Fasern mit variierender Partikelgröße wurde mittels REM untersucht. Abbildung 2-39 zeigt die Fasern aus PDVB-Partikeln, welche mit verschiedenen SDS-Anteilen hergestellt wurden, jeweils vor und nach dem Vernetzen und Entfernen des Spinnpolymers. Analog dazu sind in Abbildung 2-40 die Fasern aus PDVB-Nanopartikeln, die mit verschiedener Ultraschalldauer synthetisiert wurden, dargestellt.

Wie in Abbildung 2-39 zu erkennen ist, konnten stabile, kontinuierliche Fasern mit allen Partikelgrößen und SDS-Anteilen hergestellt werden. Dies demonstriert erneut die Unempfindlichkeit der Synthesestrategie gegenüber Schwankungen in der Zusammensetzung der Elektrospinn dispersion. Nach interpartikulärer Vernetzung und Entfernung des Matrixpolymers konnte die Fasermorphologie erhalten werden. Eine intakte Fasermorphologie konnte auch für die Fasern mit PDVB-Partikeln, hergestellt mit variierender Ultraschalldauer, beobachtet werden (Abbildung 2-40).

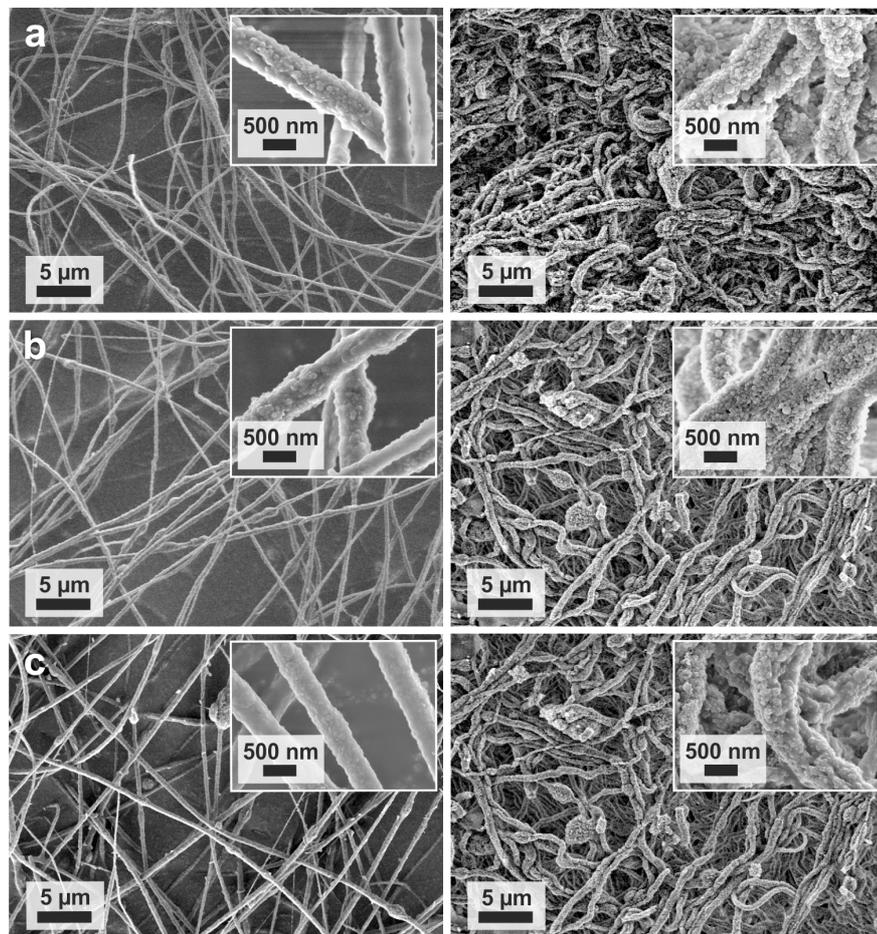


Abbildung 2-40: REM-Aufnahmen der elektrogesponnenen Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) mit PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit variierender Ultraschalldauer von a) 30 s (83 nm); b) 60 s (54 nm); c) 180 s (43 nm) jeweils vor Vernetzung (links) und nach Vernetzung und Templatenentfernung (rechts).

In Abbildung 2-39 lässt sich erkennen, dass der Durchmesser der Nanopartikel-Fasern mit steigendem SDS-Anteil abnahm. Der Durchmesser der Nanopartikel-Fasern mit variierender Ultraschalldauer aber festem SDS-Anteil blieb hingegen weitestgehend konstant (Abbildung 2-41, Tabelle 2-7).

Um einen Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und Viskosität zu untersuchen, wurde die Viskosität der Elektrospinn dispersionen scherratenabhängig bestimmt. Die Elektrospinn dispersionen besaßen ein strukturviskoses Verhalten (Abbildung 2-42). Ein Vergleich der Viskosität (bei einer Scherrate von 100 s^{-1}) zeigte, dass sich die Viskositäten aller Elektrospinn dispersionen sehr ähnlich waren (Tabelle 2-7). Ein Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Faserdurchmesser ließ sich daher nicht feststellen. Vielmehr kann die Abnahme des Faserdurchmessers bei Zunahme des SDS-Anteils auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektrospinn dispersion zurückgeführt werden.

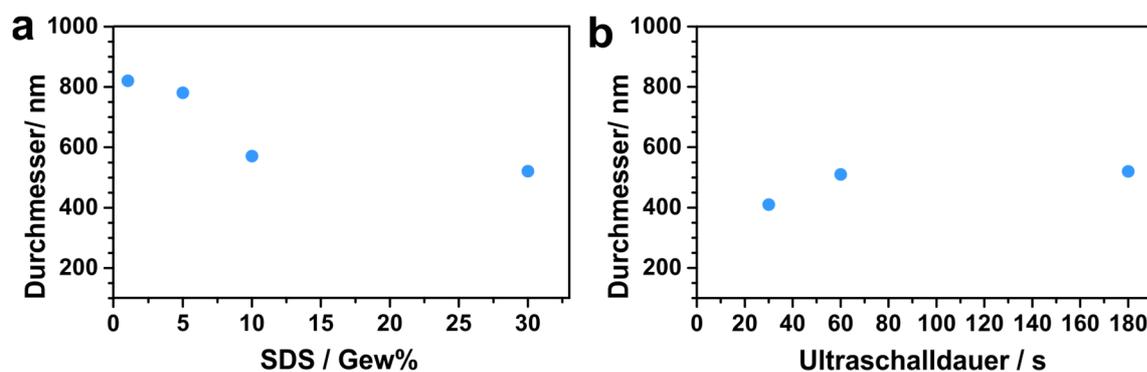


Abbildung 2-41: Faserdurchmesser bestimmt mittels REM in Abhängigkeit der verwendeten PDVB-Latices hergestellt mit a) variierendem SDS-Anteil bei konstanter Ultraschalldauer von 180 s; b) variierender Ultraschalldauer bei konstantem SDS-Anteil von 30 Gew%. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Tabelle 2-7: Viskosität der Elektrospinn dispersionen hergestellt mit PDVB-Latices mit variierendem SDS-Anteil und Ultraschalldauer und resultierende Faserdurchmesser.

| Versuch | SDS / Gew% | Ultraschalldauer / s | Partikelgröße / nm | Viskosität* / mPa s | Faserdurchmesser / nm |
|---------|------------|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| V4.3-7 | 1 | 180 | 92 | 384 | 820 |
| V4.3-8 | 5 | 180 | 74 | 527 | 780 |
| V4.3-2 | 10 | 180 | 59 | 440 | 570 |
| V4.3-9 | 30 | 180 | 43 | 430 | 520 |
| V4.3-10 | 30 | 30 | 83 | 372 | 410 |
| V4.3-11 | 30 | 60 | 54 | 431 | 510 |

*Viskosität bei einer Scherrate von 100 s^{-1}

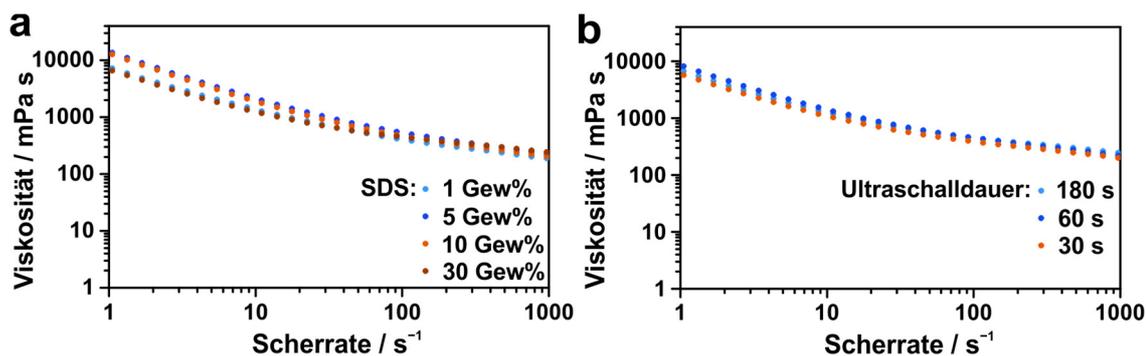


Abbildung 2-42: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von Elektrospinnndispersionen mit PDVB-Latices hergestellt mit a) variierendem SDS-Anteil bei konstanter Ultraschalldauer von 180 s; b) variierender Ultraschalldauer bei konstantem SDS-Anteil von 30 Gew%.

Wie schon in Kapitel 2.1.1.2 beschrieben, kann durch Zugabe eines Elektrolyten (in diesem Falle SDS) die Oberflächenladungsdichte des Jets erhöht werden, was in kleineren Faserdurchmessern resultiert. Für diese Erklärung spricht zusätzlich, dass sich bei konstantem SDS-Anteil der Durchmesser der Fasern nicht veränderte.

Darüber hinaus lässt sich anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 2-39 und Abbildung 2-40 erkennen, dass bei den Fasern mit einem hohen SDS-Anteil von 30 Gew% Beads auftraten. Die Bildung von Beads kann, wie in Kapitel 2.1.1.2 diskutiert wurde, durch die Oberflächenladungsdichte beeinflusst werden und sollte folglich durch die Zugabe von SDS unterdrückt werden, was hier jedoch nicht der Fall ist. Wie schon von Yuan et al.^[84] beschrieben wurde, ist der Faserdurchmesser ein kritischer Faktor für die Bildung von Beads. Der geringe Durchmesser der Fasern, bedingt durch den hohen SDS-Anteil, begünstigt das Auftreten von Beads. Allgemein verringern Beads die spezifische Oberfläche der Nanofasern und sollten daher, um die verfügbare Oberfläche zu maximieren, vermieden werden.

Der Einfluss der Größe der PDVB-Nanopartikel auf die Porosität der vernetzten Fasern wurde mittels N₂-Physisorptionsmessungen untersucht (Abbildung 2-43). In Tabelle 2-8 sind die Porenvolumina, die Porengrößen und die BET-Oberflächen aufgeführt. Die Porengrößenverteilung und die daraus resultierenden Werte für das Porenvolumen und den Modalwert der Porengröße wurden mithilfe der BJH-Methode ermittelt. Der Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen lässt sich einer Typ IV(a)-Isotherme zuordnen. Dass das Material eine Mesoporosität aufwies, belegt das Auftreten einer Hysterese des Typs H1. Auch bei den Fasern mit variierender Partikelgröße trat kein vollständiges Schließen der Hystereseschleife auf. Die Porengrößenverteilungen ließen erkennen, dass vor allem die Fasermaterialien mit größeren Nanopartikeln Poren in einem großen Mesoporenbereich bzw. in einem kleinen Makroporenbereich aufwiesen, welche mit der Methode der Physisorption nicht erfasst werden können.

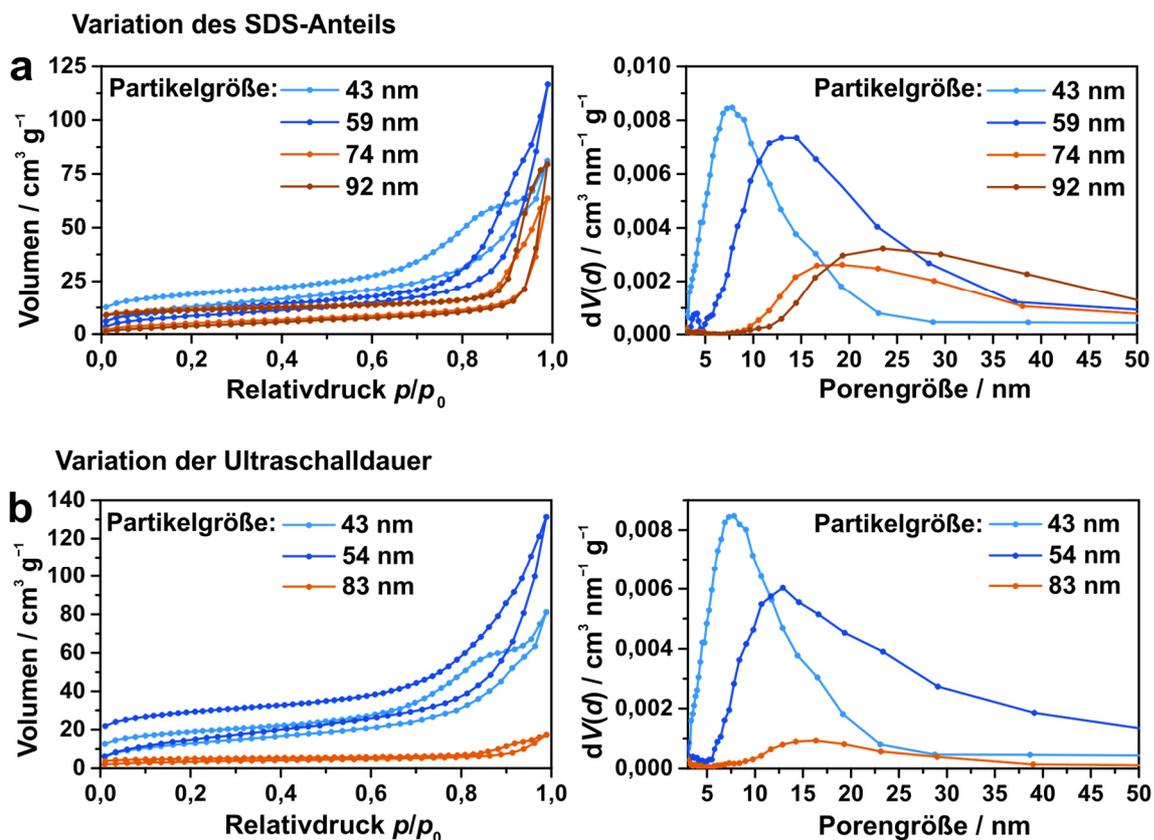


Abbildung 2-43: N_2 -Physorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) mit PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit a) variierendem SDS-Anteil: 43 nm (30 Gew%), 59 nm (10 Gew%), 74 nm (5 Gew%), 92 nm (1 Gew%); b) variierender Ultraschalldauer: 43 nm (180 s), 54 nm (60 s), 83 nm (30 s). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Tabelle 2-8: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen der vernetzten Fasern mit PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit variierendem SDS-Anteil und Ultraschalldauer bestimmt mittels N_2 -Physorption.

| Versuch | SDS / Gew% | Ultraschall-dauer / s | Partikel-größe / nm | $V_{BJH} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | d_{BJH}^* / nm | $S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|---------|------------|-----------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| V4.3-7 | 1 | 180 | 92 | 0,11 | 25 | 20 |
| V4.3-8 | 5 | 180 | 74 | 0,08 | 19 | 20 |
| V4.3-2 | 10 | 180 | 59 | 0,16 | 13 | 30 |
| V4.3-9 | 30 | 180 | 43 | 0,13 | 8 | 50 |
| V4.3-10 | 30 | 30 | 83 | 0,02 | 16 | 10 |
| V4.3-11 | 30 | 60 | 54 | 0,16 | 13 | 70 |

*Modalwert des Porendurchmessers

Die Fasern mit PDVB-Nanopartikeln, welche mit variierendem SDS-Anteil hergestellt wurden, zeigten alle ein ähnliches Porenvolumen in einem Bereich von $0,08\text{--}0,16\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ und eine BET-Oberfläche im Bereich von $20\text{--}50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Die kleinste Porengröße von 8 nm wurde für die Nanopartikel mit der kleinsten Partikelgröße von 43 nm erreicht. Mit steigender Partikelgröße (steigendem SDS-Anteil) nahm auch die Porengröße zu. Die größte Porengröße von 25 nm wurde mit einer Partikelgröße von 92 nm erhalten. Der Trend der Porengröße entsprach den Erwartungen, da die Poren durch die Partikelzwischenräume nach der Entfernung des Matrixpolymers entstehen.

Die N_2 -Physisorptionsmessungen der Fasern mit PDVB-Nanopartikeln, hergestellt mit variierender Ultraschalldauer, bestätigten zusätzlich den Zusammenhang zwischen Poren- und Partikelgröße. Die Fasern mit einer ansteigenden Partikelgröße von 54 nm (Ultraschalldauer von 60 s) und 83 nm (Ultraschalldauer von 30 s) zeigten eine Steigerung der Porengröße von 8 nm auf 13 nm und schließlich auf 16 nm. Das Porenvolumen befand sich im Bereich von $0,13\text{--}0,16\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ und die BET-Oberfläche lag bei $50\text{--}70\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Eine Ausnahme stellten die Fasern mit einer Partikelgröße von 83 nm (Ultraschalldauer von 30 s) dar, da das Porenvolumen ($0,02\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) und die Oberfläche ($10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) verhältnismäßig gering ausfielen. Vermutlich wurde bei diesen Fasern das Matrixpolymer nur unvollständig entfernt. Insgesamt sind das Porenvolumen, die Oberfläche und die Porengröße der Fasern mit PDVB-Nanopartikeln, welche mit variierendem SDS-Anteil hergestellt wurden, in guter Übereinstimmung mit den Partikeln, die mit variierender Ultraschalldauer synthetisiert wurden.

Dass die Porengröße unabhängig vom SDS-Anteil ist, wurde in einem zusätzlichen Experiment durch das Verspinnen eines aufgereinigten PDVB-Latex bestätigt. Das Tensid wurde mittels Dialyse vor dem Verspinnen aus einem Polymerlatex entfernt. Die vernetzten Fasern mit und ohne Aufreinigung des PDVB-Latex wiesen vergleichbare Porengrößen auf (Anhang 7.4: Abbildung 7-13).

Somit kann ausgeschlossen werden, dass der SDS-Anteil die Poreneigenschaften beeinflusst. Eine zeitaufwendige Aufreinigung der Polymerlatices vor dem Verspinnen ist folglich nicht notwendig, was die Syntheseroute vereinfacht.

Die erhaltenen Werte aus den N_2 -Physisorptionsmessungen der Fasern mit PDVB-Nanopartikeln variierender Partikelgröße wurden mit denen aus den Referenzmessungen der eingetrockneten PDVB-Latices (siehe Kapitel 2.3.3) verglichen. In der Theorie sollten die porösen Fasern ähnliche Werte für Porenvolumen, Porengröße und Oberfläche aufweisen wie die eingetrockneten Partikel. Die N_2 -Physisorptionsmessungen der Fasern mit PDVB-Nanopartikeln variierender Partikelgröße zeigten jedoch, dass das Porenvolumen der Fasern ($0,08\text{--}0,16\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) kleiner

ausfiel als das der eingetrockneten PDVB-Latices ($0,42\text{--}0,51\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). Auch die Oberfläche der Fasern ($20\text{--}70\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) war im Vergleich geringer als die der eingetrockneten PDVB-Latices ($340\text{--}440\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Verbleibende Templatrückstände in den Fasern könnten dieses Ergebnis erklären. Daher wurde eine Bestimmung des Templatrückstands durchgeführt (Kapitel 2.4.2.3).

Ein Vergleich der Porengröße zeigte, dass die Porengrößen der vernetzten Fasern ($8\text{--}25\text{ nm}$) systematisch größer waren als die der eingetrockneten PDVB-Latices ($7\text{--}20\text{ nm}$). Beispielsweise besaßen die Fasern aus PDVB-Partikeln mit einer Partikelgröße von 59 nm (10 Gew% SDS) eine Porengröße von 13 nm , wohingegen die entsprechende eingetrocknete PDVB-Dispersion eine Porengröße von 11 nm aufwies. Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass das Matrixpolymer, in das die Nanopartikel eingebettet sind, den interpartikulären Zwischenraum ausdehnt. Folglich werden nach dem Entfernen des Matrixpolymers Poren erhalten, die größer sind als der interpartikuläre Zwischenraum.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Porengröße ausschließlich von der Partikelgröße abhängig ist und mit steigender Partikelgröße zunimmt (Abbildung 2-44). Dieser Zusammenhang lässt sich ausnutzen, um gezielt über Variation der Partikelgröße die Porengröße einzustellen.

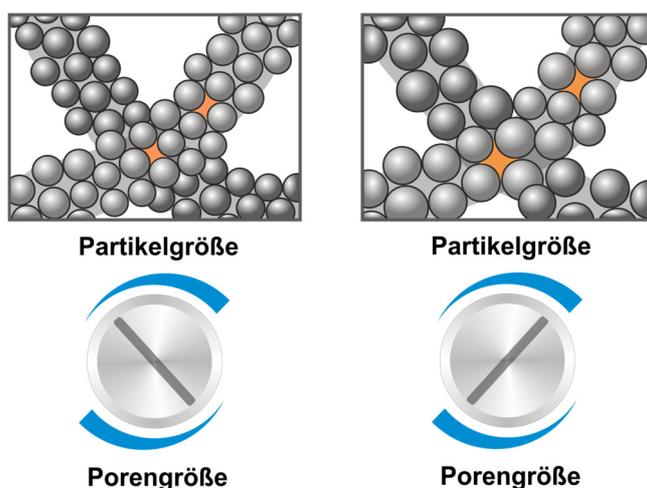


Abbildung 2-44: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Partikelgröße und Porengröße in elektrogesponnenen Nanopartikel-Fasern. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

2.4.2.3 Bestimmung des Templat-Rückstandes

Grundsätzlich ist bei der Herstellung von porösen Fasern mittels Templatierung die Templatentfernung ein kritischer Schritt. In dieser Arbeit wurde das Templat bzw. das Spinnpolymer nach dem Vernetzungsschritt durch Waschen der Fasern mit Wasser und Ethanol entfernt. Der Rückstand des Spinnpolymers in der Faser wurde qualitativ und quantitativ mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse (CHN-Analyse) untersucht.

In Abbildung 2-45 sind die IR-Spektren des Spinnpolymers PVP, der PDVB-Nanopartikel und der vernetzten Nanopartikel-Fasern nach der Templatentfernung gezeigt. Die blau hinterlegten Flächen kennzeichnen die charakteristischen Banden der Amid-Gruppe des PVP. Die ausgeprägte Bande bei 1652 cm^{-1} entspricht der (C=O)-Valenzschwingung und die Bande bei 1283 cm^{-1} der (C–N)-Valenzschwingung. Die charakteristischen Banden des aromatischen Rings und der Vinyl-Gruppe von PDVB sind mit Orange markiert. Die aromatischen und vinylischen (C–H)-Valenzschwingungen treten zwischen $3015\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ auf. Die Banden bei 1602 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} und 1510 cm^{-1} sind den (C=C)-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die ausgeprägten (C–H)-Deformationsschwingungen (*out-of-plane*) des aromatischen Rings und der Vinyl-Gruppe sind bei 989 cm^{-1} , 901 cm^{-1} , 831 cm^{-1} , 794 cm^{-1} und 708 cm^{-1} zu finden. Die vernetzten Fasern wiesen sowohl charakteristische Banden von PVP und PDVB auf, was darauf hindeutet, dass sich noch Rückstände des Templats in den Fasern befand.

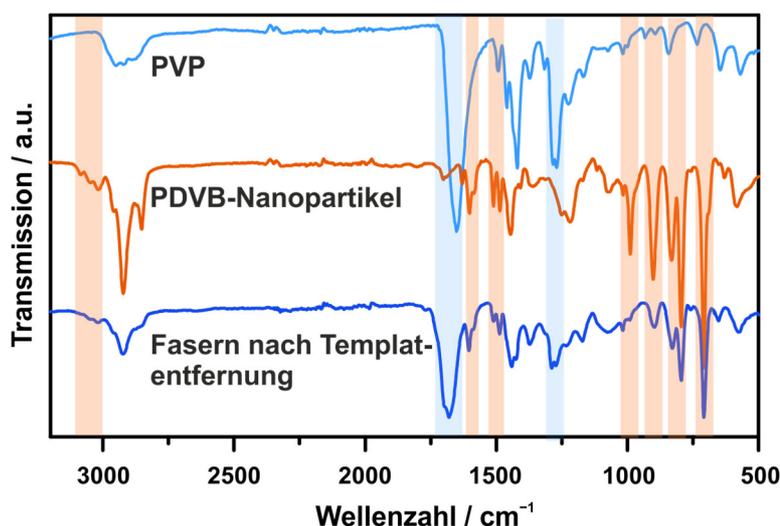


Abbildung 2-45: IR-Spektren der PVP, PDVB-Nanopartikel und der vernetzten Nanopartikel-Fasern nach der Templatentfernung. Blau: charakteristische Banden des PVP. Orange: charakteristische Banden der PDVB-Nanopartikel.

Der Rückstand an PVP wurde mittels Elementaranalyse quantitativ untersucht (Anhang 7.5: Tabelle 7-1 und Tabelle 7-2). Dabei basierte die Berechnung des Rückstandes an PVP auf dem Stickstoffwert (Stickstoff kommt ausschließlich in PVP und nicht in PDVB vor). Die Berechnungen ergaben einen durchschnittlichen Rückstand (gemittelt über alle hergestellten Fasern) an PVP von 26% in Bezug auf das Gesamtgewicht der vernetzten Fasern.

Wie im vorherigem Kapitel beschrieben, besaßen die vernetzten Nanopartikel-Fasern mit einer Partikelgröße von 83 nm, hergestellt mit einer Ultraschalldauer von 30 s, eine im Verhältnis zu den anderen Fasern kleinere Oberfläche und kleineres Porenvolumen. Eine vermutete unvollständige Entfernung des Spinnpolymers bestätigte sich durch eine Bestimmung des PVP-Rückstandes

mithilfe der Elementaranalyse (Anhang 7.5: Tabelle 7-2). Der Rückstand an PVP betrug hier überdurchschnittliche 33%, konnte aber durch mehrfache Wiederholung des Waschschriffs weiter auf 18% verringert werden. Weiterhin konnten N_2 -Physisorptionsmessungen zeigen, dass durch die zusätzlichen Behandlungen mit Lösungsmittel die spezifische Oberfläche auf $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen auf $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gesteigert werden konnten (Abbildung 2-46, Tabelle 2-9). Die Porengröße blieb hingegen unverändert.

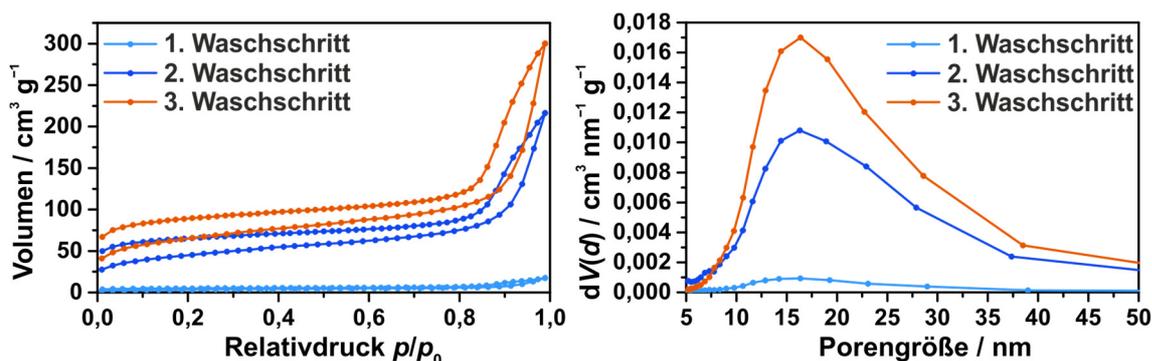


Abbildung 2-46: N_2 -Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) mit PDVB-Nanopartikeln (83 nm, Ultraschalldauer von 30 s) nach mehrfacher Lösungsmittelbehandlung.

Tabelle 2-9: Porenvolumen, Porengröße, BET-Oberflächen und Rückstand PVP der vernetzten Nanopartikel-Fasern (83 nm, Ultraschalldauer 30 s) nach mehreren Waschschriffen.

| Versuch | Waschschrift | $V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ | Rückstand PVP / % |
|---------|--------------|---|--------------------------------|--|-------------------|
| V4.3-11 | 1fach | 0,02 | 16 | 10 | 33 |
| V4.2-13 | 2fach | 0,27 | 17 | 170 | 20 |
| V4.2-14 | 3fach | 0,34 | 16 | 230 | 18 |

*Modalwert des Porendurchmessers

Dieses Ergebnis zeigt, dass eine weitere Optimierung des Schritts der Templatentfernung zu einer Steigerung der Oberfläche und des Porenvolumens führen kann. Eine Annäherung an die entsprechenden Referenzwerte der eingetrockneten PDVB-Latices aus Kapitel 2.3.3 für das Porenvolumen ($0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und die Oberfläche ($360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) konnte durch die Wiederholung des Waschschriffs erreicht werden. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass eine vollständige Entfernung des Spinnpolymers nie realisierbar sein wird. Das Spinnpolymer kann z. B. durch die interpartikuläre Vernetzung in den Poren eingeschlossen werden, sodass es für das Lösungsmittel unzugänglich ist.

2.5 Herstellung von TEMPO-funktionalisierten Fasern

2.5.1 Elektrogesponnene Poly(DVB-co-VBC)-Fasern

Für die Herstellung von Fasern auf Basis von PDVB, ausgestattet mit einer Chlor-Funktionalität, wurden Poly(DVB-co-VBC)-Latices versponnen. Die Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion wurde analog zu den Fasern mit PDVB-Nanopartikeln mit einem PVP-Anteil von 5 Gew% und einem Verhältnis Polymerlatex:PVP von 5:3 gewählt.

In Abbildung 2-47 sind die elektrogesponnenen Copolymerfasern sowohl vor als auch nach der Vernetzung und Templatentfernung gezeigt. Es ist zu sehen, dass stabile, kontinuierliche Copolymerfasern, die auch nach Vernetzung ihre Morphologie beibehalten, erhalten wurden. Dies beweist die leichte Übertragbarkeit der gewählten Synthesestrategie zur Herstellung von elektrogesponnenen Fasern aus PDVB-Nanopartikeln auf die Synthese von Copolymerfasern und die Vielseitigkeit der Methode.

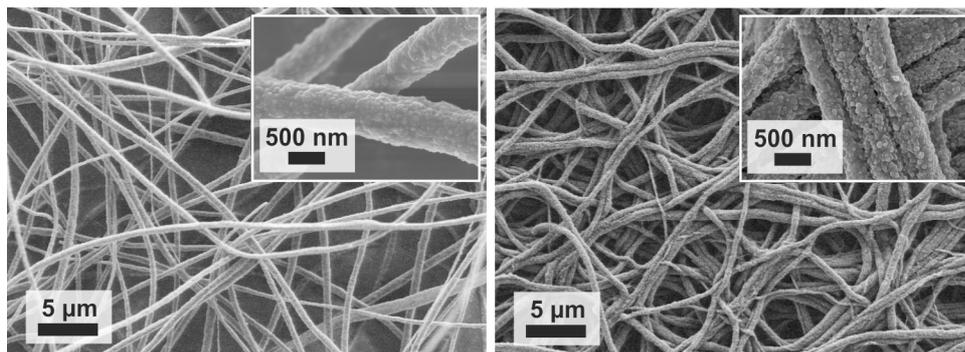


Abbildung 2-47: REM-Aufnahmen der elektrogesponnenen Fasern mit Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikeln vor Vernetzung (links) und nach Vernetzung und Templatentfernung (rechts). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

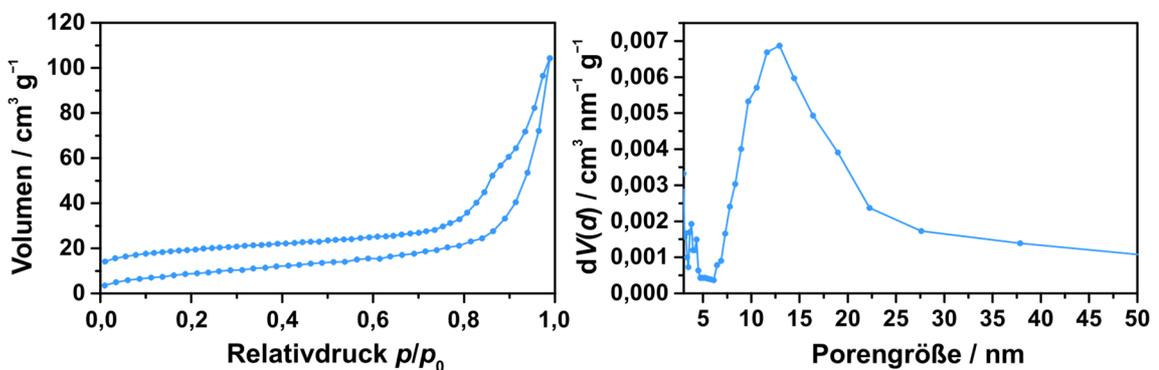


Abbildung 2-48: N₂-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern mit Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikeln (51 nm, 30 Gew% SDS). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Die Poreneigenschaften der vernetzten Fasern wurden mittels N_2 -Physisorption untersucht. In Abbildung 2-48 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie die Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode dargestellt. Die Copolymerfasern wiesen eine BET-Oberfläche von $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ein Porenvolumen von $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und eine Porengröße (Modalwert) von 13 nm auf. Die Porengröße liegt damit im selben Bereich wie die von PDVB-Fasern mit ähnlichen Elektrospinnparametern.

2.5.2 Immobilisierung von TEMPO

Die vernetzten Poly(DVB-co-VBC)-Fasern stellten das Ausgangsmaterial für die Herstellung von TEMPO-funktionalisierten Fasern dar (Abbildung 2-49). Die Syntheseroute basiert auf der Umwandlung der Chlor-Gruppe in eine Azid-Gruppe über eine nukleophile Substitution mit Natriumazid. Die Azid-Gruppe kann dazu benutzt werden, ein funktionelles Molekül über eine Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition^[126,127] kovalent anzubinden. Durch die Einführung einer Azid-Funktionalität eröffnet sich die Möglichkeit, ein breites Spektrum an funktionellen Molekülen und Katalysatoren über Click-Chemie auf der Oberfläche der Nanopartikel-Fasern anzubringen.

Die Anwendbarkeit der Synthesestrategie wurde durch kovalente Anbindung eines TEMPO-Derivates an die Azid-funktionalisierten Fasern demonstriert. Um eine TEMPO-Funktionalität mittels Click-Chemie einführen zu können, musste das TEMPO-Molekül mit einer Alkin-Gruppe ausgestattet werden. Die Propargylierung von 4-Hydroxy-TEMPO erfolgte über eine nukleophile Substitutionsreaktion mit Propargylbromid. Die Anbindung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-propynyloxy)piperidin-1-oxyl (4-Propargyloxy-TEMPO) an die Fasern erfolgte bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit CuI in DMSO.

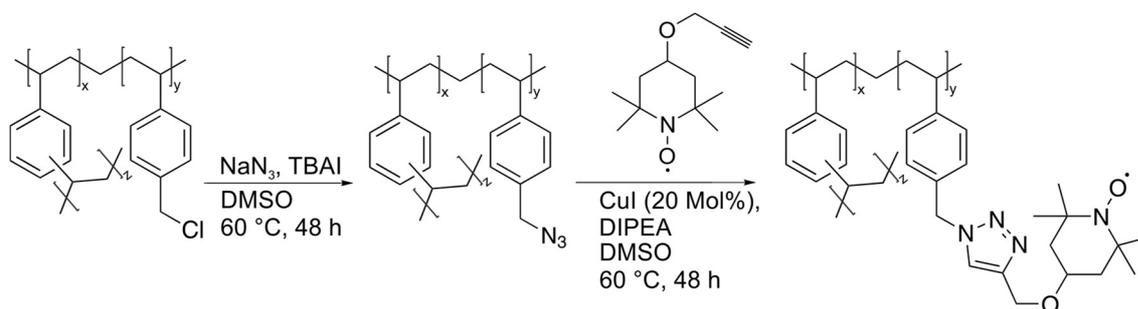


Abbildung 2-49: Syntheseroute der TEMPO-Funktionalisierung von elektrogesponnenen Fasern mit Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikeln. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Ein Vorteil der Synthesestrategie ist, dass sich der Reaktionsfortschritt mit relativ einfachen Mitteln wie der IR-Spektroskopie nachweisen lässt. Die Umwandlung der Chlor-Gruppe in eine

Azid-Gruppe ließ sich mithilfe der charakteristischen Bande der N_3 -Valenzschwingung bei 2097 cm^{-1} nachverfolgen (Abbildung 2-50). Das Auftreten dieser Bande bewies gleichzeitig die erfolgreiche Durchführung der Substitutionsreaktion.

Auch der Fortschritt der Click-Reaktion konnte anhand der N_3 -Valenzschwingung kontrolliert werden. Setzt man die Nanopartikel-Fasern bei den IR-Messungen immer in den gleichen Massen ein, so lassen sich die Intensitäten der N_3 -Valenzschwingung bei 2097 cm^{-1} miteinander vergleichen (Abbildung 2-50). Bei der Azid-Alkin-Cycloaddition werden das Azid und das Alkin zu einem 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazol umgesetzt. Die Abnahme der Intensität der N_3 -Valenzschwingung deutete auf eine Abnahme der freien Azid-Gruppen und damit auf einen erfolgreichen Ablauf der Click-Reaktion hin. Es ist anzumerken, dass kein vollständiger Umsatz der Azid-Gruppen ($\sim 46\%$, ermittelt aus den IR-Spektren durch Integration der Azid-Bande) erreicht werden konnte. Selbst eine wiederholte Durchführung der Click-Reaktion mit denselben Fasern konnte die Anbindung des TEMPO-Derivates nicht steigern. Ein Teil der Azid-Gruppen blieb für die TEMPO-Funktionalisierung unzugänglich.

Mittels N_2 -Physisorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Porosität und die Porengröße durch die Funktionalisierung nicht beeinflusst wurden (Anhang 7.4: Abbildung 7-14).

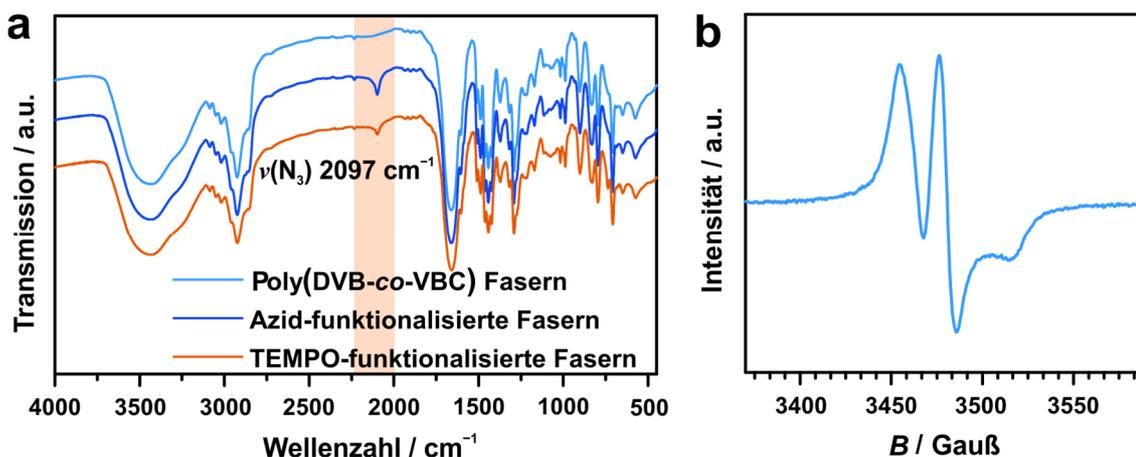


Abbildung 2-50: a) IR-Spektren der vernetzten Poly(DVB-co-VBC)-Fasern, der Azid-funktionalisierten und TEMPO-funktionalisierten Fasern; b) ESR-Spektrum der TEMPO-funktionalisierten Fasern. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

Um die TEMPO-Funktionalität an der Oberfläche nachzuweisen, wurden die Fasern mittels Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie untersucht. Mithilfe dieser Methode können Stoffe mit paramagnetischen Zuständen sowohl nachgewiesen als auch quantifiziert werden. Voraussetzung dafür ist, dass die Probe ein permanentes magnetisches Moment, d. h. ungepaarte Elektronen, besitzt. Das ESR-Spektrum der TEMPO-funktionalisierten Fasern ist in Abbildung 2-50

gezeigt. Allgemein führt die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Stickstoffkern (mit dem Spin $I = 1$) zu einer Hyperfeinaufspaltung mit drei ESR-Signalen. Die Aufspaltung lässt sich jedoch nur bei einer niedrigen Spinkonzentration (Anzahl der Spins pro Gramm, *engl.: spin content*), d. h. einer niedrigen TEMPO-Konzentration, auflösen. Mit zunehmender Spinkonzentration kommt es zu einer Überlagerung der Signale durch die inhomogene Vergrößerung der Linienbreite, bis bei ausreichend hoher Spinkonzentration nur noch ein Signal zu beobachten ist. Bei einer mittleren Spinkonzentration, wie im Fall der hier untersuchten TEMPO-funktionalisierten Fasern, wird die Hyperfeinstruktur teilweise aufgelöst, was in Abbildung 2-50 zu beobachten ist.^[128-133]

Da die Anzahl der Spins einer Probe TEMPO-funktionalisierter Fasern mit der Radikalkonzentration gleichzusetzen ist, konnte mithilfe von quantitativen ESR-Messungen die Beladung der TEMPO-Funktionalität bestimmt werden. Die Spinkonzentration wurde durch den Vergleich mit einer Standardprobe bekannter Spinkonzentration bestimmt. Eine Spinkonzentration von $2,4 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$ wurde für die TEMPO-funktionalisierten Fasern ermittelt, was einer Beladung von $\sim 0,04 \text{ mmol g}^{-1}$ entspricht. Die experimentell ermittelte Beladung wich damit erheblich von der theoretischen Beladung von $0,66 \text{ mmol g}^{-1}$ ab. Da der Wert der theoretischen Beladung aus der eingesetzten Menge des Monomers VBC berechnet wurde, könnte hier der Ursprung für die große Abweichung liegen. Die Chlor-Gruppe, auf der die Anbindung des TEMPO-Derivates basiert, sollte erwartungsgemäß homogen in der Faser verteilt sein. Da nur die Chlor-Gruppen an der Oberfläche der Fasern für die Anbindung zugänglich sind, kann auch nur ein Bruchteil zur Funktionalisierung genutzt werden. Hinzu kommt, dass möglicherweise durch Templatrückstände nicht alle Poren vollständig zugänglich waren. Des Weiteren könnte bei der Funktionalisierungsreaktion die TEMPO-Funktionalität ihren radikalischen Charakter durch Änderung des Oxidationszustandes verloren haben. Nichtsdestotrotz konnte in dieser Arbeit eine erfolgreiche Anbindung des TEMPO-Derivates an die Azid-funktionalisierten Fasern bewiesen werden.

3 Organisch modifiziertes Silica in der heterogenen Katalyse

3.1 Theorie und Kenntnisstand

3.1.1 Trägermaterialien und Anbindungsstrategien

Dem Trägermaterial kommt bei der Immobilisierung von homogenen Katalysatoren eine wichtige Rolle zu. Bei der Wahl des Trägermaterials müssen unerwünschte Wechselwirkungen zwischen dem Träger und dem immobilisierten Katalysator sowie den Reaktanten ausgeschlossen werden und die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren muss sichergestellt sein. Grundsätzlich lassen sich Trägermaterialien in organische Polymere und anorganische Materialien einteilen.

Im Bereich der organischen Trägermaterialien haben sich für die kovalente Anbindung von Katalysatoren vor allem mikro- und makroporöse Polymerharze etabliert, wie z. B. das *Merrifield*-Harz (leicht vernetztes Harz auf Polystyrol-Basis).^[6,134] Bei den anorganischen Materialien sind mesoporöse Silica-Materialien wichtige Vertreter.^[2,3] Diese lassen sich leicht über einen Sol-Gel Prozess mit definierter Porenstruktur und hoher Oberfläche herstellen. Kommerziell sind neben Silica-Materialien aus dem Chromatographiebereich auch die als Trägermaterial häufig verwendeten mesoporösen Silica MCM-41 und SBA-15 verfügbar.

Die Wahl der Immobilisierungsstrategie ist ebenfalls bedeutend, da eine nicht stabile Anknüpfung an das Trägermaterial zum Ausbluten des Katalysators (*engl.: catalyst leaching*) führen kann. Im Prinzip kann ein Katalysator an ein Trägermaterial kovalent oder nichtkovalent gebunden werden (Abbildung 3-1).^[135] Zu den nichtkovalenten Anbindungsstrategien zählen die Immobilisierung durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen (Adsorption), durch elektrostatische Wechselwirkungen oder durch Einschluss des Katalysators bei der Materialsynthese. Die kovalente Anbindung eines Katalysators kann entweder direkt über Copolymerisation (Polymere) bzw. Cokondensation (anorganische Materialien) bei der Synthese oder nachträglich auf der Materialoberfläche erfolgen.^[136] Bei der direkten kovalenten Anbindungsstrategie wird der Katalysator in der Porenwand verankert. Auf diese Weise lassen sich Materialien mit einer hohen Beladung von katalytisch aktiven Gruppen herstellen. Allerdings entspricht die Anzahl der an der Oberfläche befindlichen und damit zugänglichen funktionellen Gruppen nicht dem Ausgangsgehalt in der Reaktionsmischung, was eine Bestimmung des Anteils an terminalen Gruppen sehr aufwendig gestaltet. Aufgrund der einfachen experimentellen Durchführung und der Möglichkeit, auf kommerziell erhältliche Materialien zurückzugreifen, ist die nachträgliche Funktionalisierung die

am weitesten verbreitete kovalente Anbindungsstrategie. Die Struktur des Ausgangsmaterials bleibt in der Regel erhalten, jedoch kann es durch die Funktionalisierung der Porenwände (je nach Größe des organischen Moleküls und der Oberflächenbedeckung) zu einer Reduzierung des Porendurchmessers und der Porosität kommen. Die diffusionsbedingte, bevorzugte Funktionalisierung der Porenöffnungen ist ein Nachteil der nachträglichen Anbindung des Katalysators, da dies zu einer Verkleinerung oder im extremsten Fall zum Verschluss der Porenöffnungen führen kann. Eine inhomogene Verteilung der funktionellen Gruppen und eine geringe Beladung sind die Folge.

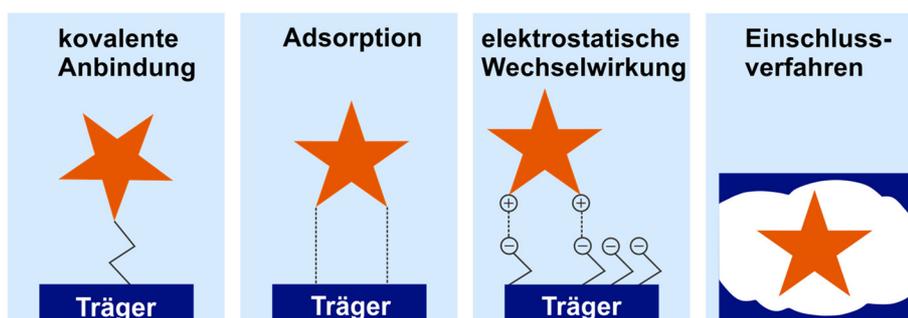
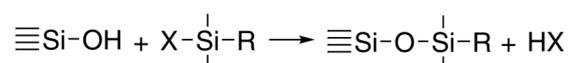


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Immobilisierungsstrategien homogener Katalysatoren. Angelehnt an Heitbaum et al.^[135]

3.1.2 Organisch modifiziertes Silica

Die Oberfläche von Silica besteht zum einen aus Siloxanbrücken ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) und zum anderen aus Silanol-Gruppen ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). Für die Konzentration der Silanol-Gruppen auf der SiO_2 -Oberfläche ist ein Wert von $\alpha_{\text{OH}} = 4,6 \text{ OH-Gruppen nm}^{-2}$ bzw. $\alpha_{\text{OH}} = 8 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ allgemein anerkannt. Dieser Wert ist temperaturabhängig, da mit steigender Temperatur die Silanol-Gruppen zu Siloxanbrücken kondensieren. Ab einer Temperatur von $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Dehydroxylierung der Oberfläche nahezu vollständig abgeschlossen.^[137–139]

Eine vielfach bewährte Strategie zur Funktionalisierung von SiO_2 -Materialien ist die Umsetzung von Silanol-Gruppen auf der Oberfläche mit einem Silylierungsreagenz. Die hierfür verwendeten Organosilane haben die allgemeine Formel $\text{R}_n-\text{Si}-\text{X}_{4-n}$ ($1 \leq n \leq 3$), wobei R für eine organische Gruppe und X für einen hydrolysierbaren Liganden wie z. B. $-\text{Cl}$, $-\text{OEt}$ oder $-\text{OMe}$ steht. Im Falle dieser Organosilane kann für die Reaktion mit den Silanol-Gruppen auf der SiO_2 -Oberfläche folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Alkoxysilane sind zwar weniger reaktiv als Chlorsilane, jedoch wird die Bildung von HCl als Nebenprodukt vermieden, welches das SiO_2 -Material und seine (Poren-)Struktur angreifen kann.

Während für monofunktionelle Organosilane ausschließlich eine Abgangsgruppe für die kovalente Anbindung an die Oberfläche zur Verfügung steht, können di- oder trifunktionelle Organosilane hingegen ein oder zwei Bindungen mit der Oberfläche ausbilden. Dass drei kovalente Bindungen mit Silanol-Gruppen auf der Oberfläche geknüpft werden, ist sehr unwahrscheinlich, da in diesem Fall drei Silanol-Gruppen sehr dicht angeordnet sein müssten, um eine Reaktion mit demselben Organosilan eingehen zu können. Dies ist aus sterischen Gründen sehr schwierig.^[140]

Wie viele Organosilane letztendlich kovalent an die Oberfläche angebunden werden, ist von vielen Faktoren abhängig, wie z. B. von der Konzentration des Silylierungsreagenzes, dem Lösungsmittel oder dem Wassergehalt.^[141] Für die Anbindung der Organosilane an die Oberfläche ist die Anwesenheit von Wasser von besonderer Bedeutung.^[142] In Abbildung 3-2 ist der Reaktionsmechanismus der Funktionalisierung von SiO₂ mit Chlor- oder Alkoxysilanen gezeigt. Die Hydrolyse des Organosilans ist der erste Schritt bei der Oberflächenfunktionalisierung. Abhängig von der vorhandenen Menge an Wasser kann die Hydrolyse an der SiO₂-Oberfläche durch adsorbiertes Wasser oder bereits in der Reaktionslösung erfolgen. Im zweiten Schritt bilden die neu entstandenen Silanol-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanol-Gruppen auf der Oberfläche aus. Durch eine Kondensationsreaktion wird das Organosilan letztendlich über eine Siloxanbindung an die Oberfläche gebunden. Darüber hinaus können di- und trifunktionelle Organosilane auch miteinander polymerisieren und so Polysiloxane bereits in Lösung oder an der Oberfläche ausbilden. Um eine Mehrschichtenbildung durch Polymerisation zu vermeiden, sollte die Wassermenge genau kontrolliert werden.^[139]

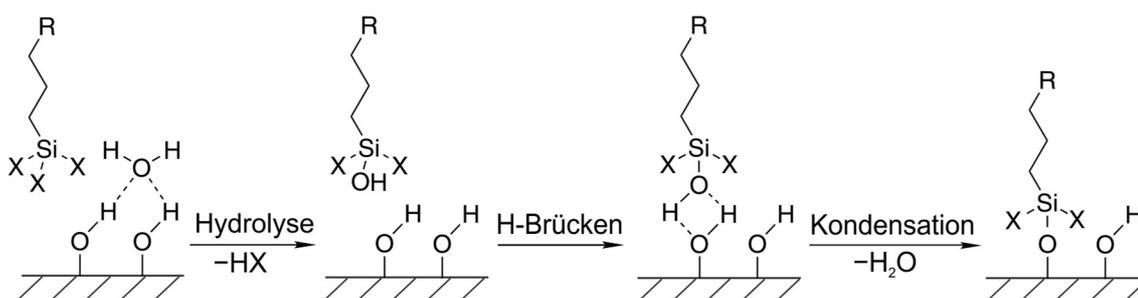


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der kovalenten Oberflächenfunktionalisierung für Chlor- oder Alkoxysilane. Angelehnt an Howarter et al.^[143]

SiO₂-Materialien werden sehr häufig mit primären Aminen funktionalisiert, was z. B. kostengünstig mithilfe von (3-Aminopropyl)trimethoxysilan möglich ist. Die Amino-Gruppe kann zur kovalenten Anbindung weiterer Gruppen z. B. über eine Amidbindung genutzt werden.^[144] Des Weiteren besitzt die terminale Amino-Gruppe einen basischen Charakter (pK_a = 10,8) und kann leicht protoniert werden. Mit den Silanol-Gruppen auf der SiO₂-Oberfläche können die Amino-

Gruppen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken und dadurch schnell an die Oberfläche adsorbieren. Das Besondere von Aminosilanen ist, dass sie auch unter wasserfreien Bedingungen durch eine direkte Kondensationsreaktion mit den Silanol-Gruppen kovalent an die Oberfläche binden können. Die Kondensation wird dabei, wie in Abbildung 3-3 dargestellt, durch die basischen Amino-Gruppen katalysiert.

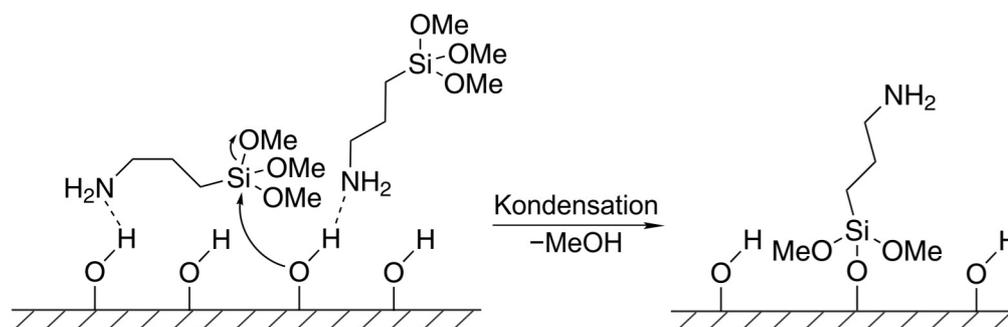


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der kovalenten Oberflächenfunktionalisierung mit basischen Organosilanen unter wasserfreien Bedingungen am Beispiel von (3-Aminopropyl)trimethoxysilan. Angelehnt an Kanan et al.^[145]

3.1.3 Basenkatalysierte Knoevenagel-Kondensation

Die Knoevenagel-Kondensation ist eine klassische Reaktion zur Knüpfung von C–C-Bindungen unter milden Bedingungen, welche z. B. bei der Synthese von pharmazeutischen Wirkstoffen^[146–148], Naturstoffen^[149,150] oder Polymeren^[151,152] Anwendung findet.^[153] Sie wird außerdem häufig als Modellreaktion zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von basischen Feststoff-Katalysatoren eingesetzt.^[154]

Die nach Emil Knoevenagel benannte Reaktion wurde von ihm 1894 zum ersten Mal beschrieben und seitdem intensiv untersucht.^[155] Unter der Knoevenagel-Kondensation versteht man die Kondensation einer C,H-aciden Methylenverbindung mit Aldehyden oder Ketonen zu ungesättigten Verbindungen. Normalerweise wird die Methylen-Gruppe durch zwei elektronenziehende Gruppen (z. B. –CHO, –COOH, –COOR, –CN, –NO₂, –SO₂R, ...) aktiviert. Die Knoevenagel-Kondensation erfolgt üblicherweise basenkatalysiert, wobei häufig primäre, sekundäre und tertiäre Amine sowie die korrespondierenden Ammoniumsalze verwendet werden.^[156,157]

Je nachdem, welche Base eingesetzt wird, kann die Knoevenagel-Kondensation nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen (Abbildung 3-4). Bei primären und sekundären Aminen verläuft die Reaktion über ein intermediär gebildetes Iminiumion. Da das Intermediat elektrophiler ist als der korrespondierende Aldehyd bzw. das Keton, wird somit die Carbonyl-Gruppe gegenüber einem nucleophilen Angriff aktiviert. Bei tertiären Aminen wird durch

Addition der C,H-aciden Verbindung ein Alkoholat gebildet. Beide Reaktionsmechanismen haben die Bildung des finalen Produkts über einen Eliminierungsschritt gemeinsam.^[156,157]

Die *Knoevenagel*-Kondensation ist stark lösungsmittelabhängig. Die Addition der C,H-aciden Verbindung an die Carbonylverbindung bzw. an das Iminiumion wird durch polare Lösungsmittel begünstigt.^[158]

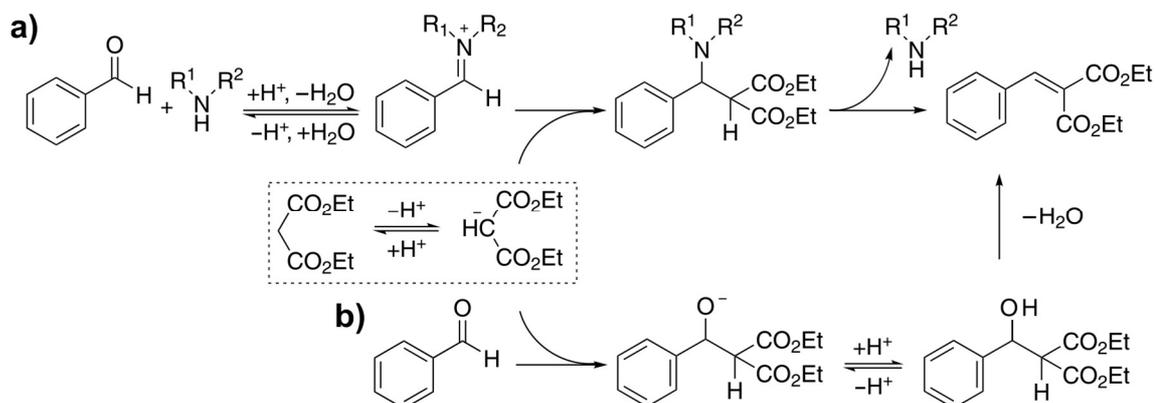


Abbildung 3-4: Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation mit a) Ausbildung eines Iminiumions und b) mit Ausbildung eines Alkoholats.

In den letzten Jahrzehnten wurden vermehrt heterogene Katalysatoren für die *Knoevenagel*-Kondensation eingesetzt, darunter Magnesium- und Aluminiumoxid^[159–161], Aluminiumphosphat- und Siliciumoxynitride^[162,163], $AlPO_4-Al_2O_3$ ^[164], Hydrotalcite^[165,166], Zeolithe^[167,168], metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs, engl.: *metal-organic frameworks*)^[169–171] und organisch modifizierte Silica^[172–176]. Aufgrund der hohen Oberfläche, der gezielt einstellbaren Porengröße und der Möglichkeit, aus einer Vielzahl von (basischen) organischen Gruppen auswählen zu können, sind organisch modifizierte Silica besonders interessant für die heterogene Katalyse.^[2,3,177,178] Als heterogene Katalysatoren für die *Knoevenagel*-Kondensation wurden bereits organisch modifizierte Silica mit primären^[172,173,179–182], sekundären^[183–185] oder tertiären Aminen^[173,183,185–187], Diaminen^[188,189], Ammoniumhydroxiden^[188–190], Guanidinen^[176,191,192] oder Iminen^[175,184,193] umfangreich untersucht.

Organisch modifizierte SiO_2 -Materialien mit Aminopropyl-Gruppen zeichnen sich vor allem durch eine hohe katalytische Aktivität aus, welche die von tertiären Aminen übersteigt.^[172,173] Die hohe katalytische Aktivität primärer Amine, welche im Gegensatz zur Basizität steht, lässt sich nach *Laspéras et al.*^[173] durch die intermediäre Bildung einer Imin-Spezies erklären.

Die einfache und preisgünstige Herstellung, entweder direkt durch Cokondensation oder durch die nachträgliche Funktionalisierung mit einem Silylierungsreagenz, ist ein weiterer Vorteil dieser Materialien. In den bisherigen Arbeiten wurde meistens Aminopropyl-funktionalisiertes SiO_2 auf Basis von Silicagel^[172,179,183,194], MCM-41^[173,186,195–198], SBA-15^[174,181,182,197,199–202] oder hexagonales

mesoporöses Silica (HMS)^[174,199] als heterogener Katalysator in der *Knoevenagel*-Kondensation eingesetzt. Die Porengröße spielt hierbei für die katalytische Aktivität der Materialien eine wichtige Rolle, da durch größere Poren der Massentransport der Reaktanten zu den katalytischen Zentren erleichtert wird. *Kubota et al.*^[197] verglichen verschiedene mikroporöse und mesoporöse Materialien miteinander und konnten zeigen, dass die mesoporösen Materialien eine höhere Aktivität als die mikroporösen Materialien aufwiesen. *Macquarrie et al.*^[196] sowie *Das et al.*^[198] konnten ebenfalls einen Zusammenhang zwischen der Porengröße und der katalytischen Aktivität bei Aminopropyl-funktionalisierten MCM-41-Materialien feststellen. Das von *Wang et al.*^[200] hergestellte Aminopropyl-funktionalisierte SBA-15 zeigte im Vergleich zu einem MCM-41-Material mit kleiner Porengröße einen höheren Reaktionsumsatz pro Zeit. *Sujandi et al.*^[182] stellten ein SBA-15-Material mit verkürzten Porenkanälen her, das gegenüber dem normalen SBA-15 diffusionsbedingt eine höhere Aktivität besitzt.

Organisch modifizierte Silica wurden bisher überwiegend unter diskontinuierlichen Bedingungen im Kolben eingesetzt. Allerdings gibt es auch einige Arbeiten, in denen organisch modifizierte Silica als heterogene Katalysatoren für die *Knoevenagel*-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss eingesetzt wurden. In einer der ersten Arbeiten zur heterogenen *Knoevenagel*-Kondensation stellten *Angeletti et al.*^[172,194] einen Festbettreaktor aus Aminopropyl-funktionalisiertem Silicagel gepackt in einer Glassäule her und führten die Reaktion im kontinuierlichen Durchfluss, ähnlich einer chromatographischen Auftrennung, durch. *Wiles et al.*^[203–205] und *Nikbin et al.*^[206] verwendeten miniaturisierte Festbettreaktoren bzw. Mikroreaktoren mit Piperazin-funktionalisiertem Silicagel. Die Reaktion im kontinuierlichen Durchfluss wurde hier mithilfe der Methode des elektroosmotischen Flusses durchgeführt. Ein weiterer Mikroreaktor mit porösem, Aminopropyl-funktionalisiertem Silica wurde von *Jackson et al.*^[207] entwickelt. Monolithisches, Aminopropyl-funktionalisiertes Silica wurde ebenfalls erfolgreich im kontinuierlichen Durchfluss von *El Kadib et al.*^[208], *Haas et al.*^[209] und *Kohns et al.*^[210] eingesetzt. *Pandarus et al.*^[211] sowie *Ishitani et al.*^[212] griffen bei ihren Festbettreaktoren auf kommerziell erhältliche, organisch modifizierte Silica (*SiliaBond* Piperidine und *Chromatorex NH*) zurück.

3.1.4 TEMPO-katalysierte Oxidationsreaktion

TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) ist das bekannteste *N,N*-disubstituierte NO-Radikal und gehört zur Verbindungsklasse der Nitroxide. Zum ersten Mal wurden Nitroxide in der Literatur beschrieben, als 1845 *Edmond Frémy* das anorganische Nitroxid Kaliumnitrosodisulfat, auch bekannt als *Freymy-Salz*, entdeckte.^[213] Einen weiteren Meilenstein stellte 1956 die Synthese von 4-Oxo-TEMPO durch *Lebedev* und *Kazarnovsky* dar,^[214] welche die Herstellung der

persistenten Radikalverbindung TEMPO sowie deren Derivate ermöglichte und damit die rasche Entwicklung im Bereich der Nitroxide ins Rollen brachte.

Die Stabilität von TEMPO lässt sich zum einen durch thermodynamische Stabilisierung mittels Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom erklären (siehe Abbildung 3-5) und zum anderen durch kinetische Stabilisierung mithilfe der α -ständigen tertiären Alkyl-Gruppen begründen, die eine Disproportionierung verhindert.^[215]

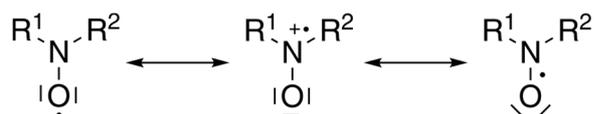


Abbildung 3-5: Resonanzstrukturen der NO-Gruppe von Nitroxiden.

Die Einsatzmöglichkeiten von Nitroxiden wie TEMPO sind vielfältig und reichen von der organischen Synthese über die Polymer- und Biochemie bis hin zu Energiespeichern.^[216] Beispielsweise können Nitroxide für die kontrollierte radikalische Polymerisation zur Herstellung von Polymeren mit geringen Polydispersitäten und gezielt einstellbarem Molekulargewicht verwendet werden, der sogenannten Nitroxid-vermittelten Polymerisation (*engl.: nitroxide-mediated polymerization*).^[217-219] Nitroxide sind aufgrund des ungepaarten Elektrons paramagnetisch und können mittels ESR-Spektroskopie einfach detektiert werden. Daher werden Nitroxide oft als Spinsonden^[220,221] oder Spinfallen^[222,223] in der chemischen oder biochemischen Forschung eingesetzt.

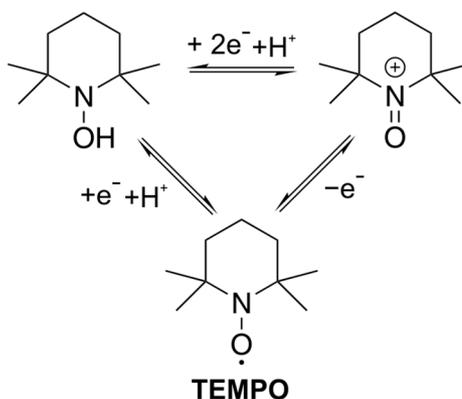


Abbildung 3-6: TEMPO, das korrespondierende Oxoammoniumion und Hydroxylamin.

TEMPO ist ein wichtiger Katalysator für die Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden und Carbonsäuren und von sekundären Alkoholen zu Ketonen.^[224-227] Bei der Oxidationsreaktion ist TEMPO nicht selbst die aktive Spezies, sondern das korrespondierende Oxoammoniumion (Abbildung 3-6). Der Mechanismus der Alkoholoxidation verläuft im sauren Milieu über einen Hydridtransfer^[228,229] und im basischen pH-Bereich über die Bildung eines

Addukts (Abbildung 3-7) zwischen Alkohol und Oxoammoniumion.^[229,230] Der Reaktionsmechanismus führt zu einer pH-abhängigen Chemoselektivität der Oxidation. Während bei höheren pH-Werten primäre Alkohole selektiv oxidiert werden, werden bei niedrigen pH-Werten sekundäre Alkohole bevorzugt.

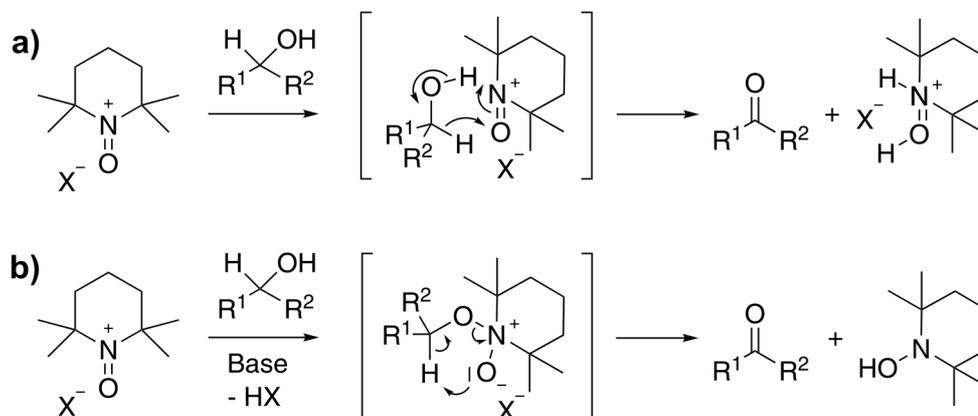


Abbildung 3-7: Alkoholoxidation mit Oxoammoniumsalzen unter a) sauren und b) basischen Bedingungen. Übernommen von Tebben et al.^[226]

In der Regel wird TEMPO nicht als stöchiometrisches Oxidationsmittel für die Oxidation von Alkoholen eingesetzt, sondern in katalytischen Mengen. Das bei der Reduktion entstehende Hydroxylamin kann mithilfe eines Cooxidationsmittels zum Oxoammoniumsalz zurückoxidiert werden. Die TEMPO-vermittelte Alkoholoxidation wird häufig in einem Zweiphasensystem aus Wasser/Dichlormethan mit Natriumhypochlorit als Cooxidationsmittel durchgeführt (*Anelli*-Bedingungen).^[231] Weitere Cooxidationsmittel sind beispielsweise *N*-Chlorsuccinimid^[232], Iod^[233], Chlor oder Brom^[234], *meta*-Chlorperbenzoesäure^[235,236], Pyridin/HBr₃^[237], Wasserstoffperoxid^[238], Trichlorisocyanursäure^[239]. Ebenfalls können Iodverbindungen wie Iodpentoxid^[240], Natriumperiodat^[241,242], Periodsäure^[243] oder das sehr häufig verwendete Bisacetoxyiodbenzol^[244–247] als Cooxidans eingesetzt werden. Die Regeneration von Oxoammoniumsalzen kann auch elektrochemisch erfolgen.^[248,249] Eine weitere Möglichkeit stellt die aerobe Oxidation von Alkoholen mit TEMPO als Katalysator mit^[250–252] oder ohne^[253,254] die Verwendung eines Übergangsmetalls als Cokatalysator dar.

Obwohl TEMPO meist nur in katalytischen Mengen eingesetzt wird, ist die Immobilisierung von TEMPO und seiner Derivate aufgrund der leichten Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit ein häufig untersuchtes Gebiet.^[226,227,255,256] Verschiedene Trägermaterialien wurden bereits zur Herstellung von TEMPO-basierten Katalysatoren verwendet. Die Immobilisierung von TEMPO auf Silica-Materialien wie Silicagel^[257–261], MCM-41^[262–264] oder SBA-15^[254,265,266] wurde sehr intensiv untersucht. Weiterhin wurden auch organische, polymere Trägermaterialien, darunter Polystyrol-Harz^[234,267–269], Polyamin^[270,271], JandaJel^[272] und Polyethylenglycol^[273–277], eingesetzt.

Einige TEMPO-basierte Katalysatoren sind ebenfalls kommerziell zu erwerben wie FibreCat TEMPO^[278] oder das SiliaCat[®] TEMPO^[260,278].

Während die TEMPO-katalysierte Alkoholoxidation unter diskontinuierlichen Bedingungen im Kolben sehr umfangreich untersucht wurde, gibt es nur wenige Arbeiten zur heterogenen Oxidation von Alkoholen im kontinuierlichen Durchfluss. *Bogdan et al.*^[279] führten die Alkoholoxidation in einem Zweiphasen-System mit NaOCl/KBr als Cooxidans (*Anelli*-Bedingungen) im kontinuierlichen Durchfluss durch. Die wässrige und die organische Phase wurden erst im Durchfluss durch ein T-Stück vermischt. Als heterogener Katalysator wurde ein TEMPO-funktionalisiertes Polymerharz (Amberzyme[®] Oxirane) verwendet. Ebenfalls unter *Anelli*-Bedingungen wurde die Oxidation von Benzylalkohol im kontinuierlichen Durchfluss von *Pandarus et al.*^[280] mit SiliaCat[®] TEMPO als heterogenem Katalysator durchgeführt. *Aellig et al.*^[281] verwendeten TEMPO-funktionalisiertes Silica für die übergangsmetallfreie aerobe Alkoholoxidation. Durch ein T-Stück wurde Sauerstoff in die flüssige Phase aus Alkohol, HNO₃ und Lösungsmittel eingeleitet, sodass ein Dreiphasensystem entstand. *Okuno et al.*^[282] setzten im kontinuierlichen Durchfluss ein TEMPO-funktionalisiertes Polymer (Smopex[®]-101) ein und untersuchten verschiedene Cooxidationsmittel wie *meta*-Chlorperbenzoesäure, NaOCl/KBr und *N*-Chlor-succinimid.

3.2 Vorgehensweise und Zielsetzung

Das Ziel des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von den kommerziell erhältlichen SiO₂-Materialien LiChrospher[®] Si 60 und LiChrospher[®] Si 100, Durchflussreaktoren mit mehreren katalytischen Motiven zu etablieren und die katalytische Aktivität anschließend unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen (Abbildung 3-8).

Die zur Immobilisierung der homogenen Katalysatoren verwendeten LiChrospher[®] Si-Materialien stammen aus dem Bereich der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und sind damit maßgeschneidert für Durchflussanwendungen, die einen hohen Massentransport und eine große Wechselwirkung mit der Materialoberfläche benötigen. Es sollte gezeigt werden, dass LiChrospher[®] Si-Materialien als Trägermaterialien, welche chemisch einfach zu modifizieren sind, hervorragend für die heterogene Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss geeignet sind.

Als Erstes wurden die SiO₂-Trägermaterialien mit einer basischen Aminopropyl-Gruppe funktionalisiert, welche für eine Vielzahl von katalytischen Reaktionen verwendet werden kann. Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Aminopropyl-funktionalisierten SiO₂-Partikel wurde die basenkatalysierte *Knoevenagel*-Kondensation ausgewählt, die sich bereits als Modellreaktion für basische Feststoff-Katalysatoren etabliert hat. Da Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 60- und LiChrospher[®] Si 100-Materialien noch nie zuvor als heterogene Katalysatoren in der *Knoevenagel*-Kondensation eingesetzt wurden, sollte die katalytische Aktivität dieser Materialien mit den Aktivitäten bereits etablierter Systeme verglichen werden. Als Reaktanten wurden Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat eingesetzt, da diese in den meisten bisherigen Arbeiten verwendet wurden, wodurch ein direkter Vergleich ermöglicht wird.

Mithilfe der Aminopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien wurden wichtige Material- und Reaktionsparameter untersucht wie die Beladung, die Verteilung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, die Porengröße des Trägermaterials, das Verhältnis Katalysator zu Reaktanten, die Konzentration der Reaktanten im Lösungsmittel, der Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels. Da besonders die Polarität des funktionalisierten SiO₂-Materials, die durch die Anzahl der Silanol-Gruppen auf der Oberfläche und damit sowohl durch das Trägermaterial als auch durch die Beladung bestimmt wird, einen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat, ist die Wahl des Trägermaterials für die katalytische Aktivität maßgeblich.^[174,196,283]

Die katalytische Aktivität der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si-Materialien wurde unter diskontinuierlichen Bedingungen im Kolben (Batch-Reaktor) mit der im kontinuierlichen Durchfluss sowie mit derjenigen des korrespondierenden homogenen Katalysators

verglichen. Ein solcher Vergleich ist in der Literatur sehr selten zu finden, obwohl er für das Verständnis des heterogenen Systems von großer Wichtigkeit ist.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit stellte die Materialcharakterisierung in Bezug auf die Poreneigenschaften (Porengröße, Porenvolumen, spezifische Oberfläche) sowie auf die chemische Oberflächenfunktionalisierung dar. Kenntnisse der Materialeigenschaften ermöglichen Rückschlüsse von der Struktur des Trägermaterials auf die katalytische Aktivität und tragen somit zum Verständnis für katalytische Prozesse innerhalb der Poren bei.

Als zweites katalytisches Motiv wurde eine TEMPO-Funktionalität, ausgehend von Azidopropylfunktionalisiertem LiChrospher[®] Si 100, eingeführt. Die katalytische Aktivität des heterogenen Katalysators wurde in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsbedingungen wie dem Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten, der Temperatur oder der Beladung mit TEMPO-Gruppen beispielhaft für die selektive Oxidation von Benzylalkohol untersucht. Dies erfolgte zunächst im Batch-Reaktor, anschließend wurden die besten Reaktionsbedingungen auf die Oxidation im kontinuierlichen Durchfluss übertragen. Als Cooxidationsmittel wurde Bisacetoxiodbenzol (BAIB) gewählt, das ebenfalls zum ersten Mal als Cooxidans in Kombination mit einem heterogenen TEMPO-Katalysator im kontinuierlichen Durchfluss eingesetzt wurde. Da BAIB im selben Lösungsmittel löslich ist wie das Edukt, konnte hier eine vereinfachte Reaktionsdurchführung mit nur einer Pumpe realisiert werden.

Abschließend wurde die Machbarkeit einer zweistufigen Synthese durch Aneinanderreihung der zwei etablierten Festbettreaktoren am Beispiel der Synthese von (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat, ausgehend von Benzylalkohol, erfolgreich demonstriert. Es konnte so gezeigt werden, dass individuell untersuchte Katalysereaktionen im Durchfluss direkt miteinander in mehrstufigen Reaktionen kombiniert werden können.

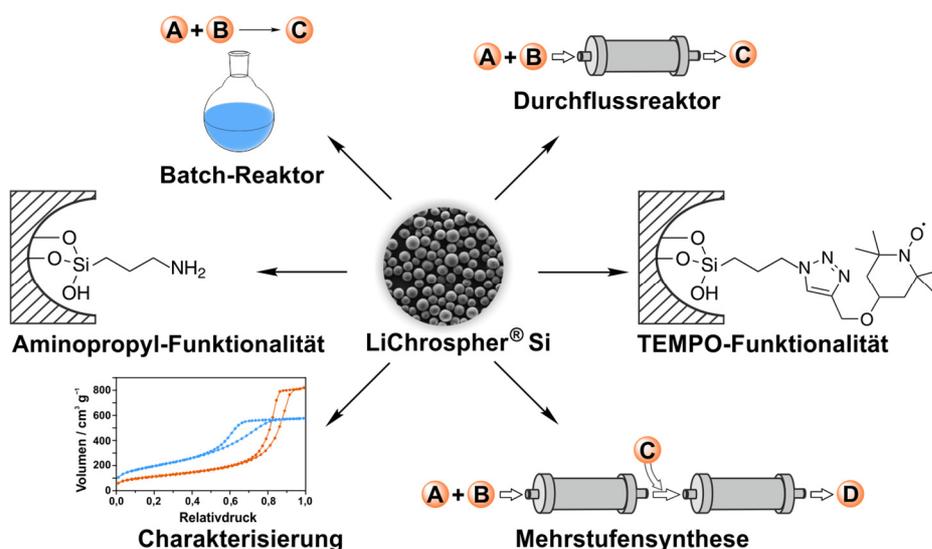


Abbildung 3-8: Schematische Übersicht Vorgehensweise und Zielsetzung.

3.3 Aminopropyl-funktionalisiertes LiChrospher® Si

3.3.1 Trägermaterialien

Bei den in dieser Arbeit verwendeten LiChrospher® Si 60- und LiChrospher® Si 100-Partikeln der Firma Merck handelt es sich um chemisch nicht modifizierte SiO₂-Materialien aus dem HPLC-Bereich, die üblicherweise als stationäre Phase in der Normalphasenchromatographie eingesetzt werden. Wie in Abbildung 3-9 zu erkennen ist, sind die SiO₂-Partikel sphärisch geformt und besitzen einen mittleren Partikeldurchmesser von 5 µm (Herstellerangabe). Der Querschnitt eines LiChrospher® Si 100-Partikels (Abbildung 3-9c) zeigt, dass es sich bei den Materialien um vollporöse Partikel handelte.

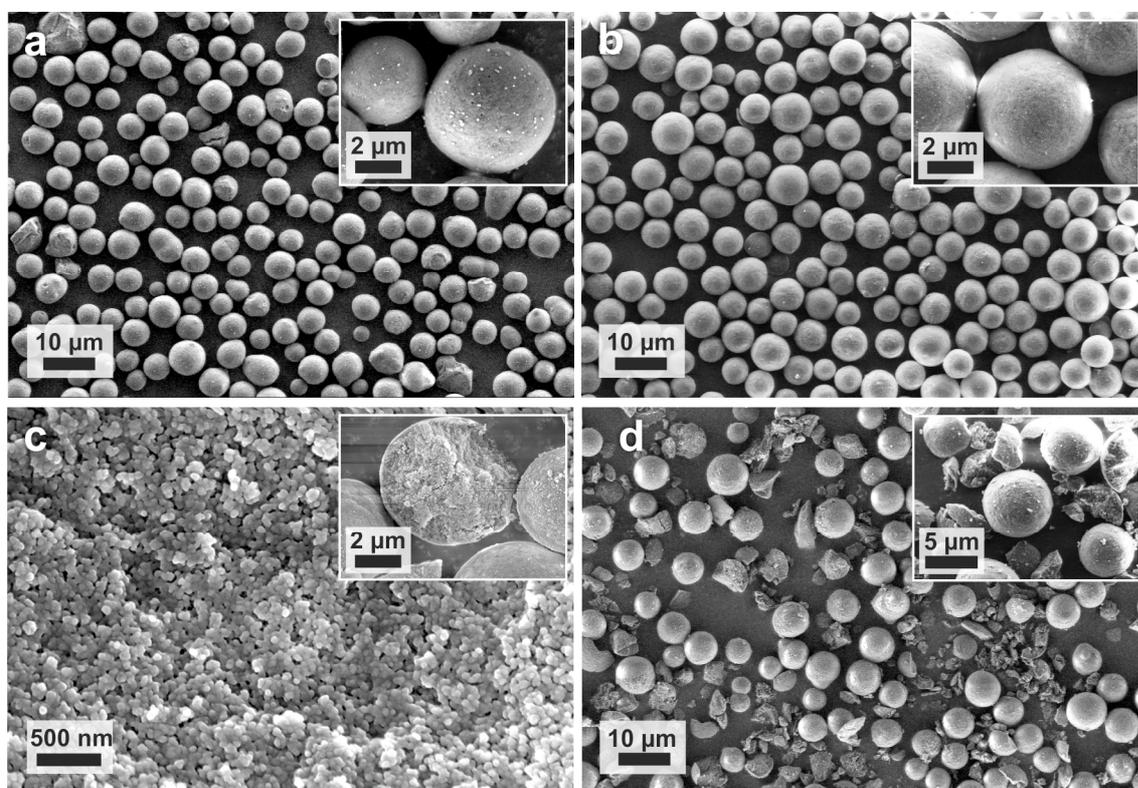


Abbildung 3-9: REM-Aufnahmen von a) LiChrospher® Si 100; b) LiChrospher® Si 60; c) Querschnitt eines LiChrospher® Si 100-Partikels, d) zerstörten Partikeln des Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100.

Bei der Funktionalisierung der LiChrospher® Si-Materialien ist darauf zu achten, dass die sphärische Struktur der Partikel durch den bei der Synthese verwendeten mechanischen Rührer (z. B. Magnetrührer) nicht verändert wird. Wie in Abbildung 3-9d gezeigt, können zu hohe Rührgeschwindigkeiten zur Zerstörung der Partikelmorphologie führen. Der Rückdruck von gepackten Säulen mit gebrochenem, unregelmäßigem Material ist sehr viel höher als der von sphärischen

Materialien, was für die Anwendung im Durchfluss nachteilig ist. Daher wurde in dieser Arbeit die Durchmischung der Reaktionsansätze bei niedrigen Geschwindigkeiten durchgeführt.

Der Unterschied zwischen den LiChrospher[®] Si 60- und den LiChrospher[®] Si 100-Partikeln besteht in der Porengröße und damit im Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche. In Abbildung 3-10 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie die Porengrößenverteilungen (mittels BJH-Methode) der beiden SiO₂-Materialien gezeigt. Die experimentell bestimmten Werte der spezifischen Oberfläche (mittels BET-Methode), des Porenvolumens und des Modalwerts der Porengröße sind in Tabelle 3-1 den Herstellerangaben gegenübergestellt.

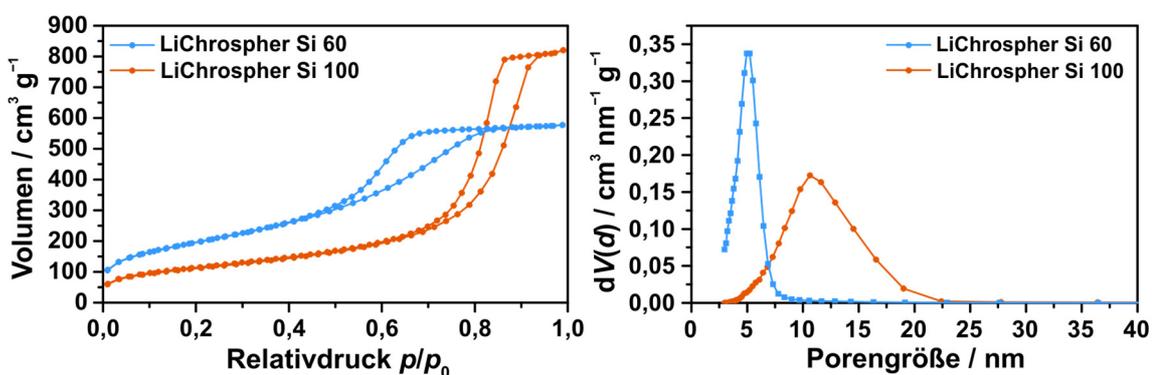


Abbildung 3-10: N₂-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der LiChrospher[®] Si 60- und LiChrospher[®] Si 100-Partikel.

Tabelle 3-1: Porenvolumen, Porengröße und spezifische Oberflächen der LiChrospher[®] Si 60- und LiChrospher[®] Si 100-Partikel.

| Material | experimentelle Werte | | | Herstellerangaben | | |
|---------------------------------|--|--------------------------------|---|---------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| | $V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | d / nm | $S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
| LiChrospher [®] Si 60 | 0,84 | 5 | 700 | 0,85 | 6 | 700 |
| LiChrospher [®] Si 100 | 1,29 | 11 | 390 | 1,25 | 10 | 400 |

*Modalwert des Porendurchmessers

Die N₂-Physisorptionsisothermen ließen sich dem Typ IV(a) zuordnen und wiesen eine Typ H1-Hysterese auf. Aufgrund des Verlaufs der N₂-Physisorptionsisothermen konnte angenommen werden, dass Netzwerkeffekte wie *pore blocking* bei den LiChrospher[®] Si -Materialien keine Rolle spielen.

Vor allem das LiChrospher[®] Si 60-Material zeigte eine enge Porengrößenverteilung. Da für Poren außerhalb des Mesoporenbereichs die BJH-Methode nicht angewendet werden kann, wurde die Porengrößenverteilung des LiChrospher[®] Si 60-Materials nur bis zu einer Porengröße

von 3 nm dargestellt. Experimentell wurde für die LiChrospher® Si 60-Partikel ein Modalwert der Porengröße von 5 nm und für die LiChrospher® Si 100-Partikel ein Wert von 11 nm bestimmt. Dementsprechend wiesen die LiChrospher® Si 60-Materialien ein geringeres Porenvolumen, aber eine größere spezifische Oberfläche als die LiChrospher® Si 100-Materialien auf. Die Abweichung der experimentellen Werte von den Herstellerangaben des Porenvolumens, der Porengröße und der spezifischen Oberfläche ist sehr gering. In der weiteren Arbeit wurden daher die durch N₂-Physisorption ermittelten Werte für Ansatzberechnungen und die Berechnung der Oberflächenbeladung verwendet.

3.3.2 Oberflächenfunktionalisierung und Charakterisierung

Die Oberflächenfunktionalisierung der LiChrospher® Si 60- und der LiChrospher® Si 100-Materialien erfolgte unter wasserfreien Bedingungen, um eine Mehrschichtenbildung zu vermeiden (Kapitel 3.1.2). Daher wurden die SiO₂-Materialien vor der Funktionalisierung bei 100 °C unter vermindertem Druck über Nacht ausgeheizt, um an der Oberfläche adsorbiertes Wasser zu entfernen.

Zur Einführung einer Aminopropyl-Funktionalität wurden die LiChrospher® Si -Materialien unter Inertgas-Atmosphäre in einer Lösung aus (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) in trockenem Toluol oder Ethanol suspendiert. Die Suspension wurde 18 h bei einer Temperatur knapp unterhalb der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels, d. h. in Toluol bei 80 °C und in Ethanol bei 70 °C, erhitzt. Im Anschluss wurden die funktionalisierten SiO₂-Materialien mit einer Lösung aus Wasser/Methanol gewaschen, um die verbliebenen Methoxy-Gruppen vollständig zu hydrolysieren.

Durch Variation der eingesetzten Menge an APTMS konnten Aminopropyl-funktionalisierte SiO₂-Materialien mit unterschiedlichen Beladungen hergestellt werden. Der Ansatzberechnung wurde zugrunde gelegt, dass die Oberflächenbedeckung mit Silanol-Gruppen $\alpha_{\text{OH}} = 8 \mu\text{mol m}^{-2}$ (4,6 OH-Gruppen nm⁻²) beträgt.^[137-139] Da monofunktionelle Organosilane aus sterischen Gründen im bestem Fall mit etwa der Hälfte der vorhandenen Silanol-Gruppen (4 $\mu\text{mol m}^{-2}$) reagieren können,^[284] wurde dies auch für das trifunktionelle APTMS angenommen und maximal 0,5 Äq. APTMS (bezogen auf Silanol-Gruppen) eingesetzt. Im Einzelnen wurden die LiChrospher® Si-Partikel mit 0,5 Äq., 0,2 Äq. und 0,1 Äq. APTMS funktionalisiert.

Die Funktionalisierung von SiO₂-Materialien mit APTMS wird häufig unter Rückfluss in Toluol durchgeführt,^[2] da in unpolaren Lösungsmitteln sehr hohe Beladungen erzielt werden können.^[285] In polar protischen Lösungsmitteln werden Materialien mit geringeren Beladungen erhalten. Jedoch liegen die Aminopropyl-Gruppen hier isoliert vor und besitzen damit einen größeren

Abstand zueinander als Materialien, die in unpolaren Lösungsmitteln funktionalisiert wurden.^[285] Dies kann zum einen mithilfe des Reaktionsmechanismus der Funktionalisierung erklärt werden. Die über eine nukleophile Substitutions-Reaktion (S_N2)^[286] ablaufende Anbindung von APTMS besitzt in polar protischen Lösungsmitteln eine höhere Aktivierungsenergie, wodurch die Reaktionsrate und letztendlich die Beladung abnimmt. Zum anderen kann die abnehmende Tendenz des Silylierungsreagenzes, mit den Silanol-Gruppen der Oberfläche zu reagieren, durch die starken Wechselwirkungen der Amino-Gruppe von APTMS mit dem polaren protischen Lösungsmittel durch Wasserstoffbrückenbindungen begründet werden.^[285] In unpolaren Lösungsmitteln bilden die APTMS-Moleküle stärker Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und mit der Oberfläche aus und ordnen sich sozusagen in „Clustern“ an, sodass die Aminopropyl-Gruppen auf der SiO_2 -Oberfläche dicht angeordnet vorliegen.^[287,288] Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Isolierung der funktionellen Gruppen eine Steigerung der katalytischen Aktivität des Aminopropyl-funktionalisierten SiO_2 z. B. bei der *Henry*-Reaktion^[285,289,290] oder auch der *Knoevenagel*-Kondensation^[202] zur Folge hatte.

In dieser Arbeit wurde standardmäßig trockenes Toluol als Lösungsmittel verwendet. Um den Einfluss der Verteilung der OH-Gruppen auf der SiO_2 -Oberfläche auf die katalytische Aktivität des heterogenen Katalysators zu untersuchen, wurden LiChrospher[®] Si 100-Partikel ebenfalls mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol funktionalisiert.

Die Bestimmung der Beladung und der Oberflächenbedeckung der LiChrospher[®] Si 60- und LiChrospher[®] Si 100-Materialien mit Aminopropyl-Gruppen erfolgte mithilfe der Elementaranalyse (CHN-Analyse). Alternativ dazu wurde die Beladung mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) über die Massenabnahme ermittelt.

Die Beladungen der LiChrospher[®] Si-Partikel (in $mmol\ g^{-1}$) wurden mit der folgenden Formel aus den Stickstoffanteilen p_N , welche aus der Elementaranalyse erhalten wurde, errechnet:

$$\text{Beladung (NH}_2\text{)} = \frac{10^3 p_N}{100 N n_N} \quad (3.1)$$

Hierbei ist n_N die Anzahl der Stickstoffatome der immobilisierten Verbindung und N die molare Masse von Stickstoff.

Für die Berechnung der Oberflächenbedeckung mit Aminopropyl-Gruppen α_{NH_2} (in $\mu mol\ m^{-2}$) wurde die Formel nach *Berendsen* und *de Galan*^[291] verwendet:

$$\alpha_{NH_2} = \frac{10^6 p_N}{S_{BET} (100 N n_N - p_N (M - f))} \quad (3.2)$$

Die Menge der Aminopropyl-Gruppen ist hier auf die Oberfläche S_{BET} des SiO_2 -Trägermaterials vor der Funktionalisierung bezogen. Der Term $p_N (M - f)$ in der Gleichung von *Berendsen* und

de Galan berücksichtigt die Massenzunahme des SiO_2 -Materials durch die Funktionalisierung, wobei M das Molekulargewicht des immobilisierten Moleküls ist und f den Massenverlust durch Abnahme der Wasserstoffatome bei der Oberflächenreaktion korrigiert.

Die molare Masse des immobilisierten Moleküls ist davon abhängig, wie viele Bindungen APTMS zur Oberfläche und zu anderen Silanen ausbildet. In Abbildung 3-11 sind die möglichen Oberflächenspezies gezeigt, die von APTMS nach der Immobilisierung ausgebildet werden können.

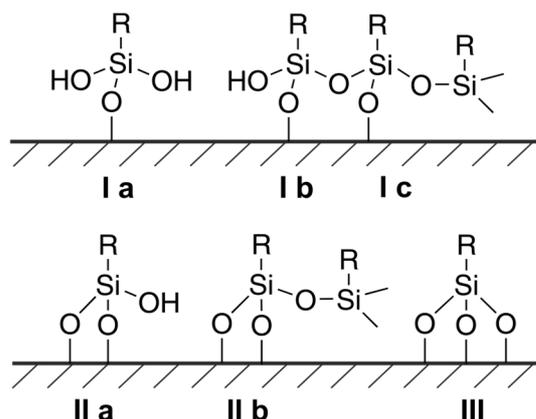


Abbildung 3-11: Mögliche Strukturen der immobilisierten Silane auf der SiO_2 -Oberfläche.

Der Bindungszustand des immobilisierten APTMS wird durch die Reaktionsbedingungen wie die vorhandene Menge an Wasser und die Temperaturbehandlung bestimmt. *Caravajal et al.*^[292] konnten feststellen, dass mit zunehmender Menge des an der SiO_2 -Oberfläche adsorbierten Wassers (durch die Ausheiztemperatur einstellbar) das Auftreten der Oberflächenspezies mit mehrfacher Bindung zur Oberfläche und zu anderen APTMS-Molekülen (Vernetzung) zunahm. Das Gleiche konnte bei steigender Temperatur, bei dem das Material nachbehandelt wurde, beobachtet werden. Bei einer Ausheiztemperatur von 110 °C und einer Nachbehandlung (bzw. Trocknung) des funktionalisierten Materials bei Raumtemperatur (24 h) bildete sich die Oberflächenspezies Ia (ca. 80%) bevorzugt aus, aber auch die Spezies Ib und IIa traten in geringerem Maße (ca. 20%) auf.

In dieser Arbeit wurden die funktionalisierten SiO_2 -Materialien ebenfalls bei 100 °C ausgeheizt und unter wasserfreien Bedingungen hergestellt. Allerdings wurden eine höhere Reaktionstemperatur und eine längere Reaktionsdauer gewählt. Auch wurden die restlichen Methoxy-Gruppen nach der Reaktion, anders als bei *Caravajal et al.*, vollständig hydrolysiert und das Material erst dann bei 40 °C (24 h) getrocknet. Daher ist anzunehmen, dass weitere Kondensationsreaktionen entweder mit Silanol-Gruppen auf der Oberfläche oder mit benachbarten immobilisierten Silanen stattfanden und dass somit die Oberflächenspezies Ib, Ic, IIa, und IIb im Vergleich zu *Caravajal et al.* verstärkter auftraten. Die Bildung von Spezies III ist, wie in Kapitel 3.1.2 bereits diskutiert,

aus sterischen Gründen als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Da die Verteilung der Oberflächenspezies der funktionalisierten SiO₂-Materialien hier nur abgeschätzt werden konnte, wurde zur Auswertung im weiteren Verlauf der Arbeit das Molekulargewicht der Spezies IIa verwendet, da dieses den Mittelwert des Molekulargewichts aller gezeigten Oberflächenspezies darstellt und die Bildung der Spezies IIa unter den gegebenen Bedingungen am wahrscheinlichsten erscheint. Die Elementaranalysen und die TGA-Auftragungen sind im Anhang 7.5 (Tabelle 7-3 bis Tabelle 7-5) und im Anhang 7.6 (Abbildung 7-17, Abbildung 7-18) aufgeführt. Die errechneten Beladungen und die Oberflächenbedeckungen sind in Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Die aus den Ergebnissen der Elementaranalyse errechneten Beladungen stimmten für alle Materialien mit denen aus der TGA erhaltenen Werten gut überein. Bei den LiChrospher[®] Si 60- und den LiChrospher[®] Si 100-Materialien, welche in Toluol funktionalisiert wurden, nahmen sowohl die Beladung mit Aminopropyl-Gruppen als auch die Oberflächenbedeckung mit zunehmender Menge des eingesetzten APTMS zu. Die LiChrospher[®] Si 60-Materialien besaßen, bedingt durch ihre größere Oberfläche, systematisch höhere Beladungen als die LiChrospher[®] Si 100-Materialien. Die Oberflächenbedeckungen der LiChrospher[®] Si 60- und der LiChrospher[®] Si 100-Materialien, welche mit 0,5 Äq. und 0,1 Äq. APTMS in Toluol hergestellt wurden, befanden sich in guter Übereinstimmung, wohingegen die Oberflächenbedeckung der Materialien mit 0,2 Äq. APTMS stärker voneinander abwichen. Wie erwartet wiesen die LiChrospher[®] Si 100-Partikel, welche mit 0,5 Äq. APTMS in Ethanol hergestellt wurden, eine geringere Beladung auf als die Materialien, die mit der gleichen Menge APTMS in Toluol funktionalisiert wurden.

Tabelle 3-2: Beladung und Oberflächenbedeckung der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 60.

| Versuch | Lösungsmittel | APTMS / Äq. | Beladung NH ₂ / mmol g ⁻¹ | | α_{NH_2} / $\mu\text{mol m}^{-2}$ |
|---------|---------------|----------------|---|-----|--|
| | | | CHN | TGA | |
| V5.1-1 | Toluol | 0,1 | 0,7 | 0,9 | 1,0 |
| V5.1-2 | Toluol | 0,2 | 1,0 | 1,1 | 1,6 |
| V5.1-3 | Toluol | 0,5 | 1,9 | 1,8 | 3,4 |

Tabelle 3-3: Beladung und Oberflächenbedeckung der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100.

| Versuch | Lösungsmittel | APTMS / Äq. | Beladung (NH ₂) / mmol g ⁻¹ | | α_{NH_2} / $\mu\text{mol m}^{-2}$ |
|---------|---------------|----------------|--|-----|--|
| | | | CHN | TGA | |
| V5.1-4 | Toluol | 0,1 | 0,5 | 0,6 | 1,3 |
| V5.1-5 | Toluol | 0,2 | 0,9 | 0,9 | 2,5 |
| V5.1-6 | Toluol | 0,5 | 1,1 | 1,2 | 3,3 |
| V5.1-7 | EtOH | 0,5 | 0,7 | 0,8 | 1,9 |

Die erfolgreiche kovalente Anbindung von APTMS konnte eindeutig mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Abbildung 3-12 sind exemplarisch die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations (DRIFT)-Spektren der LiChrospher® Si 100-Partikel gezeigt, welche in Toluol mit 0,5 Äq., 0,2 Äq., und 0,1 Äq. APTMS funktionalisiert wurden. Die Bezeichnung der Aminopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien in Abbildung 3-12 und auch im weiteren Verlauf der Arbeit setzt sich aus dem Ausgangsmaterial, der funktionellen Gruppe, dem zur Herstellung verwendeten Lösungsmittel und der Beladung (mittels Elementaranalyse bestimmt) zusammen.

Wie eindeutig im Vergleich zum SiO₂-Ausgangsmaterial zu erkennen ist, traten nach der Funktionalisierung charakteristische Banden für die kovalent gebundene Aminopropyl-Gruppe auf.^[293-295] Die Banden bei 3370 cm⁻¹ und 3307 cm⁻¹ konnten der asymmetrischen und symmetrischen (N–H)-Valenzschwingung zugeordnet werden. Ebenfalls charakteristisch für die NH₂-Gruppe ist die (N–H)-Deformationsschwingung bei 1560 cm⁻¹. Die (C–H)-Valenzschwingungen der Propyl-Gruppe konnten bei 2936 cm⁻¹ und 2869 cm⁻¹ beobachtet werden. Wie in Abbildung 3-12 zu sehen ist, nahm mit der Menge des eingesetzten Silylierungsreagenzes bzw. der Beladung mit Aminopropyl-Gruppen die Intensität der charakteristischen Banden der Aminopropyl-Funktionalität erwartungsgemäß zu. Die Intensität der (O–H)-Valenzschwingung der Silanol-Gruppen des SiO₂-Trägermaterials bei 3740 cm⁻¹ nahm mit zunehmender Beladung ab und war bei dem Material mit der höchsten Beladung nahezu verschwunden. Dies ist ein Hinweis auf die kovalente Anbindung des APTMS an die SiO₂-Oberfläche. Weiterhin zeigte die Abwesenheit der (C–H)-Valenzschwingungen der Methoxy-Gruppe bei 2978 cm⁻¹, dass das Material vollständig hydrolysiert vorlag.

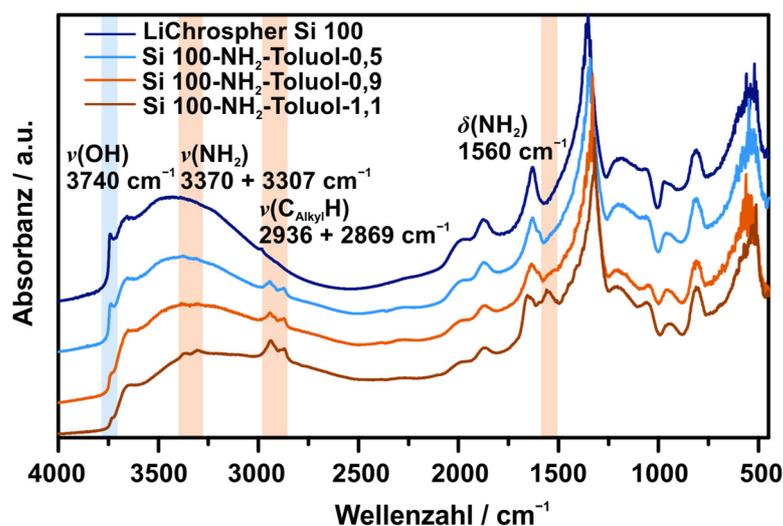


Abbildung 3-12: DRIFT-Spektren der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100.

Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf das Porenvolumen, die Porengröße und die spezifische Oberfläche der funktionalisierten LiChrospher[®] Si 60- und LiChrospher[®] Si 100-Materialien wurde mittels N₂-Physisorption untersucht. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wurde die BJH-Methode verwendet. Zwar stehen für die Auswertung der Physisorptionsmessung DFT-Kernels für SiO₂ mit zylindrischen Poren zur Verfügung, jedoch wurde für die funktionalisierten LiChrospher[®] Si-Materialien eine starke Abweichung zwischen Anpassung und Messung beobachtet (Anhang 7.4: Abbildung 7-15). Durch die Funktionalisierung mit APTMS verändert sich die Polarität der SiO₂-Oberfläche und damit auch die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Stickstoffmolekülen. Der DFT-Kernel kann das Aminopropyl-funktionalisierte Material nicht korrekt abbilden. Da der Verlauf der N₂-Physisorptionsisothermen nicht auf Netzwerkeffekte hindeutete, konnte die BJH-Methode für die Desorption verwendet werden.

Die N₂-Physisorptionsmessungen wurden ebenfalls um die Massenzunahme durch Funktionalisierung korrigiert. Dazu wurden alle Porenvolumina auf 1 g des SiO₂-Trägermaterials bezogen. Das normierte Volumen V_n wurde wie folgt berechnet:

$$V_n = \frac{V}{1 - \frac{p_N (M - f)}{100 N n_N}} \quad (3.3)$$

Die Korrektur der spezifischen Oberfläche S_n erfolgte mit der gleichen Formel.

Wie schon zuvor bei der Berechnung der Oberflächenbedeckung wurde auch hier das Molekulargewicht einer APTMS-Spezies verwendet, welche zwei Bindungen zur SiO₂-Oberfläche ausbildet. Um abzuschätzen, wie groß der Fehler ist, der durch die Annahme eines mittleren Molekulargewichts von immobilisierten APTMS entsteht, wurde das totale Differential des normierten Volumens V_n gebildet (Formel 3.4 und 3.5).

$$\Delta V_n = \left| \frac{\partial V_n}{\partial p_N} \right| \Delta p_N + \left| \frac{\partial V_n}{\partial V} \right| \Delta V + \left| \frac{\partial V_n}{\partial M} \right| \Delta(M - f) \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_n = & \left| \frac{V}{\left(1 - \frac{p_N (M - f)}{100 N n_N}\right)^2} \frac{(M - f)}{100 N n_N} \right| \Delta p_N + \left| \frac{1}{1 - \frac{p_N (M - f)}{100 N n_N}} \right| \Delta V \\ & + \left| \frac{V}{\left(1 - \frac{p_N (M - f)}{100 N n_N}\right)^2} \frac{p_N}{100 N n_N} \right| \Delta(M - f) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Als Fehler des Molekulargewichts wurde die Abweichung vom Mittelwert $\Delta(M - f) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ angenommen und für die Messungen (Elementaranalyse und N₂-Physisorption) wurden die

empirischen Werte $\Delta p_N = 0,05\%$, $\Delta S = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $\Delta V = 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ verwendet. Der Gesamtfehler des normierten Porenvolumens ΔV_n bzw. der normierten, spezifischen Oberfläche ΔS_n sowie die verschiedenen Beiträge zum Gesamtfehler sind exemplarisch in Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5 angegeben für die funktionalisierten LiChrospher® Si 60- und die LiChrospher® Si 100-Materialien mit der kleinsten und der größten Beladung.

Mit steigender Beladung und steigendem Porenvolumen bzw. steigender spezifischer Oberfläche wird der Fehlerbeitrag zum Gesamtfehler durch die Normierung größer. Insgesamt übersteigt der Fehlerbeitrag der N_2 -Physisorptionsmessung den Fehler, der durch die Annahme eines Mittelwertes für das Molekulargewicht der immobilisierten Verbindung verursacht wird. Die einzige Ausnahme stellt das LiChrospher® Si 60-Material mit einer Beladung von $1,9 \text{ mmol g}^{-1}$ dar. Da das Material eine sehr große Oberfläche in Kombination mit einer hohen Beladung besitzt, ist der Fehlerbeitrag des Molekulargewichts zum Gesamtfehler größer als der Fehlerbeitrag der Oberflächenbestimmung. Allgemein lässt sich schlussfolgern, dass auch ohne die genaue Kenntnis über das Molekulargewicht der kovalent gebundenen Katalysatormoleküle eine sinnvolle Normierung durchgeführt werden kann.

Tabelle 3-4: Fehler des normierten Porenvolumens.

| Versuch | Material | $\left \frac{\partial V_n}{\partial p_N} \right \Delta p_N /$ % | $\left \frac{\partial V_n}{\partial V} \right \Delta V /$ % | $\left \frac{\partial V_n}{\partial M} \right \Delta(M - f) /$ % | $\Delta V_n /$ % |
|---------|------------------------------------|--|--|---|---------------------|
| V5.1-1 | Si 60-NH ₂ -Toluol-0,7 | 0,4 | 4,2 | 0,9 | 5,5 |
| V5.1-3 | Si 60-NH ₂ -Toluol-1,9 | 0,4 | 4,7 | 2,3 | 7,5 |
| V5.1-4 | Si 100-NH ₂ -Toluol-0,5 | 0,4 | 6,8 | 1,3 | 8,4 |
| V5.1-6 | Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 0,5 | 9,4 | 4,3 | 14,3 |

Tabelle 3-5: Fehler der normierten Oberfläche.

| Versuch | Material | $\left \frac{\partial S_n}{\partial p_N} \right \Delta p_N /$ % | $\left \frac{\partial S_n}{\partial V} \right \Delta S /$ % | $\left \frac{\partial S_n}{\partial M} \right \Delta(M - f) /$ % | $\Delta S_n /$ % |
|---------|------------------------------------|--|--|---|---------------------|
| V5.1-1 | Si 60-NH ₂ -Toluol-0,7 | 0,4 | 2,7 | 0,9 | 4,0 |
| V5.1-3 | Si 60-NH ₂ -Toluol-1,9 | 0,4 | 2,9 | 2,3 | 5,6 |
| V5.1-4 | Si 100-NH ₂ -Toluol-0,5 | 0,4 | 1,7 | 1,2 | 3,4 |
| V5.1-6 | Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 0,5 | 2,5 | 4,9 | 7,9 |

Wie anhand der normierten N_2 -Physisorptionsisothermen und der kumulativen Porengrößenverteilung zu erkennen ist, nahm mit zunehmender Beladung das Porenvolumen ab (Abbildung 3-13, Tabelle 3-6, Tabelle 3-7). Während die Volumenabnahme bei den LiChrospher® Si 100-

Materialien nur sehr gering war, war diese bei den LiChrospher[®] Si 60 deutlich stärker ausgeprägt. Die Porengrößenverteilung der LiChrospher[®] Si 100-Materialien zeigte, dass die größten Poren (~12–22 nm) am meisten zur Volumenabnahme beitragen. Die Verteilung im Porengrößenbereich von 12–22 nm wurde mit zunehmender Beladung zu kleineren Porengrößen hin verschoben, wohingegen die Verteilung im Bereich < 10 nm unverändert blieb. Auch der Modalwert blieb konstant bei 11 nm. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Aminopropyl-Funktionalisierung der LiChrospher[®] Si 100-Materialien inhomogen erfolgte und dass die größten Poren diffusionsbedingt bevorzugt funktionalisiert wurden. Im Gegensatz zu den LiChrospher[®] Si 100-Materialien verschob sich die komplette Porengrößenverteilung und der Modalwert der LiChrospher[®] Si 60-Materialien mit zunehmender Beladung hin zu kleineren Porengrößen. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass, bedingt durch die enge Porengrößenverteilung der LiChrospher[®] Si 60-Materialien, eine homogenere Funktionalisierung des SiO₂-Materials stattfand.

Für den Vergleich der funktionalisierten Materialien ist die Normierung auf dieselbe Menge des Trägermaterials von enormer Wichtigkeit, da ansonsten das Porenvolumen sowie die Oberfläche geringer erscheinen und folglich der Effekt der Funktionalisierung auf die Poreneigenschaften überschätzt wird (Beispiel siehe Anhang 7.4: Abbildung 7-16).

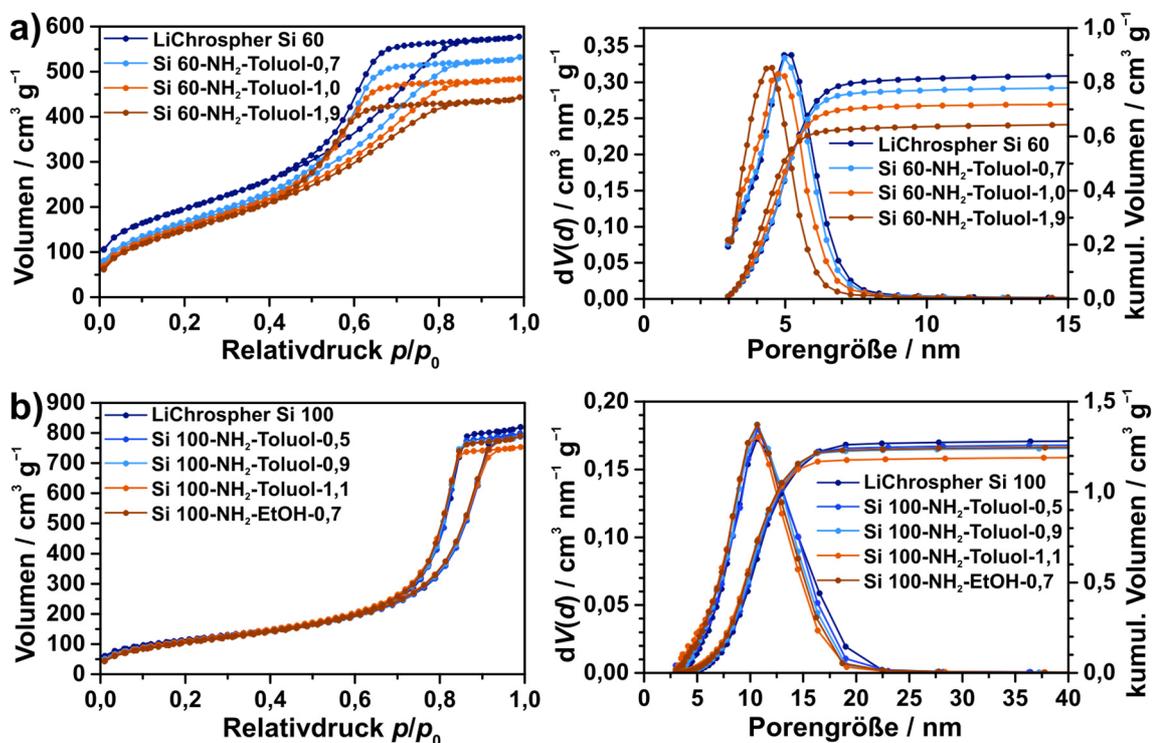


Abbildung 3-13: N₂-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der Aminopropyl-funktionalisierten a) LiChrospher[®] Si 60 und b) LiChrospher[®] Si 100 normiert auf 1 g SiO₂-Trägermaterial.

Tabelle 3-6: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen von Aminopropyl-funktionalisiertem LiChrospher® Si 60 normiert auf 1 g SiO₂-Trägermaterial.

| Versuch | Material | $V_{\text{BJH},n} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET},n} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|---------|-----------------------------------|--|--------------------------------|---|
| – | LiChrospher® Si 60 | 0,84 | 5,0 | 700 |
| V5.1-1 | Si 60-NH ₂ -Toluol-0,7 | 0,79 | 5,0 | 620 |
| V5.1-2 | Si 60-NH ₂ -Toluol-1,0 | 0,73 | 4,7 | 600 |
| V5.1-3 | Si 60-NH ₂ -Toluol-1,9 | 0,65 | 4,5 | 580 |

*Modalwert des Porendurchmessers

Tabelle 3-7: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen von Aminopropyl-funktionalisiertem LiChrospher® Si 100 normiert auf 1 g SiO₂-Trägermaterial.

| Versuch | Material | $V_{\text{BJH},n} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET},n} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|---------|------------------------------------|--|--------------------------------|---|
| – | LiChrospher® Si 100 | 1,29 | 11 | 390 |
| V5.1-4 | Si 100-NH ₂ -Toluol-0,5 | 1,26 | 11 | 390 |
| V5.1-5 | Si 100-NH ₂ -Toluol-0,9 | 1,25 | 11 | 390 |
| V5.1-6 | Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 1,19 | 11 | 390 |
| V5.1-7 | Si 100-NH ₂ -EtOH-0,7 | 1,25 | 11 | 390 |

*Modalwert des Porendurchmessers

3.3.3 Basenkatalysierte *Knoevenagel*-Kondensation

3.3.3.1 Katalyse im Batch-Reaktor

Zuerst wurde die heterogene *Knoevenagel*-Kondensation unter diskontinuierlichen Bedingungen im Kolben untersucht (Batch-Reaktor). Als Reaktanten wurden Benzaldehyd **2** und Ethylcyanoacetat **4** verwendet und als heterogene Katalysatoren die Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 60- und LiChrospher® Si 100-Materialien **1** eingesetzt (Abbildung 3-14). Die *Knoevenagel*-Kondensation verläuft im Fall von Aminopropyl-funktionalisiertem SiO₂ über die Bildung eines Imins **3** ab,^[173,175,296] wobei unabhängig von der Beschaffenheit des SiO₂-Materials und der Anwendung im Batch- oder Durchflussreaktor selektiv (> 95%) (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat als Produkt gebildet wird.^[173,207,208]

Die katalytische Aktivität der funktionalisierten SiO₂-Materialien wurde in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter wie der Temperatur, dem Lösungsmittel, der Konzentration der Reaktanten und dem Verhältnis von Reaktanten zu Katalysator untersucht. Darüber hinaus

wurden die verschiedenen, hergestellten Materialien unter gleichen Reaktionsbedingungen miteinander verglichen. Der Umsatz der *Knoevenagel*-Kondensation wurde gegen die Reaktionszeit (t_{rct}) aufgetragen.

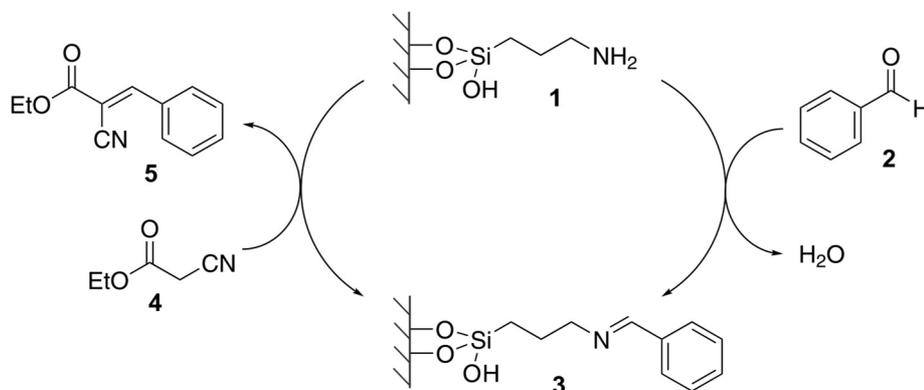


Abbildung 3-14: Katalysezyklus der *Knoevenagel*-Kondensation von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat katalysiert durch Aminopropyl-funktionalisiertes SiO₂.

Der Umsatz des Reaktionsprodukts der *Knoevenagel*-Kondensation wurde mittels Gaschromatographie (GC) bestimmt, indem nach vorgegebenen Zeiten der Reaktionslösung ein Aliquot entnommen wurde. Hierfür wurde zuvor eine Kalibriergerade für den gegebenen Konzentrationsbereich erstellt (Anhang 7.7: Abbildung 7-21). Der Volumenfehler, der durch die Aliquotentnahme verursacht wurde (ca. 10% nach vier Aliquotentnahmen), wurde vernachlässigt.

Als erstes wurde getestet, ob die Reaktanten Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat auch ohne Katalysator bzw. nur mit SiO₂ in der *Knoevenagel*-Kondensation zu (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat umgesetzt werden können. In beiden Fällen konnte kein Reaktionsumsatz verzeichnet werden.

Als nächstes wurde die *Knoevenagel*-Kondensation in Abhängigkeit des Verhältnisses von Katalysator zu Reaktanten ($n_{\text{Kat}} / n_{\text{Reakt}}$) untersucht, indem die eingesetzte Menge des heterogenen Katalysators Si 100-NH₂-Toluol-1,1 variiert wurde (Abbildung 3-15a). Die weiteren Reaktionsparameter wie die Konzentration der Reaktanten ($c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$), das Lösungsmittel (Ethanol) und die Reaktionstemperatur (Raumtemperatur) wurden stets konstant gehalten. Außer dem Reaktionsprodukt (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat konnten mittels GC keine weiteren Nebenprodukte detektiert werden (für ein exemplarisches Gaschromatogramm siehe Anhang 7.7: Abbildung 7-22). Mit steigendem Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten nahm der Umsatz pro Zeit zu. Während bei der Reaktion mit 1 mol% Katalysator auch nach 5 h noch kein vollständiger Umsatz zu verzeichnen war, war die Reaktion mit 5 mol% Katalysator bereits nach 2 h vollständig abgelaufen. Dass mit der Erhöhung der Katalysatormenge der Reaktionsumsatz steigt und dass

sich dieser Trend auch für andere Lösungsmittel beobachten lässt (Anhang 7.8: Abbildung 7-26), beweist die katalytische Aktivität der Aminopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien.

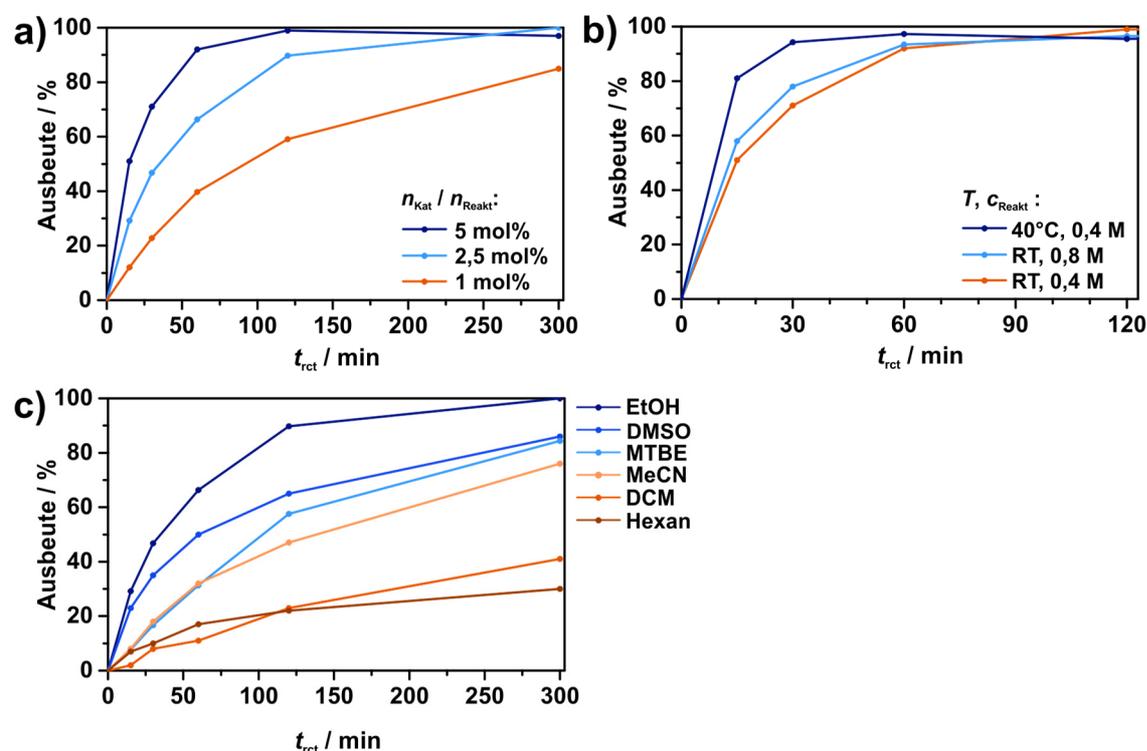


Abbildung 3-15: Umsatz der heterogenen Knoevenagel-Kondensation für das Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1 im Batch-Reaktor als Funktion der Reaktionszeit a) für verschiedene Verhältnisse von Katalysator zu Reaktanten (EtOH, RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$); b) für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen der Reaktanten im Lösungsmittel (EtOH, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$); c) in verschiedenen Lösungsmitteln (RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$).

Weiterhin wurden die Konzentration der Reaktanten in Ethanol und die Temperatur variiert (Abbildung 3-15b). Als Katalysator wurde ebenfalls das funktionalisierte LiChrospher® Si 100-Material mit einer Beladung von 1,1 mmol g⁻¹ verwendet und dieses in einem Verhältnis zu den Reaktanten von 5 mol% eingesetzt. Die Verdopplung der Konzentration der Reaktanten ($c_{\text{Reakt}} = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$) hatte nur eine geringe Auswirkung auf den Reaktionsumsatz bei Raumtemperatur, was zeigt, dass der heterogene Katalysator in Ethanol eine sehr hohe Aktivität besitzt. Ein Anstieg der Temperatur auf 40 °C konnte den Umsatz pro Zeit hingegen weiter erhöhen. Ein nahezu vollständiger Umsatz (94% in 30 min) konnte bereits in der Hälfte der Zeit, verglichen mit der Reaktion bei Raumtemperatur (92%, 60 min), erzielt werden.

Das Lösungsmittel ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, der einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Knoevenagel-Kondensation hat. Daher wurde in dieser Arbeit die Knoevenagel-Kondensation mit dem Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1 in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, wobei sowohl polar protische, polar aprotische und unpolare

Lösungsmittel verwendet wurden (Abbildung 3-15c). Die weiteren Reaktionsbedingungen wie die Konzentration der Reaktanten ($c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$), das Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$) und die Temperatur (RT) wurden nicht variiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen *Knoevenagel*-Kondensation nahm entsprechend der Reihenfolge EtOH > DMSO > Methyl-*tert*-Butylether (MTBE) > MeCN > Dichlormethan (DCM) > Hexan ab. Folglich lief die heterogene *Knoevenagel*-Kondensation mit Aminopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien in polar protischen und polar aprotischen Lösungsmitteln besonders schnell ab. *Macquarrie et al.*^[179,196] berichteten hingegen, dass die höchste katalytische Aktivität von Aminopropyl-funktionalisiertem SiO₂ in unpolaren Lösungsmitteln erreicht werden konnte. Begründet wurde dieser Trend damit, dass in unpolaren Lösungsmitteln die polaren Reaktanten aufgrund von Separationseffekten bevorzugt an die ebenfalls polare Oberfläche adsorbieren. Eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in unpolaren Lösungsmitteln konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden mit Ausnahme von MTBE, in dem die *Knoevenagel*-Kondensation nur etwas langsamer als in DMSO verlief. Vielmehr stieg die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt mit steigender Polarität bzw. mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Dieser Trend weist darauf hin, dass bei der basenkatalysierten *Knoevenagel*-Kondensation intermediär geladene Spezies auftreten, deren Bildung in polaren Lösungsmitteln begünstigt wird. Dass trotz der niedrigeren Dielektrizitätskonstante die Reaktion in Ethanol am schnellsten abläuft, lässt sich durch den amphiprotischen Charakter von Ethanol erklären.^[190] Darüber hinaus ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Aminopropyl-Gruppen oder mit den Silanol-Gruppen auf der Oberfläche in unpolaren Lösungsmitteln stärker ausgeprägt als in polaren und insbesondere in polar protischen Lösungsmitteln, was eine Verringerung der katalytischen Aktivität des Katalysators zur Folge hat.^[283]

Sowohl die Beladung des SiO₂-Trägermaterials mit Aminopropyl-Gruppen als auch die räumliche Verteilung der funktionellen Gruppen auf der SiO₂-Oberfläche können einen Einfluss auf die katalytische Aktivität des heterogenen Katalysators haben. Durch eine höhere Beladung der Oberfläche mit Aminopropyl-Gruppen nimmt die Anzahl der Silanol-Gruppen und damit auch die Polarität der SiO₂-Oberfläche ab.^[196,199,297] Die Silanol-Gruppen können aufgrund ihrer Acidität ebenfalls an der Reaktion beteiligt sein und mit den Aminopropyl-Gruppen ein Säure/Base System bilden, das die Reaktion beschleunigt. Dieser kooperative Effekt, der von der Konzentration der Silanol-Gruppen und der Verteilung der Aminopropyl-Gruppen auf der Oberfläche abhängig ist, kann daher die katalytische Aktivität des heterogenen Katalysators beeinflussen.^[202,285,289,298–300] Wie zuvor diskutiert, spielt die Polarität der SiO₂-Oberfläche für die

Wechselwirkung der katalytisch aktiven Aminopropyl-Gruppe und der Reaktanten mit der Oberfläche eine wichtige Rolle und kann sich somit ebenfalls stark auf die katalytische Aktivität des heterogenen Katalysators auswirken.^[179,196,199,283] Daher wurden die katalytische Aktivität der in Toluol funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien, welche unterschiedliche Beladungen besaßen, und die katalytische Aktivität des in Ethanol funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materials untersucht und miteinander verglichen (Abbildung 3-16a).

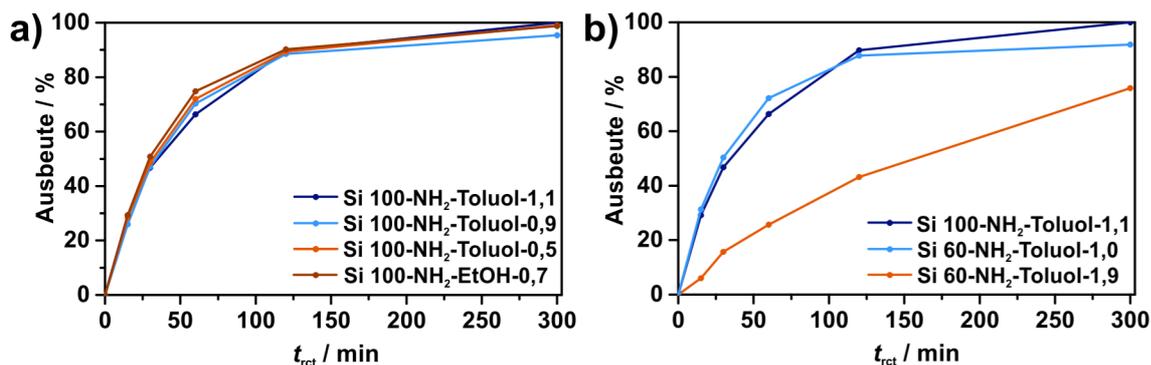


Abbildung 3-16: Umsatz der heterogenen Knoevenagel-Kondensation im Batch-Reaktor (EtOH, RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$) als Funktion der Reaktionszeit für verschiedene Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher® Si 60- und LiChrospher® Si 100-Materialien.

Die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat (Molverhältnis 1:1) wurde in Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die Konzentration der Reaktanten im Lösungsmittel $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ und das Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten $2,5 \text{ mol\%}$ betragen.

Es konnte kein Unterschied der katalytischen Aktivität der in Toluol funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien, welche unterschiedliche Beladungen mit Aminopropyl-Gruppen von $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$, $0,9 \text{ mmol g}^{-1}$ und $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ besaßen, festgestellt werden (Abbildung 3-16a). Auch in anderen Lösungsmitteln war die katalytische Aktivität vergleichbar (Anhang 7.8: Abbildung 7-27). Auch das in Ethanol funktionalisierte LiChrospher® Si 100-Material mit einer Beladung von $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ lieferte denselben Umsatz pro Zeit. Es konnte folglich keine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Beladung oder der Verteilung der Aminopropyl-Gruppe für die funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien beobachtet werden.

Weiterhin wurden Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher® Si 60-Materialien als Katalysatoren verwendet, um den Einfluss der Porengröße auf die katalytische Aktivität zu untersuchen (Abbildung 3-16b). Die Porengröße ist ein wichtiger Faktor, der den Massentransport zu und von den katalytisch aktiven Zentren beeinflussen kann und somit auch die katalytische Aktivität von Aminopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien.^[197]

Die katalytische Aktivität der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 60-Materialien wurde mit der der LiChrospher[®] Si 100-Materialien verglichen. Da die funktionalisierten LiChrospher[®] Si 60-Materialien größere Oberflächen als die LiChrospher[®] Si 100-Materialien aufweisen, ist es wichtig die Oberflächenbedeckung anstelle der Beladung zu betrachten. Außer dem eingesetzten Material wurde kein weiterer Reaktionsparameter ($c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Ethanol, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$, Raumtemperatur) variiert.

Das Material Si 60-NH₂-Toluol-1,9 mit einer Oberflächenbedeckung von $3,4 \mu\text{mol m}^{-2}$ wies einen geringeren Umsatz pro Zeit auf als das Material Si 60-NH₂-Toluol-1,0 mit einer niedrigeren Oberflächenbedeckung von $1,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ (Abbildung 3-16b). Dasselbe Verhalten konnte ebenso in anderen Lösungsmitteln festgestellt werden (Anhang 7.8: Abbildung 7-28). Auch im Vergleich zum Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1, das eine ähnliche Oberflächenbedeckung von $3,3 \mu\text{mol m}^{-2}$ besaß, lief die katalysierte *Knoevenagel*-Kondensation mit dem Material Si 60-NH₂-Toluol-1,9 deutlich langsamer ab. Das Aminopropyl-funktionalisierte Material Si 60-NH₂-Toluol-1,0 zeigte hingegen denselben Umsatz-Zeit-Verlauf wie das Si 100-NH₂-Toluol-1,1 Material.

Die Funktionalisierung mit APTMS führte beim LiChrospher[®] Si 60 zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und vor allem der Porengröße. Mit steigender Beladung nahm die Porengröße und damit auch die Größe der Poreneingänge immer weiter ab. Die geringere katalytische Aktivität des Materials Si 60-NH₂-Toluol-1,9 könnte folglich auf einen diffusionslimitierenden Effekt durch den hohen Funktionalisierungsgrad zurückzuführen sein. Bei den LiChrospher[®] Si 100-Materialien wurden vor allem die großen Poren ($> 10 \text{ nm}$) bevorzugt funktionalisiert, sodass insgesamt die Abnahme der Porengröße und des -volumens geringer ausfiel als bei den LiChrospher[®] Si 60-Materialien und damit auch die Porenzugänglichkeit nicht eingeschränkt war.

3.3.3.2 Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss

Für die Untersuchung der *Knoevenagel*-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss wurde das Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 100-Material, welches in Toluol mit $0,5 \text{ \AA}q$ APTMS hergestellt wurde und eine Beladung von $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$ besaß, verwendet. Das funktionalisierte SiO₂-Material wurde zum einen in eine HPLC-Säule mit einem Volumen von $0,83 \text{ cm}^3$ ($d_{\text{Säule}} = 0,46 \text{ cm}$, $L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$) und zum anderen in eine Säule mit doppelter Länge und folglich dem doppelten Volumen von $1,66 \text{ cm}^3$ ($d_{\text{Säule}} = 0,46 \text{ cm}$, $L_{\text{Säule}} = 10 \text{ cm}$) gepackt. Die Packungsdichte der Festbettreaktoren betrug $0,4 \text{ g cm}^{-3}$, bezogen auf das Säulenvolumen. Mit einer HPLC-Pumpe wurde das Reaktionsgemisch aus Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat (Molverhältnis 1:1) durch die Säule gepumpt (Abbildung 3-17).

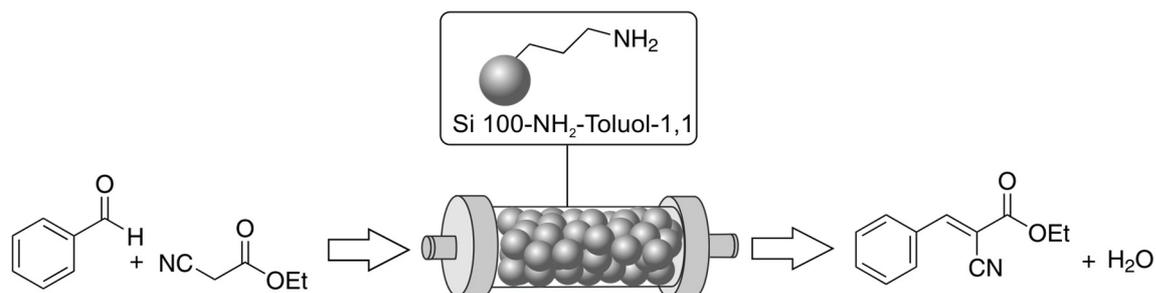


Abbildung 3-17: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat im kontinuierlichen Durchfluss.

Die *Knoevenagel*-Kondensation wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen im kontinuierlichen Durchfluss durchgeführt und untersucht. Dabei wurden die Temperatur, die Konzentration der Reaktanten und das Lösungsmittel verändert. Zudem wurden zwei Festbettreaktoren mit unterschiedlicher Länge verwendet. Unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen wurden die Flussrate und somit auch die Retentionszeiten variiert und der Umsatz des Reaktionsprodukts der *Knoevenagel*-Kondensation mittels GC bestimmt, welcher anschließend gegen die Flussrate aufgetragen wurde.

Die mittlere Retentionszeit t_R ist die Zeit, die eine Substanz braucht, um bei einer gegebenen Flussrate F den Festbettreaktor mit einem Volumen V_R zu durchwandern. Unter Annahme des idealen Falls einer Pfropfenströmung (*engl.: plug flow*) lässt sich die mittlere Retentionszeit durch die folgende Formel ausdrücken:

$$t_R = \frac{V_R}{F} \quad (3.6)$$

Das Volumen des Festbettreaktors V_R lässt sich wiederum aus der Differenz des Volumens der leeren HPLC-Säule $V_{\text{Säule}}$ und des Volumens des funktionalisierten SiO₂-Materials V_{Kat} berechnen, wenn der Innendurchmesser $d_{\text{Säule}}$, die Länge der Säule $L_{\text{Säule}}$ sowie die Masse m_{Kat} und die Dichte δ_{Kat} des heterogenen Katalysators in der Säule (für SiO₂: $\delta_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g mol}^{-1}$) bekannt sind:

$$V_R = V_{\text{Säule}} - V_{\text{Kat}} = \left(\frac{d_{\text{Säule}}}{2}\right)^2 \pi L_{\text{Säule}} - \frac{m_{\text{Kat}}}{\delta_{\text{Kat}}} \quad (3.7)$$

Die Verwendung der Retentionszeit anstatt der Flussraten ermöglicht es, Durchflussreaktoren verschiedener Materialien und Größen zu vergleichen.

Als erster Parameter wurde die Temperatur variiert und der Einfluss auf die *Knoevenagel*-Kondensation untersucht. Dazu wurde die Reaktion in Ethanol bei Raumtemperatur oder 40 °C durchgeführt. Die Reaktionslösung mit einer Konzentration der Reaktanten von 0,4 mol L⁻¹ wurde durch den Festbettreaktor mit einer Länge von 5 cm geleitet. Der Reaktionsumsatz in Abhängigkeit der Flussrate ist in Abbildung 3-18a dargestellt. Bei gleicher Flussrate konnten bei

40 °C deutlich höhere Produktumsätze erzielt werden als bei Raumtemperatur. Bereits bei einer Flussrate von 0,5 mL min⁻¹ konnte ein maximaler Umsatz von 99% erreicht werden, der bei Raumtemperatur erst bei einer Flussrate von 0,10 mL min⁻¹ erhalten werden konnte. Außerdem nahm durch die erhöhte Temperatur die Viskosität des Lösungsmittels und damit der Rückdruck ab (auftretende Rückdrücke siehe Anhang 7.9: Tabelle 7-8).

Als nächstes wurde die *Knoevenagel*-Kondensation mit einer Konzentration der Reaktanten von 0,8 mmol mL⁻¹ in Ethanol durchgeführt (Abbildung 3-18a). Anders als bei der heterogenen Katalyse im Batch-Reaktor verursachte die Verdopplung der Konzentration eine Abnahme des Reaktionsumsatzes bei gleicher Flussrate. Im Batch-Reaktor steigt in der Regel die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Reaktanten, da somit auch die Wahrscheinlichkeit der wirksamen Zusammenstöße der Reaktanten steigt. Im kontinuierlichen Durchfluss bedeutet eine Erhöhung der Konzentration eine Erniedrigung des Verhältnisses von Katalysator zu Edukten. In der gleichen Zeit wurde bei einer Konzentration von 0,8 mol L⁻¹ somit die doppelte Menge an Edukten durch den Festbettreaktor gepumpt, verglichen mit einer Konzentration von 0,4 mol L⁻¹. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Konzentration mitberücksichtigt werden müssen, wenn die katalytische Aktivität unterschiedlicher Reaktoren miteinander verglichen wird.

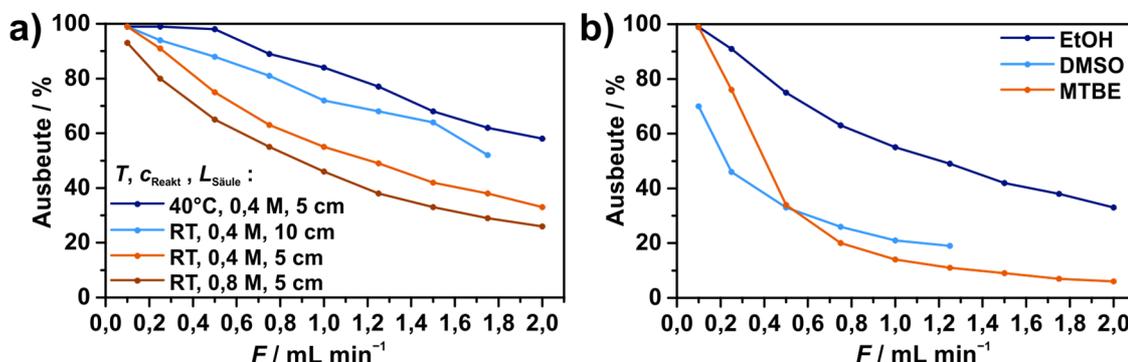


Abbildung 3-18: Umsatz der heterogenen *Knoevenagel*-Kondensation für das Material *Si 100-NH₂-Toluol-1,1* im kontinuierlichen Durchfluss als Funktion der Flussrate a) bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen der Reaktanten oder Säulenlängen (EtOH); b) in verschiedenen Lösungsmitteln (RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$).

Auf den ersten Blick resultierte die Verdopplung der Länge (von $L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$ auf $L_{\text{Säule}} = 10 \text{ cm}$) bzw. des Volumens (von $V_{\text{R}} = 0,68 \text{ cm}^3$ auf $V_{\text{R}} = 1,36 \text{ cm}^3$) des Festbettreaktors in einer Erhöhung des Umsatzes (Abbildung 3-18a) der *Knoevenagel*-Kondensation in Ethanol. Die Auftragung des Umsatzes gegen die Flussrate ist im Fall zweier Reaktoren mit unterschiedlichen Volumina jedoch nicht vergleichbar. Mit der Verdopplung der Säulenlänge bzw. des Reaktorvolumens verdoppelte sich auch die Retentionszeit. Wird hingegen der Umsatz bei denselben Retentionszeiten (hier die

doppelte Flussrate) betrachtet, so liefern beide Reaktoren ähnliche Ergebnisse (Anhang 7.8: Abbildung 7-29). Allerdings stieg mit der Länge des Durchflussreaktors auch der Rückdruck (Anhang 7.9: Tabelle 7-8). Da die verwendete HPLC-Pumpe nur bis zu einem Druck von 150 bar betrieben werden konnte, wurden nur Flussraten bis maximal $1,75 \text{ mL min}^{-1}$ verwendet.

Als letztes wurde die katalytische Aktivität des Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materials im kontinuierlichen Durchfluss in Abhängigkeit verschiedener Lösungsmittel untersucht (Abbildung 3-18b). Bereits im Fall des Batch-Reaktors stellte sich Ethanol als das beste Lösungsmittel für die *Knoevenagel*-Kondensation heraus. Auch im kontinuierlichen Durchfluss konnte in Ethanol die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Insgesamt spiegelte sich der Lösungsmitteltrend des Batch-Reaktors im kontinuierlichen Durchfluss wieder. In MTBE konnten erst bei niedrigen Flussraten bzw. langen Retentionszeiten hohe Umsätze erzielt werden. Bei der Verwendung von DMSO als Lösungsmittel traten aufgrund der hohen Viskosität hohe Rückdrücke auf (Anhang 7.9: Tabelle 7-8), sodass eine Flussrate von $1,25 \text{ mL min}^{-1}$ nicht überschritten werden konnte.

3.3.3.3 Vergleich der homogenen und heterogenen *Knoevenagel*-Kondensation

Allgemein kann die Immobilisierung eines homogenen Katalysators zu einer Verringerung oder zum Verlust der katalytischen Aktivität führen. Daher wurde die katalytische Aktivität des Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100 im Batch- und Durchflussreaktor mit der katalytischen Aktivität des korrespondierenden homogenen Katalysators Propylamin verglichen. Der Umsatz pro Zeit kann bei der homogenen und heterogenen *Knoevenagel*-Kondensation im Batch-Reaktor (unter gleichen Reaktionsbedingungen) unmittelbar miteinander verglichen werden. Im kontinuierlichen Durchfluss hingegen entspricht die Reaktionszeit der Retentionszeit und somit kann ein Vergleich des Umsatzes bei einer bestimmten Reaktionszeit nicht direkt erfolgen. Daher wird im Folgenden die Reaktionszeit im kontinuierlichen Durchfluss als die Zeit definiert, die bei einer gegebenen Flussrate benötigt wird, um die gleiche Menge Reaktanten pro Katalysator wie im Batch-Reaktor umzusetzen. Das bedeutet, dass z. B. bei einer Säule (Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1) mit einer Katalysatormenge von 0,33 g ($L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$) ein Reaktionsvolumen von 33 mL ($c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$) die Säule durchlaufen muss, um ein Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten von 2,5 mol% wie im Batch-Reaktor zu erreichen. Die Zeit, die nötig ist, um das Reaktionsvolumen umzusetzen, kann durch die Flussgeschwindigkeit eingestellt werden. In Abbildung 3-19 ist der Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die homogene und die heterogene *Knoevenagel*-Kondensation in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Als heterogener Katalysator wurde hier das Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1 sowohl im Batch- als auch

Durchflussreaktor verwendet sowie Propylamin als homogener Katalysator. Die weiteren Reaktionsbedingungen wie Konzentration der Reaktanten ($c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$), Temperatur (Raumtemperatur) und Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$) wurden konstant gehalten.

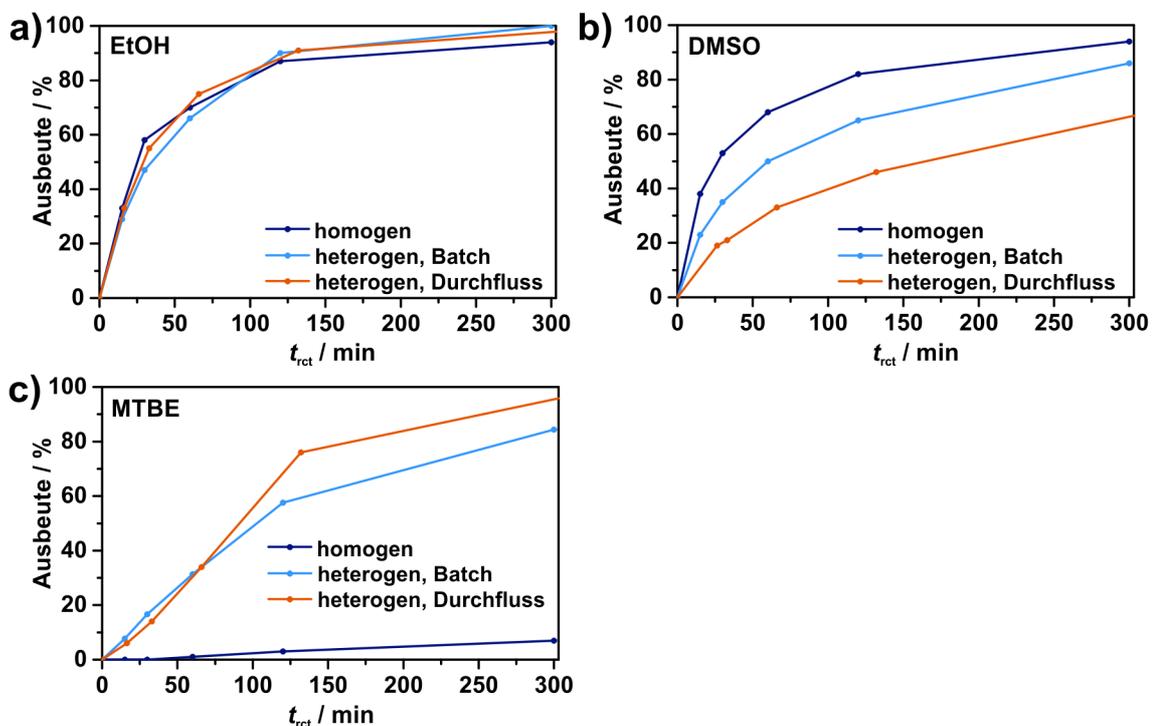


Abbildung 3-19: Vergleich der homogenen und heterogenen Knoevenagel-Kondensation im Batch- und Durchflussreaktor (RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$, $L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$) für das Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1 in a) EtOH; b) DMSO; c) MTBE.

In Ethanol lief die Knoevenagel-Kondensation katalysiert durch Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 100 im Batch-Reaktor mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit wie im kontinuierlichen Durchfluss ab. Ebenso konnte kein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zum homogenen Katalysator Propylamin festgestellt werden. Dies demonstriert die hohe Aktivität des heterogenen Katalysators in Ethanol. In DMSO überstieg die katalytische Aktivität des homogenen Katalysators die des heterogenen Katalysators, der im kontinuierlichen Durchfluss am wenigsten aktiv war. Die hohe katalytische Aktivität des homogenen Katalysators kann mit der besseren Zugänglichkeit des Katalysators (Reaktanten und Katalysator liegen in derselben Phase vor) begründet werden. Überraschenderweise besaß der heterogene Katalysator in MTBE eine sehr viel höhere katalytische Aktivität als der homogene Katalysator. Die katalytische Aktivität des Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Material in MTBE im Batch- und im Durchflussreaktor war vergleichbar. Wie schon zuvor diskutiert, wird die Knoevenagel-

Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat durch polare Lösungsmittel begünstigt, was den geringen Reaktionsumsatz der Reaktion in MTBE im Fall des homogenen Katalysators erklärt. Im heterogenen Fall wird die Reaktion dadurch beschleunigt, dass durch Separationseffekte die Reaktanten bevorzugt an die polare Oberfläche adsorbieren (siehe Kapitel 3.3.3.1).

3.3.3.4 Vergleich mit der Literatur

Die katalytische Aktivität des in dieser Arbeit hergestellten Festbettreaktors mit Aminopropyl-funktionalisiertem LiChrospher® Si 100 wurde mit der katalytischen Aktivität der Durchflussreaktoren von *El Kadib et al.*^[208], *Haas et al.*^[209] und *Pandarus et al.*^[211] verglichen. In allen drei Arbeiten wurde organisch modifiziertes SiO₂ als heterogener Katalysator verwendet, um Benzaldehyd mit Ethylcyanoacetat in einer *Knoevenagel*-Kondensation umzusetzen.

El Kadib et al. verwendeten als Trägermaterial monolithisches SiO₂ (MonoSil), welches im Durchfluss mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan funktionalisiert wurde. In der Arbeit von *Haas et al.* wurde als Durchflussreaktor eine kommerziell erhältliche HPLC-Säule der Firma Merck (Chromolith® HighResolution NH2 100-4.6 mm) eingesetzt. Das monolithische Säulenmaterial auf Basis von SiO₂ ist mit einer Aminopropyl-Funktionalität ausgestattet. Für den Festbettreaktor von *Pandarus et al.* wurde das kommerziell erhältliche Material *SiliaBond*® Piperidine der Firma SiliCycle verwendet. Das Silicagel besitzt als Funktionalität eine Piperidin-Gruppe und eine Partikelgröße im Bereich von 40–63 µm.

Tabelle 3-8: Vergleich der Material- und Reaktorparameter.

| | diese Arbeit | <i>El Kadib et al.</i> ^[208] | <i>Haas et al.</i> ^[209] | <i>Pandarus et al.</i> ^[211] |
|---------------------------------|------------------------|--|---|--|
| Material | LiChrospher® Si 100 | MonoSil | Chromolith® HighResolution NH2 100-4.6 mm | <i>SiliaBond</i> ® Piperidine |
| Morphologie | Partikel | Monolith | Monolith | Partikel |
| Funktionalität | Aminopropyl | Aminopropyl | Aminopropyl | Piperidin |
| $d_{\text{Pore}} / \text{nm}$ | 11 | 11,3 | 15 | 5,5–6,5 |
| $V / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | 1,19 | 0,78 | 1,0 | 0,70–0,85 |
| $S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 390 | 329 | 250 | 480–550 |
| Beladung / mmol g^{-1} | 1,1 | 1,41 | 0,7 | 1,1 |
| $d_{\text{Säule}} / \text{mm}$ | 4,6 | 6,3 | 4,6 | 3,0 |
| $L_{\text{Säule}} / \text{cm}$ | 5,0 | 1,9 | 10 | 10 |
| $m_{\text{Kat}} / \text{g}$ | 0,33 | 0,16 | 0,49 | 0,364 |

Wie in Tabelle 3-8 dargestellt, unterscheiden sich die verschiedenen Durchflussreaktoren in den Material- und den Reaktorparametern. Darüber hinaus wurden jeweils andere Reaktionsbedingungen (Tabelle 3-9) für die Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss verwendet. Um trotzdem die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Reaktoren vergleichen zu können, wurde jeweils unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Wechselzahl (*engl.: turnover frequency*, TOF) ermittelt. Sie ist definiert als die Zahl der pro Sekunde an einem katalytisch aktiven Zentrum umgesetzten Reaktantenmoleküle:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Kat}} t_{\text{rct}}} \quad (3.8)$$

Dabei ist n_{Produkt} die Stoffmenge des Produkts, t_{rct} die Reaktionszeit und n_{Kat} die eingesetzte Stoffmenge des Katalysators, die über die Masse und die Beladung des eingesetzten Aminopropylfunktionalisierten LiChrospher[®] Si 100 ausgerechnet werden.

Im kontinuierlichen Durchfluss berechnet sich die TOF aus der Konzentration des Produkts c_{Produkt} , der Flussrate F und der Stoffmenge des heterogenen Katalysators n_{Kat} :

$$\text{TOF} = \frac{c_{\text{Produkt}} F}{n_{\text{Kat}}} \quad (3.9)$$

Die TOF der einzelnen Durchflussreaktoren wurde bei einer ähnlichen Retentionszeit verglichen (Tabelle 3-9). Während *El Kadib et al.* die *Knoevenagel*-Kondensation in DMSO durchführten, verwendeten *Haas et al.* Ethanol als Lösungsmittel. *El Kadib et al.* konnten in DMSO im kontinuierlichen Durchfluss eine höhere TOF erreichen als in dieser Arbeit. In Ethanol konnte unter denselben Reaktionsbedingungen die TOF erheblich gesteigert werden, jedoch konnte auch hier die TOF von *El Kadib et al.* nicht erreicht werden. Es ist allerdings zu erwähnen, dass *El Kadib et al.* Benzaldehyd im Verhältnis zu Ethylcyanoacetat im Überschuss einsetzten, was die *Knoevenagel*-Kondensation beschleunigt und zu höheren Umsätzen führen kann als in der vorliegenden Arbeit. Im Vergleich zu *Haas et al.* besaß der in dieser Arbeit verwendete heterogene Katalysator im kontinuierlichen Durchfluss eine höhere Aktivität. Die TOF und auch der Reaktionsumsatz des hier verwendeten heterogenen Katalysators überstiegen die des monolithischen Silica trotz der verwendeten höheren Konzentration der Reaktanten. Das von *Pandarus et al.* eingesetzte *SiliaBond*[®] Piperidine besaß ebenfalls eine geringere TOF als das in dieser Arbeit benutzte LiChrospher[®] Si 100-Material. Da die Reaktion von *Pandarus et al.* mit einem tertiären Amin in Toluol bei 110 °C durchgeführt wurde, ist eine Vergleichbarkeit nicht vollständig gegeben.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit ein Festbettreaktor für die *Knoevenagel*-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss etabliert werden, der eine hohe katalytische Aktivität aufweist und teilweise die Aktivität der anderen vorgestellten Durchflussreaktoren übersteigt.

Tabelle 3-9: Vergleich der Reaktionsbedingungen, Umsatz und TOF.

| | diese Arbeit | | | | <i>El Kadib</i> et al. ^[208] | <i>Haas</i> et al. ^[209] | <i>Pandarus</i> et al. ^[211] |
|--|--------------|------|------|------|--|--|--|
| Lösungsmittel | DMSO | EtOH | EtOH | EtOH | DMSO | EtOH | Toluol |
| $c_{\text{Reakt}} / \text{mol L}^{-1}$ | 0,4* | 0,4* | 0,4* | 0,4* | 0,68** | 0,05** | 0,13*** |
| $T / ^\circ\text{C}$ | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 110 |
| $F / \text{mL min}^{-1}$ | 0,75 | 0,75 | 1,25 | 0,1 | 0,5 | 3,0 | 0,1 |
| t_{R} / s | 54 | 54 | 33 | 408 | 62 | 30 | 420 |
| Umsatz / % | 26 | 63 | 49 | 99 | 84 | 38 | 72 |
| TOF / h^{-1} | 12,9 | 31,2 | 40,5 | 3,9 | 76,0 | 3,9 | 1,4 |

* 1,0 Äq. Ethylcyanoacetat, 1,0 Äq. Benzaldehyd

** 1,0 Äq. Ethylcyanoacetat, 1,2 Äq. Benzaldehyd

*** 1,0 Äq. Benzaldehyd, 1,5 Äq. Ethylcyanoacetat

3.3.3.5 Wiederverwendung der heterogenen Katalysatoren

Im Idealfall sollte ein heterogener Katalysator ohne Verlust der katalytischen Aktivität durch z. B. Ausbluten oder Vergiftung des Katalysators viele Male wieder zu verwenden sein. Daher wurde die Wiederverwendbarkeit des Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materials, welches in Toluol mit einer Beladung von $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$ hergestellt wurde, im Batch- und Durchflussreaktor getestet.

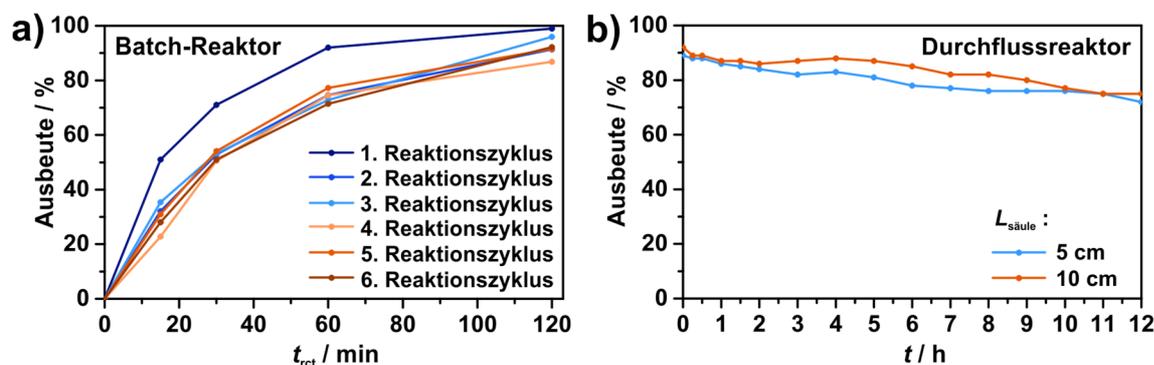


Abbildung 3-20: Wiederverwendung des heterogenen Katalysators Si 100-NH₂-Toluol-1,1 im a) Batch-Reaktor (EtOH, RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol}\%$); b) Durchflussreaktor mit verschiedenen Säulenlängen (RT, $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$).

Im Fall des Batch-Reaktors wurde der heterogene Katalysator nach der Reaktion abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und erneut für die *Knoevenagel*-Kondensation von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat eingesetzt. Insgesamt wurde die Reaktion mit demselben Katalysator fünfmal wiederholt. Die Reaktion wurde stets mit einer Konzentration der Reaktanten von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Ethanol bei Raumtemperatur und mit einem Verhältnis von Katalysator zu Reaktanten von

5 mol% durchgeführt. Schon nach dem ersten Reaktionszyklus nahm die katalytische Aktivität ab, blieb jedoch für die nächsten fünf Reaktionszyklen konstant (Abbildung 3-20a). Trotz abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit konnte nach 5 h bei allen Reaktionszyklen ein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht werden.

Um die katalytische Aktivität der Festbettreaktoren ($L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$ und $L_{\text{Säule}} = 10 \text{ cm}$) über einen längeren Zeitraum zu untersuchen, wurden die Reaktoren im kontinuierlichen Durchfluss ($F = 0,50 \text{ mL min}^{-1}$ und $F = 1,00 \text{ mL min}^{-1}$) 12 h lang betrieben und der Reaktionsumsatz in regelmäßigen Abständen bestimmt (Abbildung 3-20b). Beide Festbettreaktoren zeigten denselben Verlauf des Umsatzes pro Zeit. Innerhalb von 12 h verringerte sich der Umsatz von anfänglich 89% ($L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$) bzw. 92% ($L_{\text{Säule}} = 10 \text{ cm}$) auf 72% bzw. 75%. Eine Deaktivierung des Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Materials findet demzufolge sowohl im Batch-Reaktor als auch im Durchflussreaktor gleichermaßen statt. Wird der Festbettreaktor jedoch bei kleinen Flussraten verwendet, so fällt der Verlust von katalytischen Zentren weniger stark ins Gewicht. Die Retentionszeit spielt bei der Untersuchung der Wiederverwendbarkeit des Katalysators folglich eine große Rolle.

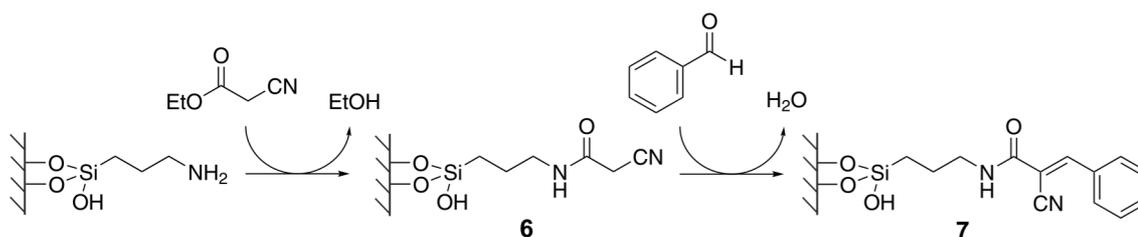


Abbildung 3-21: Mögliche Nebenreaktionen zur Deaktivierung des Katalysators.

Dass Aminopropyl-funktionalisierte SiO₂-Materialien bei der *Knoevenagel*-Kondensation einen Verlust der katalytischen Aktivität zeigen, ist in der Literatur bereits bekannt.^[179,296,301–303] Zurückzuführen ist die Deaktivierung des Katalysators auf die Nebenreaktion der Aminopropyl-Gruppe mit dem eingesetzten Ester (Abbildung 3-21). Durch die Ausbildung einer Amidbindung wird der Ester an die SiO₂-Oberfläche kovalent gebunden (Amid-Spezies 6). Die C,H-acide Methylene-Gruppe des immobilisierten Ethylcyanoacetat kann anschließend mit einem Aldehyd zur Amid-Spezies 7 reagieren, welche keine katalytische Aktivität besitzt.

Die Bildung der Amid-Spezies 2 konnte in dieser Arbeit mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 3-22). Die Intensität der (N–H)-Valenzschwingung der Aminopropyl-Gruppe des funktionalisierten Materials nahm nach der *Knoevenagel*-Kondensation im Durchfluss ab, was auf die Deaktivierung der Aminopropyl-Gruppe hinweist. Weiterhin konnten nach der Reaktion die (C–H)-Valenzschwingungen des aromatischen Rings der Amid-Spezies 2 bei 3071 cm⁻¹ und 3038 cm⁻¹ mit geringer Intensität beobachtet werden. Die (C≡N)-Valenzschwin-

gung bei 2209 cm^{-1} konnte eindeutig dem Nebenprodukt **2** zugeordnet werden. Das Auftreten einer weiteren Bande der (N–H)-Deformationsschwingung bei 1539 cm^{-1} deutet darüber hinaus auf die Bildung einer Amidbindung hin.

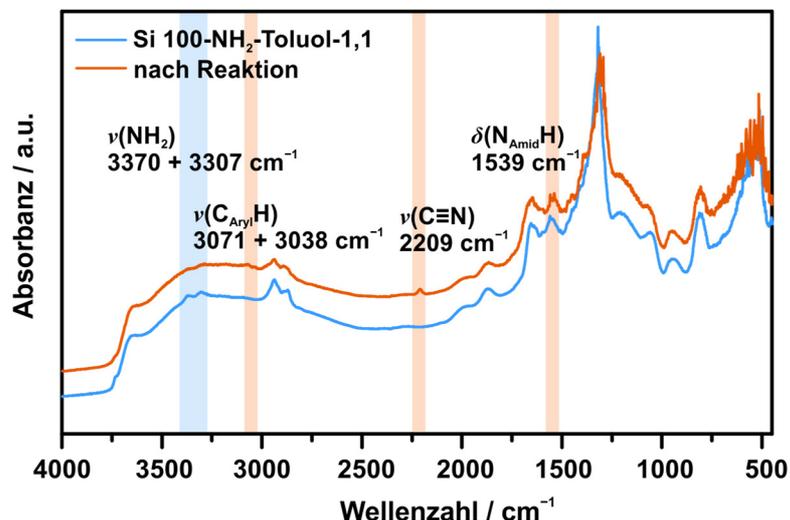


Abbildung 3-22: DRIFT-Spektren des heterogenen Katalysators Si 100-NH₂-Toluol-1,1 vor und nach der Knoevenagel-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss.

Zusätzlich wurde das Si 100-NH₂-Toluol-1,1 nach der Knoevenagel-Reaktion im kontinuierlichen Durchfluss mittels N₂-Physisorption untersucht. Das Porenvolumen sowie die spezifische Oberfläche wurden auf 1 g des SiO₂-Trägermaterials normiert. Für die Korrektur des Volumens und der Oberfläche um die Massenzunahme, welche durch die Nebenreaktion der Aminopropyl-Gruppe mit Ethylcyanoacetat verursacht wird, wird die Anzahl der umgesetzten Aminopropyl-Gruppen benötigt. Der Umsatz x der Aminopropyl-Gruppen zur Amid-Spezies **7** lässt sich mithilfe der Elementaranalyse bestimmen, wenn die Beladung des Materials vor der Reaktion (normiert auf 1 g SiO₂) bekannt ist. Umformung der Formel 3.10 nach x ergibt den Umsatz der Nebenreaktion und dementsprechend die Anzahl der deaktivierten Zentren.

$$x \text{ Beladung (NH}_2\text{, normiert)} = \frac{10^3 p_N}{100 N n_{N,\text{gesamt}} - p_N M_{\text{gesamt}}} \quad (3.10)$$

mit

$$n_{N,\text{gesamt}} = n_{N,\text{NH}_2} + x n_{N,\text{Amid}} \quad (3.11)$$

und

$$M_{\text{gesamt}} = (M_{\text{NH}_2} - f) + x M_{\text{Amid}} \quad (3.12)$$

Dabei steht n_{N,NH_2} für die Anzahl der Stickstoffatome in APTMS, $n_{N,\text{Amid}}$ für die Anzahl der zusätzlichen Stickstoffatome durch die Bildung des Amids, M_{NH_2} für die molare Masse des immobilisierten APTMS und M_{Amid} für die molare Masse, die zusätzlich durch die Bildung der Amid-Spezies hinzukommt.

Somit lässt sich mit Kenntnis des Umsatzes x und mithilfe der Formel 3.13. das normierte Volumen V_n bestimmen. Die Berechnung der normierten Oberfläche S_n erfolgte mit derselben Formel.

$$V_n = \frac{V}{1 - \frac{p_N ((M_{\text{NH}_2} - f) + x M_{\text{Amid}})}{100 N (n_{\text{N, NH}_2} + x n_{\text{N, Amid}})}} \quad (3.13)$$

Die Bestimmung des Umsatzes x der Aminopropyl-Gruppen zur Amid-Spezies 7 ergab, dass ca. 53% der Aminopropyl-Gruppen deaktiviert wurden. Dieser Wert stellt allerdings einen Maximalwert für den Verlust an aktiven Zentren dar, da die Massenzunahme bei dieser Berechnung alleine der Amid-Spezies zugeschrieben wurde und das Vorhandensein von adsorbierten Spezies ausgeschlossen wurde. In Abbildung 3-23 sind die normierten N_2 -Physisorptionsisothermen und die Porengrößenverteilungen (mittels BJH-Methode) dargestellt. Das Porenvolumen und auch die spezifische Oberfläche nahmen insgesamt durch die Ausbildung des Amids stark ab. Auch die Porengröße nahm durch die zusätzliche Belegung der Porenwände ab, was zu einer Verschiebung des Modalwerts der Porengröße zu 10 nm führte (Tabelle 3-10). Alle Poren mit einem Durchmesser kleiner als der Modalwert waren von der Volumenabnahme nicht betroffen. Dies demonstriert, dass die Immobilisierung von Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen wie der Benzyl-Gruppe einen großen Einfluss auf das Porenvolumen und die Oberfläche haben.

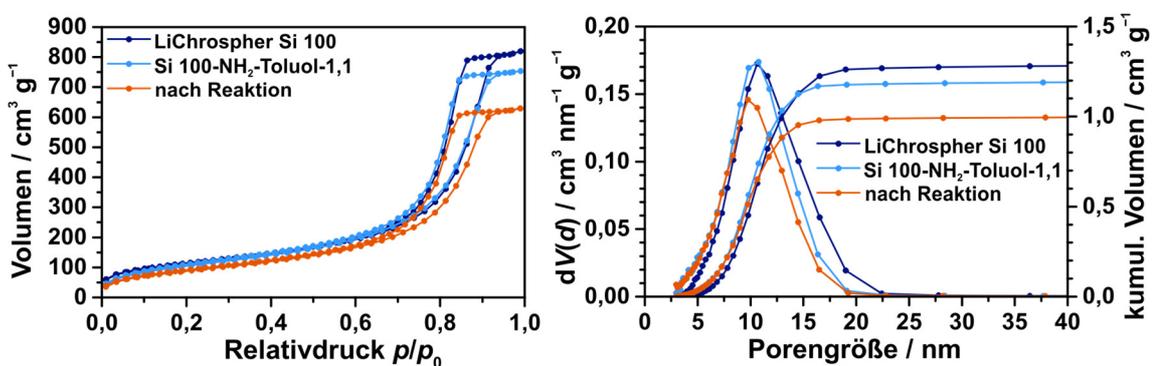


Abbildung 3-23: N_2 -Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100 vor und nach der Knoevenagel-Kondensation im Durchflussreaktor normiert auf 1 g SiO_2 -Trägermaterial.

Tabelle 3-10: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen von Aminopropyl-funktionalisiertem LiChrospher[®] Si 100 vor und nach der Knoevenagel-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss normiert auf 1 g SiO_2 -Trägermaterial.

| Material | $V_{\text{BET, n}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET, n}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|--|---|--------------------------------|--|
| LiChrospher [®] Si 100 | 1,29 | 11 | 390 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 1,19 | 11 | 390 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 nach der Reaktion | 1,00 | 10 | 330 |

*Modalwert des Porendurchmessers

3.4 TEMPO-funktionalisiertes LiChrospher® Si

3.4.1 Oberflächenfunktionalisierung und Charakterisierung

Die Herstellung TEMPO-funktionalisierter LiChrospher® Si 100-Materialien erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurde die SiO₂-Oberfläche mit einer Azidopropyl-Gruppe funktionalisiert und das TEMPO-Derivat anschließend über eine Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition kovalent an die Azidopropyl-Gruppe angebunden (Abbildung 3-24). Es wurde darauf geachtet, dass die Immobilisierung von TEMPO möglichst quantitativ ablief, um später bei der Katalyse unerwünschte Nebenreaktionen durch restliche Azidopropyl-Gruppen zu vermeiden. Aufgrund eingeschränkter Charakterisierungsmöglichkeiten für Festkörper stellte die Überwachung des Reaktionsfortschritts hierbei eine große Herausforderung dar.

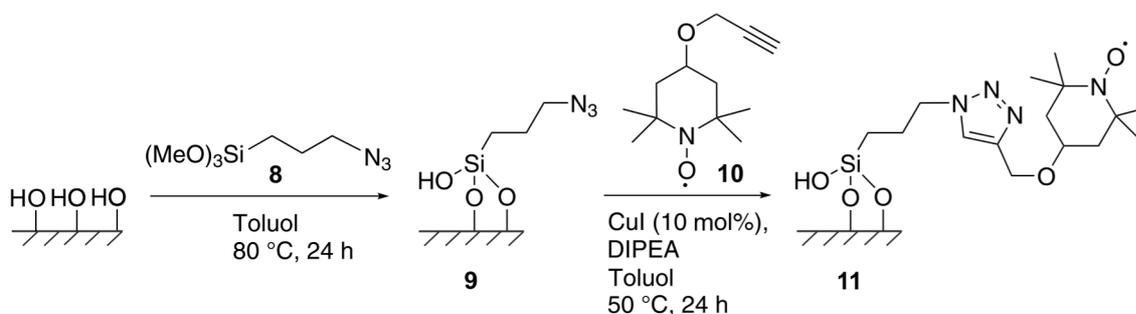


Abbildung 3-24: Syntheseroute von TEMPO-funktionalisiertem LiChrospher® Si 100.

Die Azidopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel wurden zum einen unter wasserfreien Bedingungen und zum anderen mit einer kontrollierten Menge Wasser hergestellt. Im Vorhinein wurde adsorbiertes Wasser auf der SiO₂-Oberfläche entfernt, indem die LiChrospher® Si 100-Partikel bei 100 °C und vermindertem Druck über Nacht ausgeheizt wurden. Unter Inertgas-Atmosphäre wurden die SiO₂-Materialien anschließend in einer Lösung aus (3-Azidopropyl)trimethoxysilan (AzPTMS) **8** in trockenem Toluol suspendiert, je nach Reaktionsansatz mit einer definierten Menge Wasser versetzt und 18 h bei 80 °C erhitzt. Das AzPTMS wurde zuvor, ausgehend von (3-Chloropropyl)trimethoxysilan, durch eine nukleophile Substitutionsreaktion mit Natriumazid hergestellt. Nach der Reaktion wurden die funktionalisierten SiO₂-Materialien mit einer Lösung aus Wasser/Methanol gewaschen, um alle verbliebenen Methoxy-Gruppen vollständig zu hydrolysieren. Die Click-Reaktion von 4-Propargyloxy-TEMPO **10** mit den Azidopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien **9** wurde mit CuI 24 h bei 50 °C in Toluol durchgeführt. Anschließend wurde das TEMPO-funktionalisierte Material **11** gewaschen. Zunächst wurden die Azidopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Partikel unter wasserfreien Bedingungen mit 0,5 Äq. AzPTMS (bezogen auf die Silanol-Gruppen des SiO₂) her-

gestellt. Die Beladung und die Oberflächenbedeckung der hergestellten Azidopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien wurden analog zu den Aminopropyl-funktionalisierten Materialien mithilfe der Gleichungen 3.14 und 3.15 aus den Elementaranalysen bestimmt (Tabelle 3-11, Anhang 7.5: Tabelle 7-6). Ebenfalls wurde die Beladung mithilfe von TGA ermittelt (Tabelle 3-11, Anhang 7.6: Abbildung 7-19). Eine nur sehr geringe Beladung von 0,1 mmol g⁻¹ und Oberflächenbedeckung von 0,3 μmol m⁻² konnte unter wasserfreien Bedingungen erzielt werden. Anders als bei APTMS, welches selbst die Kondensation mit den Silanol-Gruppen auf der SiO₂-Oberfläche katalysiert und somit auch zur Funktionalisierung unter wasserfreien Bedingungen eingesetzt werden kann, müssen die Alkoxy-Gruppen des Silylierungsreagenzes zur Anbindung an die Oberfläche zuerst hydrolysiert werden (Kapitel 3.1.2).

Um höhere Beladungen zu erreichen, wurde eine definierte Menge Wasser (20 Gew% in Bezug auf das SiO₂-Trägermaterial, 0,3 Vol% in Bezug auf Toluol) zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Um kontrollierbare und reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten, wurde ansonsten wasserfrei gearbeitet (inklusive Ausheizen der SiO₂-Materialien). Die mit Wasser und 0,5 Äq. AzPTMS hergestellten Materialien besaßen eine zehnfach höhere Beladung von 1,0 mmol g⁻¹ und eine Oberflächenbedeckung von 3,1 μmol m⁻². Auf diese Weise wurden außerdem LiChrospher[®] Si 100-Partikel mit 0,2 Äq. und 0,1 Äq. AzPTMS funktionalisiert, deren Beladung und Oberflächenbedeckung sich mit abnehmender Menge an AzPTMS kontinuierlich verringerten (Tabelle 3-11). Für die anschließende kovalente Anbindung von 4-Propargyloxy-TEMPO wurden nur die Materialien verwendet, die mit dem Zusatz von Wasser synthetisiert wurden. Bei Kenntnis des Umsatzes der Click-Reaktion x lässt sich die Beladung der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Materialien aus den Elementaranalysen wie folgt berechnen:

$$\text{Beladung (TEMPO)} = \frac{10^3 p_N}{100 N (n_{N, N3} + x n_{N, TEMPO})} \quad (3.14)$$

Wobei p_N für Stickstoffanteil erhalten aus der Elementaranalyse, $n_{N, N3}$ für die Anzahl der Stickstoffatome in AzPTMS und $n_{N, TEMPO}$ für die Anzahl der zusätzlichen Stickstoffatome durch die Immobilisierung des TEMPO-Derivates stehen.

Die Oberflächenbedeckung ist somit gegeben durch:

$$\alpha_{\text{TEMPO}} = \frac{10^6 p_N}{S_{\text{BET}} (100 N n_{N, \text{gesamt}} - p_N M_{\text{gesamt}})} \quad (3.15)$$

mit

$$n_{N, \text{gesamt}} = n_{N, N3} + x n_{N, TEMPO} \quad (3.16)$$

und

$$M_{\text{gesamt}} = (M_{N3} - f) + x M_{\text{TEMPO}} \quad (3.17)$$

Hierbei ist M_{N_3} die molare Masse des immobilisierten AzPTMS und M_{TEMPO} die molare Masse, die zusätzlich durch die Immobilisierung des TEMPO-Derivates hinzukommt.

Die Oberflächenbedeckungen und die Beladungen der Azidopropyl- sowie der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien, welche mithilfe der Elementaranalyse und der TGA ermittelt wurden, sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst. Die Elementaranalysen und die TGA-Auftragungen sind im Anhang 7.5 (Tabelle 7-7) und Anhang 7.6 (Abbildung 7-20) aufgeführt.

Der Umsatz der Click-Reaktion x wurde in dieser Arbeit zum einen über IR-Spektroskopie und zum anderen über Elementaranalyse der TEMPO-funktionalisierten SiO₂-Materialien bestimmt (Tabelle 3-12). Da die Beladung (normiert auf 1 g SiO₂) der Ausgangsmaterialien mit Azidopropyl-Gruppen bekannt ist, lässt sich durch Umformung der folgenden Formel nach x der Umsatz der Click-Reaktion ausrechnen.

$$x \text{ Beladung (N}_3, \text{ normiert)} = \frac{10^3 p_N}{100 N n_{N, \text{ gesamt}} - p_N M_{\text{gesamt}}} \quad (3.18)$$

Der Umsatz der Click-Reaktion konnte weiterhin mithilfe der charakteristischen Bande der N₃-Valenzschwingung bei 2110 cm⁻¹ ermittelt werden (Abbildung 3-25). Da die Intensität der Azid-Bande mit der Konzentration der Azidopropyl-Gruppen auf der Oberfläche korreliert, kann bei gleicher Einwaage die Abnahme der Intensität der Azid-Gruppe nach der Immobilisierung von 4-Propargyloxy-TEMPO Aufschluss über den Umsatz der Click-Reaktion geben. In Tabelle 3-12 sind die durch Integration der Azid-Bande ermittelten Flächen A_{N_3} für das Azidopropyl- und das TEMPO-funktionalisierte SiO₂-Material aufgeführt sowie der Umsatz der Click-Reaktion, der aus dem Flächenverhältnis der Azid-Bande von TEMPO- zu Azidopropyl-funktionalisiertem SiO₂-Material bestimmt wurde.

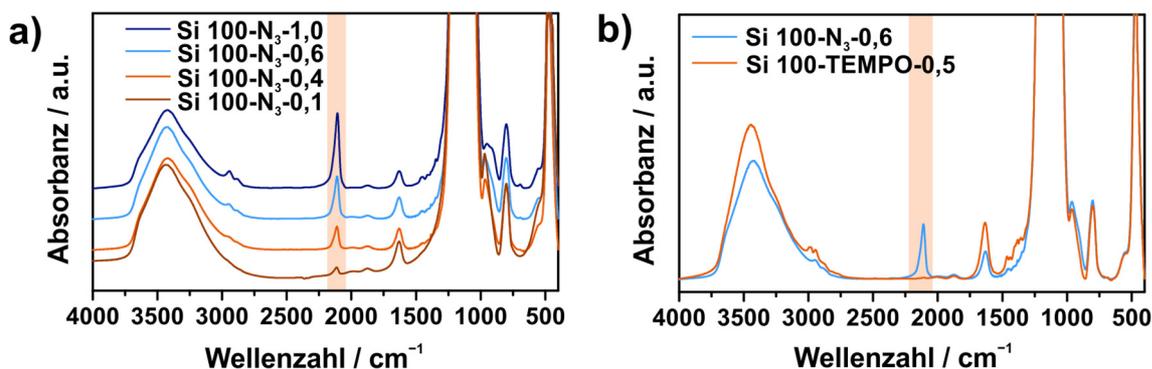


Abbildung 3-25: a) IR-Spektren der Azidopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien; b) Vergleich der IR-Spektren vor und nach der Immobilisierung von 4-Propargyloxy-TEMPO exemplarisch für das Material Si 100-TEMPO-0,5.

Die aus den IR-Messungen ermittelten Werte für den Reaktionsumsatz stimmten gut mit denen überein, die mithilfe der Elementaranalysen berechnet wurden. Bei allen TEMPO-funktionalisierten Materialien konnte ein Umsatz von 90% oder mehr verzeichnet werden, was bedeutet, dass nahezu alle Azid-Gruppen zur kovalenten Anbindung von 4-Propargyloxy-TEMPO genutzt werden konnten.

Die Oberflächenbedeckungen der TEMPO-funktionalisierten Materialien waren in guter Übereinstimmung mit denen der Azidopropyl-funktionalisierten Ausgangsmaterialien. Da die Beladungen nicht auf das Trägermaterial normiert wurden, erscheint die Beladung des Ausgangsmaterials höher als die des TEMPO-funktionalisierten Materials.

Tabelle 3-11: Beladung und Oberflächenbedeckung von Azidopropyl- und TEMPO-funktionalisiertem LiChrospher® Si 100.

| Versuch | APTMS / Äq. | Beladung (N ₃) / mmol g ⁻¹ | | α_{N_3} / $\mu\text{mol m}^{-2}$ | Beladung (TEMPO) / mmol g ⁻¹ | | α_{TEMPO} / $\mu\text{mol m}^{-2}$ |
|----------------|-------------|---|-----|---|---|-----|--|
| | | CHN | TGA | | CHN | TGA | |
| V5.2-1* | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | – | – | – |
| V5.2-2/ V5.2-5 | 0,5 | 1,0 | 1,2 | 3,1 | 0,9 | 0,8 | 3,1 |
| V5.2-3/ V5.2-6 | 0,2 | 0,6 | 0,8 | 1,6 | 0,5 | 0,6 | 1,6 |
| V5.2-4/ V5.2-7 | 0,1 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 0,3 | 0,4 | 0,9 |

*ohne Zugabe von Wasser

Tabelle 3-12: Reaktionsumsatz der Anbindung von 4-Propargyloxy-TEMPO ermittelt durch Integration der Azidbande.

| Versuch | APTMS / Äq. | A_{N_3} / a.u. | | Umsatz / % | CHN Umsatz / % |
|----------------|-------------|------------------------------------|---------------------------|------------|----------------|
| | | LiChrospher® Si 100-N ₃ | LiChrospher® Si 100-TEMPO | | |
| V5.2-2/ V5.2-5 | 0,5 | 38,89 | 0,95 | 98 | 99 |
| V5.2-3/ V5.2-6 | 0,2 | 19,38 | 0,15 | 99 | 99 |
| V5.2-4/ V5.2-7 | 0,1 | 11,17 | 0,20 | 98 | 89 |

Die Azidopropyl- und TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien wurden mittels N₂-Physisorption untersucht. Dazu wurde das Porenvolumen bzw. die spezifische Oberfläche auf 1 g des SiO₂-Trägermaterials normiert. Die Normierung der Azidopropyl-funktionalisierten SiO₂-Materialien wurde analog zu den Aminopropyl-funktionalisierten Materialien mithilfe von Formel 3.3 durchgeführt. Bei den TEMPO-funktionalisierten Materialien wurde zusätzlich die Gewichtszunahme durch die Immobilisierung von TEMPO berücksichtigt und das normierte Porenvolumen bzw. die Oberfläche mit folgender Gleichung berechnet:

$$V_n = \frac{V}{1 - \frac{p_N M_{\text{gesamt}}}{100 N n_{N, \text{gesamt}}}} \quad (3.19)$$

Die N₂-Physisorptionsisothermen und die Porengrößenverteilung (mittels BJH-Methode) sind in Abbildung 3-26 dargestellt und das normierte Porenvolumen, die spezifische Oberfläche und der Modalwert der Porengröße sind in Tabelle 3-13 aufgelistet.

Das Porenvolumen nahm mit steigender Beladung an Azidopropyl-Gruppen kontinuierlich ab, wobei die Funktionalisierung auf die spezifische Oberfläche nur einen geringen Effekt ausübte. Vor allem die größeren Poren waren hier von einer Volumenabnahme betroffen, während der Modalwert der Porengröße nahezu unverändert blieb. Dies deutet auf eine bevorzugte Funktionalisierung der Poren > 10 nm mit Azidopropyl-Gruppen hin. Durch die Immobilisierung von 4-Propargyloxy-TEMPO nahmen das Porenvolumen und auch die Oberfläche weiter deutlich ab. Mit zunehmender Beladung verschob sich die Porengrößenverteilung immer weiter zu kleineren Porengrößen genauso wie der Modalwert der Porengröße. Allgemein lässt sich aus den N₂-Physisorptionsmessungen schlussfolgern, dass im Gegensatz zur relativ kleinen Azidopropyl-Gruppe das sterisch anspruchsvolle TEMPO-Derivat die Poreneigenschaften wie Porenvolumen, spezifische Oberfläche und Porengröße bedeutend beeinflusst.

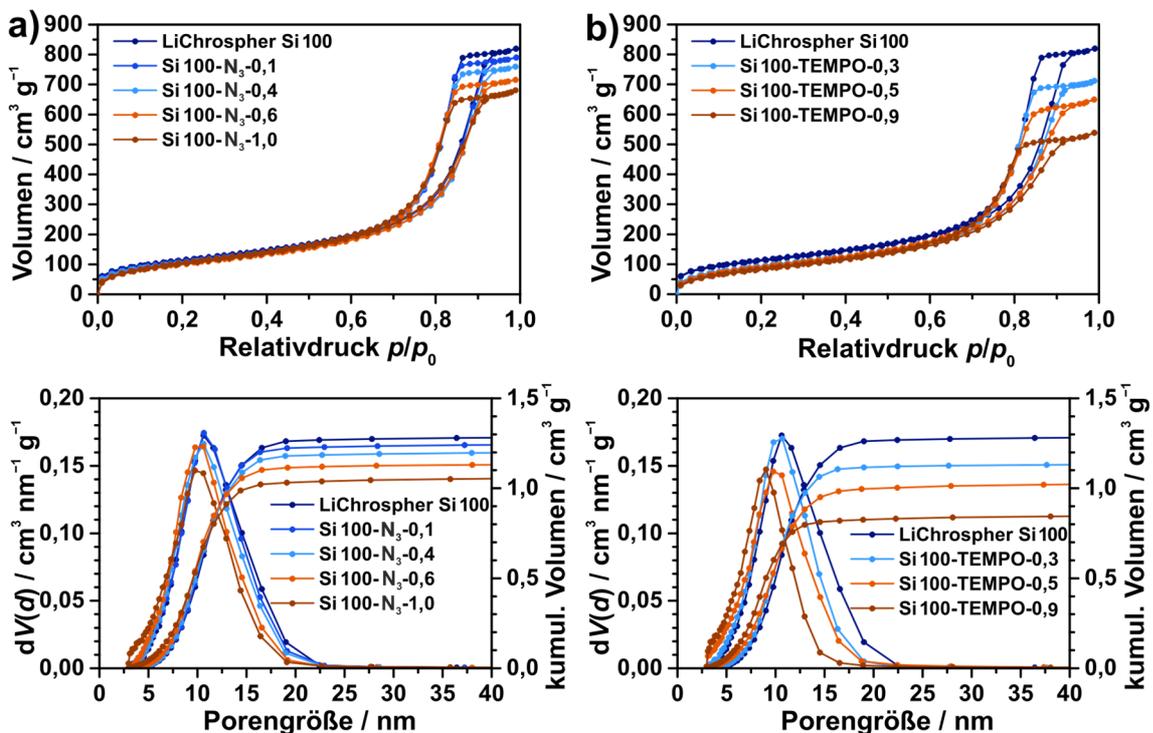


Abbildung 3-26: N₂-Physisorptionsisothermen (oben) und Porengrößenverteilung (BJH, unten) der a) Azidopropyl-funktionalisierten und b) der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien normiert auf 1 g des SiO₂-Trägermaterials.

Tabelle 3-13: Porenvolumen, Porengröße und BET-Oberflächen von Azidopropyl- und TEMPO-funktionalisiertem LiChrospher[®] Si 100.

| Versuch | Material | $V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $d_{\text{BJH}}^* / \text{nm}$ | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
|---------|---------------------------------|--|--------------------------------|---|
| – | LiChrospher [®] Si 100 | 1,29 | 11 | 390 |
| V5.2-1 | Si 100-N ₃ -0,1 | 1,25 | 11 | 380 |
| V5.2-2 | Si 100-N ₃ -1,0 | 1,06 | 10 | 370 |
| V5.2-3 | Si 100-N ₃ -0,6 | 1,14 | 11 | 380 |
| V5.2-4 | Si 100-N ₃ -0,4 | 1,20 | 11 | 380 |
| V5.2-5 | Si 100-TEMPO-0,9 | 0,85 | 9 | 320 |
| V5.2-6 | Si 100-TEMPO-0,5 | 1,03 | 10 | 340 |
| V5.2-7 | Si 100-TEMPO-0,3 | 1,14 | 11 | 340 |

3.4.2 TEMPO-katalysierte Oxidationsreaktion

3.4.2.1 Katalyse im Batch-Reaktor

Die katalytische Aktivität der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Materialien wurde anhand der selektiven Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd im Batch-Reaktor getestet. Als Cooxidationsmittel wurde BAIB verwendet, welches im Verhältnis zu Benzylalkohol (1,0 Äq., $c_{\text{BzOH}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) in einem geringen Überschuss (1,1 Äq., $c_{\text{BAIB}} = 0,22 \text{ mol L}^{-1}$) eingesetzt wurde. In Hinsicht auf die spätere Durchführung der TEMPO-katalysierten Oxidation im kontinuierlichen Durchfluss war es wichtig, dass sich die eingesetzte Menge BAIB vollständig im Lösungsmittel löst, um ein Verstopfen der Säule zu vermeiden. Eine stabile Lösung von BAIB ließ sich in Acetonitril sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 40 °C herstellen.

Vor der ersten Verwendung wurde das immobilisierte TEMPO-Derivat in das korrespondierende Oxoammoniumsalz überführt. Nach der Immobilisierung von 4-Propargyloxy-TEMPO ließ sich ESR-spektroskopisch zwar die Anwesenheit freier Radikalelektronen nachweisen, jedoch ergab die Bestimmung der Spinkonzentration der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Materialien, dass nur etwa 40% der TEMPO-Spezies als Radikale vorlagen (Anhang 7.10: Abbildung 7-31, Tabelle 7-9). Um alle TEMPO-Spezies in dieselbe Ladungsform zu bringen, wurden die TEMPO-funktionalisierten SiO₂-Materialien mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS)/HCl behandelt.^[234] Durch die Oxidation ist eine deutliche Farbänderung des TEMPO-funktionalisierten SiO₂-Materials von farblos nach orange zu beobachten (Abbildung 3-27).

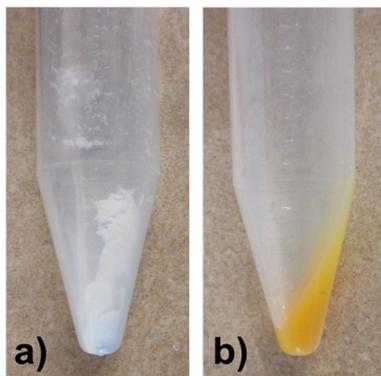


Abbildung 3-27: TEMPO-funktionalisiertes LiChrospher® Si 100 a) vor und b) nach Oxidation mit NCS/HCl.

Zuerst wurde getestet, ob das Cooxidationsmittel BAIB auch alleine in der Lage ist, Benzylalkohol zu Benzaldehyd zu oxidieren. Der Reaktionsfortschritt der Oxidationsreaktion konnte durch die Bestimmung des Umsatzes von Benzaldehyd mittels GC nachverfolgt werden (für ein exemplarisches Gaschromatogramm siehe Anhang 7.7: Abbildung 7-24). Dazu wurde zuvor eine Kalibriergerade im entsprechenden Konzentrationsbereich erstellt (Anhang 7.7: Abbildung 7-23). Ein Reaktionsumsatz von 25% konnte bei Raumtemperatur schon nach 15 min verzeichnet werden. Allerdings stieg der Reaktionsumsatz auch nach 5 h nicht weiter als 30% an (Anhang 7.8: Abbildung 7-30). Bei 40°C zeigte BAIB keine höhere Aktivität, sodass auch hier nach 5 h nicht mehr als 30% Umsatz erhalten wurde.

Als nächstes wurde die katalytische Aktivität des heterogenen Katalysators bei verschiedenen Temperaturen getestet. Mit dem eingesetzten TEMPO-Katalysator (Beladung $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$) konnte bei einem Verhältnis des Katalysators zu Reaktanten von 5 mol% nach 5 h bei Raumtemperatur ein Umsatz von lediglich 62% erhalten werden (Abbildung 3-28a). Durch Erhöhung der Temperatur auf 40 °C lief die Reaktion deutlich schneller ab (fast vollständiger Umsatz nach 5 h). Daher wurde die Oxidation von Benzylalkohol standardmäßig bei 40°C durchgeführt. Eine Überoxidation zur korrespondierenden Carbonsäure konnte mittels GC nicht beobachtet werden (Anhang 7.7: Abbildung 7-24 und Abbildung 7-25).

Weiterhin wurde das TEMPO-funktionalisierte LiChrospher® Si 100-Material (Beladung $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$) mit verschiedenen Verhältnissen von Katalysator zu Reaktanten eingesetzt. Wie erwartet stieg der Umsatz pro Zeit mit der Menge des eingesetzten Katalysators (Abbildung 3-28b) an, was einen direkten katalytischen Einfluss des TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materials auf die Reaktion beweist.

In der letzten Versuchsreihe wurden die mit verschiedener Beladung hergestellten TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien unter denselben Reaktionsbedingungen (MeCN, 40 °C, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol}\%$) für die Oxidation von Benzylalkohol eingesetzt.

Während die Materialien mit einer Beladung von $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ und $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ vergleichbare Reaktionsumsätze pro Zeit lieferten, besaß das Material mit einer Beladung von $0,9 \text{ mmol g}^{-1}$ eine erheblich geringere katalytische Aktivität. Die Ergebnisse der N_2 -Physisorptionsmessungen wiesen bereits darauf hin, dass die TEMPO-Verbindung in den Poren einen hohen Platzbedarf besitzt, was durch die starke Abnahme des Porenvolumens und der Oberfläche sichtbar wurde. Da prinzipiell die Oberflächenfunktionalisierung aufgrund von Diffusionseffekten bevorzugt an den Poreneingängen stattfindet, ist somit davon auszugehen, dass die Größe der Poreneingänge mit steigender Beladung abnahm. Die Verengung der Poreneingänge und eine daraus resultierende Diffusionslimitierung könnte damit der Grund für die geringe katalytische Aktivität des Materials Si 100 TEMPO 0,9 sein.

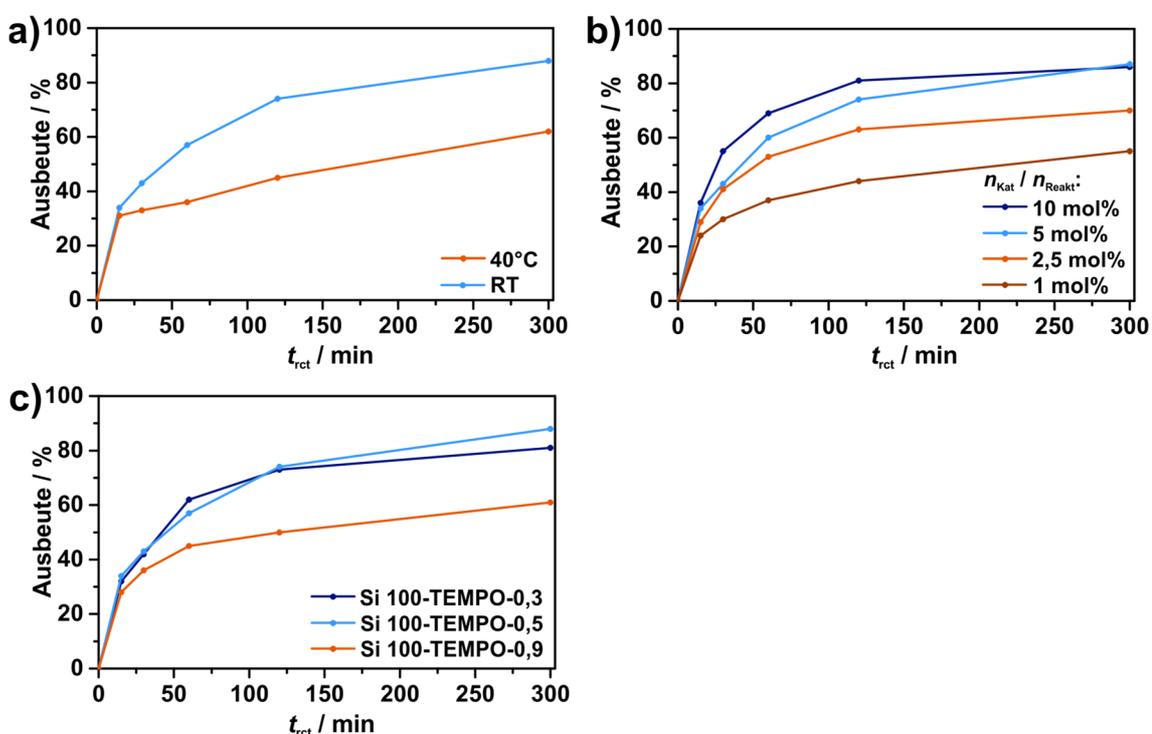


Abbildung 3-28: Umsatz der heterogenen Oxidationsreaktion im Batch-Reaktor als Funktion der Reaktionszeit für das Material Si 100-TEMPO-0,5 bei a) verschiedenen Temperaturen (MeCN, $c_{\text{Reakt}} = 0,2 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 5 \text{ mol}\%$); b) verschiedenen Verhältnissen von Katalysator zu Reaktanten (MeCN, $c_{\text{Reakt}} = 0,2 \text{ M}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$) und für c) verschiedene TEMPO-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 100-Materialien (MeCN, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{Reakt}} = 0,2 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 5 \text{ mol}\%$).

3.4.2.2 Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss

Für die heterogene Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd im kontinuierlichen Durchfluss wurde eine HPLC-Säule mit einem Volumen von $0,83 \text{ cm}^3$ ($d_{\text{Säule}} = 0,46 \text{ cm}$, $L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$) verwendet, welche mit dem TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Material mit einer

Beladung von $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ gepackt wurde. Die Packungsdichte der Festbettreaktoren betrug $0,4 \text{ g cm}^{-3}$, bezogen auf das Säulenvolumen. Vor der ersten Verwendung wurde der Festbettreaktor einmalig mit einer NCS/HCl-Lösung behandelt, um TEMPO-Spezies analog zur Anwendung im Batch-Reaktor in dieselbe Ladungsform zu bringen.

Für die Reaktion im kontinuierlichen Durchfluss wurde eine Lösung aus Benzylalkohol (1,0 Äq., $c_{\text{BzOH}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) und BAIB (1,1 Äq., $c_{\text{BAIB}} = 0,22 \text{ mol L}^{-1}$) mit einer HPLC-Pumpe durch die Säule gepumpt (Abbildung 3-29). Da im Batch-Reaktor eine Temperaturerhöhung auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ den Reaktionsumsatz deutlich steigern konnte, wurde die Oxidationsreaktion im kontinuierlichen Durchfluss ebenfalls bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dazu wurde der Festbettreaktor in einem Säulenofen platziert.

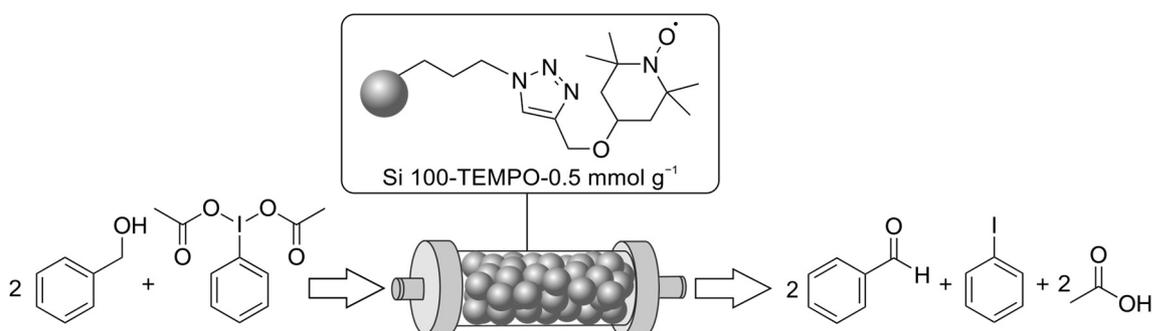


Abbildung 3-29: TEMPO-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol im kontinuierlichen Durchfluss.

Die Oxidation von Benzylalkohol wurde im kontinuierlichen Durchfluss bei verschiedenen Flussraten durchgeführt und der Umsatz des Reaktionsprodukts mittels GC bestimmt (Tabelle 3-14). Die jeweilige TOF wurde, wie zuvor beschrieben, mithilfe der Formel 3.9 berechnet. Bei der niedrigsten Flussrate von $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ konnte der höchste Umsatz von 89% erhalten werden. Mit Zunahme der Flussrate bzw. Abnahme der Retentionszeit nahm auch der Umsatz von Benzaldehyd ab, die TOF hingegen zu. Auch im kontinuierlichen Durchfluss wurde Benzylalkohol nicht bis zur Carbonsäure durchoxidiert, da im Gaschromatogramm Benzoesäure nicht gefunden wurde.

Tabelle 3-14: Umsatz und TOF der heterogenen Alkoholoxidation mit TEMPO-funktionalisiertem LiChrospher® Si 100 bei verschiedenen Flussraten.

| $F / \text{mL min}^{-1}$ | t_R / s | $p_{\text{Rück}} / \text{bar}$ | Umsatz / % | TOF / h^{-1} |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|------------|-----------------------|
| 0,05 | 816 | 5 | 89 | 3,2 |
| 0,10 | 408 | 6 | 73 | 5,3 |
| 0,50 | 82 | 12 | 48 | 17,5 |

3.4.2.3 Vergleich der homogenen und heterogenen Oxidationsreaktion

Ob sich die katalytische Aktivität eines homogenen Katalysators durch die Anbindung an eine feste Phase verändert, kann festgestellt werden, indem die Aktivität des homogenen Katalysators vor und nach der Immobilisierung verglichen wird. Als korrespondierender homogener Katalysator zum TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Material wurde 4-Propargyloxy-TEMPO verwendet. Die katalytische Aktivität von 4-Propargyloxy-TEMPO ist etwas geringer als die von reinem TEMPO (Anhang 7.8: Abbildung 7-30). Um die Alkoholoxidation im kontinuierlichen Durchfluss mit den diskontinuierlichen Bedingungen im Batch-Reaktor zu vergleichen, wurde der Umsatz gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Reaktionszeit ist als die Zeit definiert, die benötigt wird, um ein Reaktionsvolumen äquivalent zum Batch-Reaktor umzusetzen (siehe Kapitel 3.3.3).

In Abbildung 3-30 ist der Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die homogene und die heterogene Oxidation von Benzylalkohol gezeigt. Im Batch- als auch im Durchflussreaktor wurde das TEMPO-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 100-Material mit einer Beladung von $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ verwendet. Die homogene und die heterogene Oxidation von Benzylalkohol im Batch- und im Durchflussreaktor wurden unter denselben Reaktionsbedingungen (MeCN , $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{BzOH}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{BAIB}} = 0,22 \text{ mol L}^{-1}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 5 \text{ mol}\%$) durchgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen Oxidation von Benzylalkohol war deutlich höher als die der heterogenen Reaktion sowohl im Batch- als im Durchfluss. Es konnte hingegen kein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Batch-Reaktor und kontinuierlichem Durchfluss festgestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Alkoholoxidation ist gegenüber der homogenen Reaktion durch einen diffusionskontrollierten Massentransport zu den aktiven Zentren limitiert.

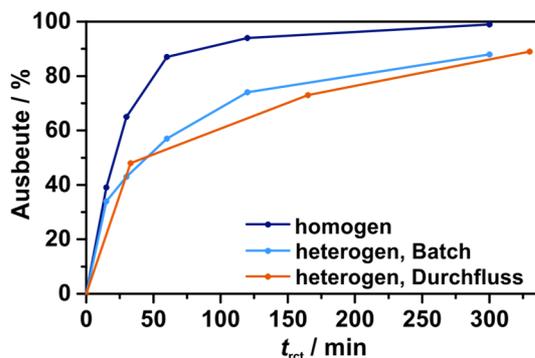


Abbildung 3-30: Vergleich der homogenen und heterogenen Oxidation von Benzylalkohol im Batch- und Durchflussreaktor (MeCN , $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{BzOH}} = 0,2 \text{ M}$, $c_{\text{BAIB}} = 0,22 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 5 \text{ mol}\%$, $L_{\text{Säule}} = 5 \text{ cm}$) für das Material Si 100-TEMPO-0,5.

3.4.2.4 Vergleich mit der Literatur

Die katalytische Aktivität des hergestellten Festbettreaktors mit TEMPO-funktionalisiertem LiChrospher® Si 100-Material wurde mit der katalytischen Aktivität der eingangs vorgestellten Durchflussreaktoren von *Bogdan et al.*^[279], *Pandarus et al.*^[280] und *Okuno et al.*^[282] verglichen. Dabei wurde die TEMPO-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol im kontinuierlichen Durchfluss betrachtet (Tabelle 3-15).

Tabelle 3-15: Vergleich der Reaktionsbedingungen, Umsatz und TOF.

| | diese Arbeit | <i>Bogdan et al.</i> ^[279] | <i>Pandarus et al.</i> ^[280] | <i>Okuno et al.</i> ^[282] |
|--|------------------------|--|--|---|
| Material | LiChrospher® Si 100 | Amberzyme® Oxirane | SiliaCat® TEMPO | Smopex®-101 |
| Beladung / mmol g ⁻¹ | 0,5 | 0,46 | 0,82 | 2,5 |
| m_{Kat} / g | 0,33 | 0,3 | 0,44 | 0,06 |
| Lösungsmittel | MeCN | DCM | DCM | DCM |
| Cooxidans* | BAIB (1,1 Äq.) | NaOCl/KBr (1,5/0,1 Äq.) | NaOCl/KBr (2,5/0,1 Äq.) | NaOCl/KBr (2,5/2,5 Äq.) |
| c_{Reakt} / mol L ^{-1**} | 0,2 | 0,088 | 0,1 | 0,1 |
| T / °C | 40 | 0 | 20 | RT |
| F / mL min ^{-1**} | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 0,1 |
| t_{R} / s | 408 | 288 | 192 | 240 |
| Umsatz / % | 73 | > 99 | 100 | 99 |
| TOF / h ⁻¹ | 5,3 | 3,8 | 0,83 | 4,2 |

*bezogen auf Benzylalkohol

**bezogen auf die Gesamtlösung

Während *Bogdan et al.* und *Okuno et al.* polymere Trägermaterialien zur Immobilisierung von TEMPO verwendeten, setzten *Pandarus et al.* wie in der vorliegenden Arbeit SiO₂-Trägermaterialien ein. In allen vorgestellten Literaturarbeiten wurde die Alkoholoxidation mit NaOCl als Cooxidans (*Anelli*-Bedingungen) durchgeführt, während in dieser Arbeit BAIB als Cooxidationsmittel verwendet wurde. Dies hat den Vorteil, dass Alkohol und Cooxidationsmittel in derselben Phase gelöst werden können und somit ein vereinfachter Reaktionsaufbau mit nur einer Pumpe realisiert werden kann.

Während *Bogdan et al.* und *Okuno et al.* eine ähnliche TOF aufwiesen, war die katalytische Aktivität des von *Pandarus et al.* verwendeten, kommerziell erhältlichen SiliaCat® TEMPO (Firma SiliCycle) deutlich schlechter. Ein Grund dafür könnte sein, dass hier die TOF bei unterschiedlichen Retentionszeiten verglichen wurde. Für die in dieser Arbeit im kontinuierlichen Durchfluss

etablierte TEMPO-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol konnte z. B. im Vergleich zu *Bogdan et al.* bei der gleichen Flussrate zwar ein Umsatz, jedoch eine höhere TOF erhalten werden. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Retentionszeit des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Durchflussreaktors bei der gleichen Flussrate viel länger ist als bei *Bogdan et al.* Bei einer kürzeren Retentionszeit, d. h. bei einer höheren Flussrate, ist die TOF sogar noch viel höher (siehe Kapitel 3.4.2.2). Folglich zeigt der in dieser Arbeit etablierte heterogene Katalysator für die TEMPO-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol mit BAIB als Cooxidationsmittel auch im Vergleich zu den bisher existierenden Katalysatorsystemen im kontinuierlichen Durchfluss eine hohe katalytische Aktivität.

3.5 Mehrstufensynthese im kontinuierlichen Durchfluss

Die beiden im kontinuierlichen Durchfluss etablierten Festbettreaktoren mit Aminopropyl- und TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Materialien wurden abschließend in Reihe geschaltet, um (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat über zwei Stufen aus Benzylalkohol herzustellen (Abbildung 3-31).

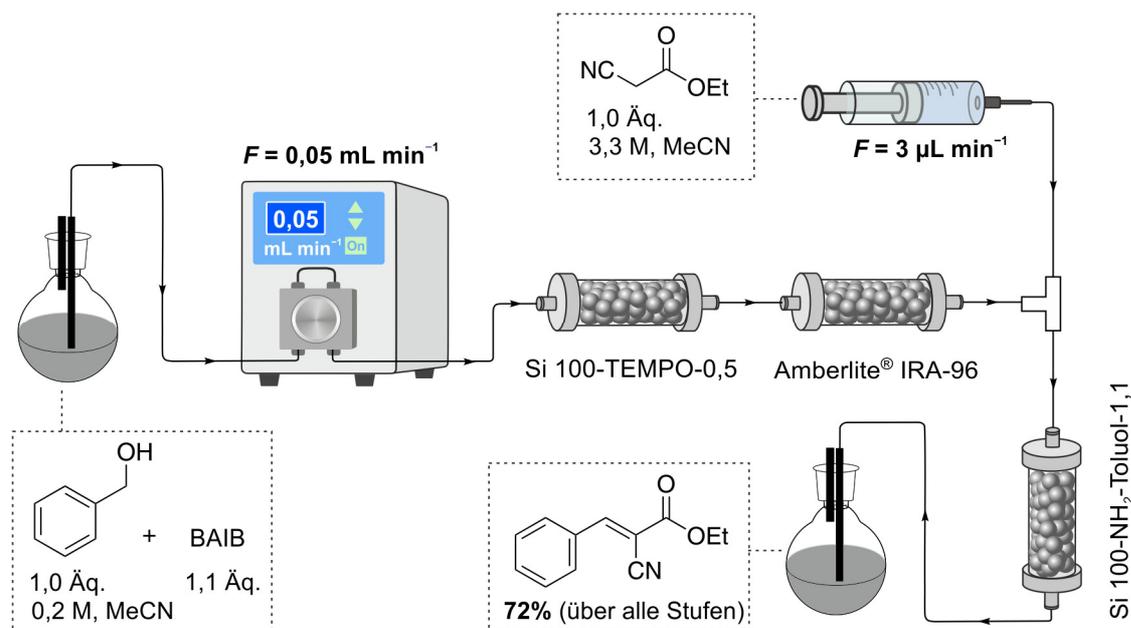


Abbildung 3-31: Schematischer Aufbau der in Reihe geschalteten Festbettreaktoren zur Herstellung von (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat ausgehend von Benzylalkohol über zwei Stufen.

Die Herausforderung der mehrstufigen Synthese bestand darin, die im ersten Reaktionsschritt entstehende Essigsäure aus dem System zu entfernen. Da die Amino-Gruppe bei Kontakt mit der Essigsäure durch eine Säure-Base-Reaktion in das Ammoniumsalz überführt und damit katalytisch deaktiviert wird, stellt die Essigsäure für die basische Aminopropyl-Gruppe im zweiten Reaktionsschritt ein Katalysatorgift dar.

Die bei der Oxidationsreaktion freigesetzte Essigsäure wurde mithilfe einer zusätzlichen Scavenger-Säule, welche hinter den Festbettreaktor mit TEMPO-Funktionalität platziert wurde, gebunden. Als Scavenger-Material wurde Amberlite[®] IRA-96 verwendet, ein auf Poly(styrol-*co*-divinylbenzol) basierendes Harz mit einer tertiären Amino-Gruppe.

Bei der heterogenen Katalyse im Batch-Reaktor können die Reaktionsbedingungen für jeden Syntheseschritt einer mehrstufigen Synthese einzeln und unabhängig voneinander optimiert werden. Im kontinuierlichen Durchfluss hingegen müssen die gewählten Reaktionsbedingungen mit allen Reaktionen der Synthesesequenz kompatibel sein. Die Wahl der Reaktionsparameter

wie Flussrate, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur muss daher im Hinblick auf die Gesamtausbeute erfolgen.

Als Lösungsmittel für die mehrstufige Synthese von (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat wurde Acetonitril verwendet. Die Auswahl des Lösungsmittels war aufgrund der Löslichkeit von BAIB im ersten Schritt der Synthesesequenz (Oxidationsreaktion) stark eingeschränkt (Kapitel 3.4.2.1). Im Fall der *Knoevenagel*-Kondensation stellte Acetonitril nicht das optimale Lösungsmittel dar, jedoch konnte aufgrund der Durchführung der Synthesesequenz bei 40 °C die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der Umsatz pro Zeit erhöht werden. Um einen nahezu vollständigen Reaktionsumsatz zu erhalten, wurde die Reaktionslösung mit einer geringen Flussrate von 0,05 mL min⁻¹ mithilfe einer HPLC-Pumpe durch den Reaktor gepumpt. Das Cooxidationsmittel BAIB (1,1 Äq., $c_{\text{BAIB}} = 0,22 \text{ mol L}^{-1}$) wurde im geringen Überschuss zu Benzylalkohol (1,0 Äq., $c_{\text{BzOH}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) eingesetzt. Im Anschluss an die Oxidationsreaktion wurde der nächste Reaktant Ethylcyanoacetat ($c_{\text{Ethylcyanoacetat}} = 3,3 \text{ mol L}^{-1}$ in Acetonitril) zur Reaktionslösung mithilfe einer Spritzenpumpe mit einer Flussrate von 3 $\mu\text{L min}^{-1}$ über ein T-Stück hinzugegeben (Abbildung 3-31). Unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung von Benzylalkohol zu Benzaldehyd wurde Ethylcyanoacetat zu Benzaldehyd in einem Molverhältnis von 1:1 eingesetzt. Die Volumenzunahme durch die Zugabe des zweiten Reaktanten konnte hierbei vernachlässigt werden. Um die Synthese bei 40 °C durchzuführen, wurden die in Reihe geschalteten Festbettreaktoren in einem Säulenofen platziert.

Einzelnen für sich betrachtet, lieferte die Oxidation von Benzylalkohol unter den gegebenen Reaktionsbedingungen einen Umsatz von 89%, während bei der *Knoevenagel*-Kondensation von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat ein Umsatz von 91% erzielt werden konnte. Wie zuvor in Kapitel 3.3.3.1 gezeigt wurde, lieferte der heterogene Katalysator in Acetonitril im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln einen nur moderaten Umsatz. Der hohe Reaktionsumsatz ist hier zum einen der erhöhten Temperatur von 40°C und einer geringeren Konzentration der Reaktanten im Lösungsmittel geschuldet.

Der Gesamtumsatz des Reaktionsprodukts über zwei Stufen, welcher mittels GC bestimmt wurde, betrug 72%. Da der heterogene Katalysator im Fall der Oxidationsreaktion und der *Knoevenagel*-Kondensation im Batch- als auch im Durchflussreaktor ungefähr die gleiche katalytische Aktivität besaß, liegt der Vorteil der Durchflusskatalyse somit in der Zeitersparnis, die man durch die direkte Abtrennung des Katalysators hat. Das bedeutet, je mehr Reaktionsschritte hintereinander in einer mehrstufigen Sequenz gemacht werden, desto effizienter ist das Syntheseverfahren.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, allgemeingültige Konzepte der heterogenen Katalyse sowohl im Bereich der Synthese neuer Trägermaterialien als auch bei der Anwendung heterogener Katalysatoren im Batch- und im Durchflussreaktor zu erarbeiten.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine neuartige Synthesestrategie zur Herstellung von porösen PDVB-Fasern basierend auf dem Elektrospinnen von PDVB-Nanopartikeln entwickelt. Die Anforderungen an die elektrogewebenen Fasern wie hohe Oberfläche, stabile Porenstruktur und hohe Lösungsmittelbeständigkeit konnten durch die Einführung einer porösen Struktur innerhalb der Fasern und durch eine starke intra- und interpartikuläre Vernetzung umgesetzt werden.

Der Einfluss verschiedener Syntheseparameter wie Partikelgröße und Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion auf die Fasermorphologie und die Porenbildung innerhalb der PDVB-Fasern wurde systematisch untersucht. Der resultierende Faserdurchmesser und die Fasermorphologie sind stark von der Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion (PVP-Anteil, Verhältnis PDVB:PVP) abhängig, während die Porengröße ausschließlich von der Partikelgröße bestimmt wird. Somit wird die Porengröße durch einen einzigen Parameter kontrolliert und lässt sich unabhängig vom Faserdurchmesser einstellen. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber anderen Strategien zur Porengenerierung in Fasern, deren Poren von einer Reihe von Parametern beeinflusst wird. Darüber hinaus wird ein universeller Einsatz der PDVB-Fasern als Trägermaterial für Katalysatoren durch die hohe Lösungsmittelbeständigkeit der hergestellten Fasern in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ermöglicht. Durch die Einführung einer porösen Struktur innerhalb der Fasern konnten Oberflächen im Bereich von 30–70 m² g⁻¹ erreicht werden, die durch weitere Optimierung der Templatenfernung noch erhöht werden können.

Weiterhin wurde die hier gezeigte Synthesestrategie zur Herstellung von Copolymerfasern aus Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikeln verwendet. Die Chlor-Gruppen konnten erfolgreich in Azid-Gruppen überführt werden, welche für die Immobilisierung funktioneller Gruppen über eine Click-Reaktion genutzt werden können. Dies konnte beispielhaft für die kovalente Anbindung eines TEMPO-Derivats gezeigt werden.

Die hier vorgestellte Synthesestrategie stellt somit einen allgemeingültigen Ansatz zur Herstellung von stark vernetzten, porösen Fasern dar, welcher sich auf eine Vielzahl von Polymeren übertragen lässt. Durch die Einführung verschiedener funktioneller Gruppen eröffnet sich eine große Zahl an Anwendungsmöglichkeiten.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden organisch modifizierte SiO₂-Materialien mit verschiedenen katalytischen Funktionalitäten hergestellt und mittels N₂-Physisorption, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie systematisch charakterisiert. Anschließend wurden die Einflüsse der Material- und Reaktionsparameter auf die katalytische Aktivität untersucht.

Zunächst wurden Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher[®] Si-Materialien in einer basenkatalysierten *Knoevenagel*-Kondensation mit Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat eingesetzt. Unter Verwendung des polaren Lösungsmittels Ethanol zeigte der heterogene Katalysator im Batch- und im Durchflussreaktor eine hohe katalytische Aktivität, die vergleichbar mit der des äquivalenten homogenen Katalysators unter gleichen Bedingungen war. Im Fall unpolarer Lösungsmittel wurden grundsätzlich niedrigere Umsätze beobachtet, was durch eine schlechtere Stabilisierung des Übergangszustandes erklärt werden kann. Allerdings erzielte der immobilisierte Katalysator in unpolaren Lösungsmittel unerwartet höhere Reaktionsumsätze als der homogene Katalysator, was auf eine Wechselwirkung der polaren Reaktanten mit der ebenfalls polaren Oberfläche des Trägermaterials in dem unpolaren Reaktionssystem zurückzuführen ist. Beim Vergleich Aminopropyl-funktionalisierter LiChrospher[®] Si-Materialien verschiedener Porengröße konnten Unterschiede in der katalytischen Aktivität festgestellt werden. Bei hohen Beladungen traten bei dem Material mit der kleineren Porengröße diffusionslimitierende Effekte auf, die zu einer Verminderung des Reaktionsumsatzes führten.

Des Weiteren wurden TEMPO-funktionalisierte LiChrospher[®] Si-Materialien für die selektive Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit BAIB als Cooxidans im Batch- und im Durchflussreaktor eingesetzt. Auch hier wurde eine Abnahme der katalytischen Aktivität bei hoher Beladung beobachtet, was mit einer limitierten Porenzugänglichkeit durch den Raumanspruch der TEMPO-Funktionalität begründet werden kann. Sowohl im Batch-Reaktor als auch im kontinuierlichen Durchfluss zeigte der hergestellte TEMPO-Katalysator eine hohe Aktivität, welche unter den gegebenen Bedingungen die Aktivitäten vergleichbarer Literaturarbeiten überschritt.

Abschließend wurde eine mehrstufige Synthese von (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat, ausgehend von Benzylalkohol, im kontinuierlichen Durchfluss durch in Reihenschaltung der Festbettreaktoren realisiert. Dies demonstriert die breite Anwendbarkeit und Kombinierbarkeit von Durchflussreaktoren und unterstreicht die synthetischen Möglichkeiten der Methode.

Diese Arbeit stellt einen wichtigen Schritt zur Entwicklung und Etablierung immobilisierter homogener Katalysatorsysteme dar. So wird zum einen ein neues Trägermaterial auf Basis von Polydivinylbenzol vorgestellt und darüber hinaus werden die Anforderungen an Trägermaterial, Reaktionsbedingungen und Katalysator aufgeklärt.

Um eine breite Anwendung immobilisierter homogener Katalysatoren zu ermöglichen, sind weitere Entwicklungen im Bereich der Trägermaterialien erforderlich. Zwar zeigten die in dieser Arbeit hergestellten Polymerfasern hohe Oberflächen von bis zu $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, jedoch werden für die Realisierung hoher Beladungen deutlich größere Oberflächen benötigt, vergleichbar mit anorganischen, mesoporösen Materialien wie den hier angewendeten LiChrospher[®] Si-Materialien mit ca. $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Da bei der vorgestellten Synthesestrategie die unzureichende Entfernung des Templats das Erreichen noch höherer Oberflächen verhindert, ist es notwendig, die Templatenfernung durch Lösungsmittelextraktion weiter zu optimieren. Alternativ kann auch die chemische Zersetzung des Templats zu geringeren Templatrückständen und damit höheren Oberflächen führen. Als Templatpolymer scheinen hier Polyester wie Polycarbonat oder Polylactid, die durch eine basische Behandlung selektiv zersetzt werden können, besonders vielversprechend.

Darüber hinaus kann der in dieser Arbeit aufgezeigte Einfluss von Porengröße und Beladung auf die Aktivität des immobilisierten Katalysators gezielt genutzt werden, um die Selektivitäten von Reaktionen zu steuern. Dies kann durch die maßgeschneiderte Einstellung des Porendurchmessers auf den sterischen Anspruch der Reaktanten erfolgen. Im Fall des TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si-Materials kann so z. B. die bevorzugte Oxidation von sterisch anspruchsvollen primären oder sekundären Alkoholen beeinflusst werden. Weiterhin können die hier vorgestellten Trägermaterialien durch Immobilisierung enantioselektiver Katalysatoren wie z. B. der *MacMillan*-Katalysator^[304,305] auf enantioselektive Synthesen erweitert werden.

Aufbauend auf der in dieser Arbeit vorgestellten, zweistufigen Synthese im kontinuierlichen Durchfluss können Festbettreaktoren auch für längere und anspruchsvollere Synthesesequenzen genutzt werden. Als Beispiel kann hier die Synthese des Wirkstoffs (S)-Rolipram^[306] dienen, der über eine komplexe Synthesesequenz durch die Aneinanderreihung von vier verschiedenen Festbettreaktoren dargestellt werden konnte. Eine große Herausforderung stellt dabei die exakte Abstimmung der verschiedenen Reaktionsparameter wie Lösungsmittel und Flussrate sowie das Auftreten von Nebenprodukten dar, wie in dieser Arbeit bereits für eine zweistufige Sequenz gezeigt werden konnte.

Die hohe Effizienz und die einfache Maßstabsvergrößerung von Syntheseansätzen im kontinuierlichen Durchfluss werden die Anwendung immobilisierter Katalysatoren vor dem Hintergrund zunehmender Automatisierung in Produktion und Forschung weiter etablieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Charakterisierungsmethoden

Rasterelektronenmikroskopie

Die morphologische Charakterisierung der hergestellten Materialien wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop des Modells Merlin der Firma Carl Zeiss durchgeführt. Für die Messungen wurden eine Beschleunigungsspannung von 3 kV und ein Probenstrom von 120 pA gewählt. Der eingestellte Arbeitsabstand befand sich im Bereich von 2–4 mm. Für den Elektronenstrahl wurde der crossover-free-Modus und für die Bildgenerierung wurde der Pixel- oder der Liniendurchschnittswert eingestellt. Als Detektor wurde entweder der Inlens-Detektor oder der SE2-Detektor verwendet. Vor den Messungen wurden die Proben mit einem Platinfilm beschichtet. Zur Auswertung der REM-Aufnahmen wurde das Programm ImageJ verwendet. Für die Bestimmung der Anzahlverteilung und des entsprechenden Mittelwertes der Polymernanopartikel wurden mindestens 1000 Partikel vermessen. Der durchschnittliche Faserdurchmesser der elektrotrogesponnenen Nanofasern wurden aus den Durchmessern von mindestens 50 Fasern bestimmt.

N₂-Physisorptionsmessungen

Stickstoff Adsorption-Desorptionsmessungen wurden bei 77 K mit einem Gerät des Typs Quadrasorb evo von Quantachrome Instruments durchgeführt. Um eventuell adsorbiertes Wasser zu entfernen, wurden die Proben vor der Messung mindestens 12 h bei 80 °C unter vermindertem Druck an einer Degasser-Station der Firma Quantachrome Instruments ausgeheizt. Der Messbereich umfasste 40 Punkte für die Adsorption und 54 Punkte für die Desorption zwischen einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,01$ und $p/p_0 = 0,99$. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm ASiQwin 4.0 der Firma Quantachrome Instruments. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte nach der BET-Methode. Die Porengrößenverteilung und das Porenvolumen wurden aus dem Desorptionsast mithilfe der BJH-Methode bestimmt, wobei ein moving point average von 5 angewendet wurde.

Elementaranalyse (CHN-Analyse)

Für die Elementaranalysen diente ein CHN-Analysator Flash EA-1112 Series von Thermo Scientific (Waage: Mettler Toledo UMX2).

Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential

Die Messungen der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung und des Zetapotentials wurden mit einem Gerät des Modells Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments durchgeführt. Das Gerät ist mit einem He-Ne-Laser der Wellenlänge 633 nm und einer Leistung von max. 4 mW ausgestattet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt und als Dispersionsmedium wurde Wasser verwendet.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungen wurden mit einem Tensiometer TD 2 der Firma Lauda gemessen. Für die Messungen wurde die Ringmethode nach *Du Noüy* benutzt. Der Pt-Ir-Ring mit bekanntem Radius wurde vor der Messung durch Glühen gereinigt. Die Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt.

FT-IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem ALPHA FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Optics. Die Spektren wurden in einem Messbereich von 4000–400 cm^{-1} aufgenommen mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Für eine Messung wurden 100 Scans aufsummiert. Abhängig von der untersuchten Probe wurde ein Diamant-ATR-Modul, ein DRIFT-Modul oder ein universelles Probenmodul für KBr-Presslinge verwendet. Für die quantitative Analyse wurden stets KBr-Presslinge aus 2,5 mg Probensubstanz und 197,5 mg KBr hergestellt.

Thermogravimetrische Analyse

Die Untersuchungen mittels Thermogravimetrie wurden mit einem Gerät des Modells STA 409 PC Luxx der Firma Netzsch durchgeführt. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} erhöht, bis eine Temperatur von 800 °C erreicht wurde.

ESR-Spektroskopie

ESR-Messungen wurden mit einem ESP 300 Spektrometer von Bruker bei RT durchgeführt. Bei allen Messungen betrug die Mikrowellenfrequenz 9,78 GHz und die Mikrowellenleistung 200 mW. Für die quantitative Bestimmung der Spinkonzentration (Anzahl der Spins pro Gramm) wurde eine Weichpech-Probe, welche aus amorph angeordnetem Kohlenstoff besteht, zur Kalibrierung verwendet.

Rheometer

Die Viskosität wurde mit einem MCR 302 Rheometer von Anton Paar bei 20 °C gemessen. Es wurde ein Kegel-Platte-Messsystem mit einem Durchmesser von 50 mm und einem Kegelwinkel von 1° verwendet. Die Spaltgröße wurde auf 1 mm gesetzt. Die Messungen wurden bei einer konstanten Scherrate durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Advance II 400 MHz (AV 400) der Firma Bruker Biospin bei RT aufgenommen. Zur vollständigen Charakterisierung wurden folgende Spektren aufgenommen: ¹H, ¹³C, COSY, HMBC und HSQC. Die aufgenommenen Spektren wurden auf nicht deuterierte Lösungsmittelsignale nach Literaturwerten kalibriert.^[307] Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ in ppm angegeben. Für die Signalmultiplizitäten wurden die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett und m = Multiplet verwendet. Kopplungen wurden mit dem Symbol *J* gekennzeichnet und in Hz angegeben. Die Nummerierung der Produkte für die NMR-Analyse kann von der IUPAC-Nomenklatur abweichen.

HRMS/ESI

Die ESI-MS Messungen wurden mit einem micrOTOF II der Firma Bruker Daltonics durchgeführt.

Gaschromatographie

Die Analysen mittels Gaschromatographie wurden mit einem Gerät des Modells HP 5890 Series II der Firma Hewlett mit einer Kapillarsäule DB-Wax 17 (Agilent Technologies, $L_{\text{Säule}} = 30$ m, $d_{\text{Säule}} = 0,32$ mm) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor. Sowohl Injektor als auch Detektor besaßen eine Temperatur von 250 °C. Der Druck betrug 0,8 bar und der Splitfluss 2,2 mL min⁻¹.

HPLC-Pumpe und Säulenofen

Die katalysierten Reaktionen im kontinuierlichen Durchfluss wurden mit einer HPLC-Pumpe des Modells Hitachi L-600 von Merck durchgeführt. Zum Temperieren der Säulen wurde ein Säulenofen des Modells Hitachi Column Oven L-7300 der Firma Merck verwendet.

5.2 Verwendete Chemikalien und Materialien

In Tabelle 5-1, Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3 sind sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, Polymere und Lösungsmittel aufgelistet.

Tabelle 5-1: Liste der verwendeten Chemikalien.

| Chemikalie | Hersteller | Reinheitsgrad |
|---|----------------|---------------|
| (3-Aminopropyl)trimethoxysilan | TCI | ≥ 98% |
| Anthracen | Aldrich | 99% |
| 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) | Wako Chemicals | – |
| 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) | Aldrich | 98% |
| Benzaldehyd | Aldrich | ≥ 99,5% |
| Benzylalkohol | Sigma-Aldrich | ≥ 99% |
| (3-Chloropropyl)trimethoxysilan | Aldrich | ≥ 97% |
| N-Chlorsuccinimid | Aldrich | 98% |
| Ethylcyanoacetat | Aldrich | ≥ 98% |
| Bisacetoxyiodbenzol | Aldrich | 98% |
| N,N-Diisopropylethylamin | Carl-Roth | 99,5% |
| Divinylbenzol, isomere Mischung | Aldrich | 80% |
| Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz | Carl-Roth | 99% |
| HCl, 4,0 M in Dioxan | Sigma | – |
| Hexadecan | TCI | ≥ 98% |
| 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl | Aldrich | 97% |
| Kupfer(I)-iodid | Sigma-Aldrich | 98% |
| Natriumazid | Sigma-Aldrich | 99% |
| Natriumdodecylsulfat | Sigma | 98% |
| Natriumhydrid, Dispersion in Mineralöl | Aldrich | 60% |
| Natriumsulfat | J.T. Baker | 99% |
| Pentafluorophenylhydrazin | Aldrich | 97% |
| Propargylbromid, 80 Gew% in Toluol | Alfa-Aesar | – |
| Propylamin | Acros | 98% |
| Tetrabutylammoniumiodid | Aldrich | 98% |
| 4-Vinylbenzylchlorid | Aldrich | 90% |

Tabelle 5-2: Liste der verwendeten Polymere für das Elektrospinnen.

| Polymer | Molekulargewicht / g mol ⁻¹ | Hersteller |
|---------------------|--|------------|
| Polyethylenoxid | $M_w = 1.000.000$ | Alfa Aesar |
| Polyvinylpyrrolidon | $M_w = 1.300.000$ | Alfa Aesar |

Tabelle 5-3: Liste der verwendeten Lösungsmittel.

| Lösungsmittel | Hersteller | Reinheitsgrad |
|---------------------------------|----------------|--------------------------|
| Acetonitril | Carl-Roth | 99,5% |
| Acetonitril | Acros Organics | 99,8%, Wasser < 50 ppm |
| Dichlormethan | VWR | ≥ 99,5% |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | VWR | ≥ 99,7% |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | Acros Organics | 99,8%, Wasser < 50 ppm |
| Dimethylsulfoxid | VWR | ≥ 99,7% |
| Ethanol | VWR | ≥ 99,8% |
| Ethanol | Acros Organics | ≥ 99,5%, Wasser < 50 ppm |
| Ethylacetat | VWR | ≥ 99,5% |
| Methanol | VWR | ≥ 99,8% |
| Methyl- <i>tert</i> -Butylether | Acros Organics | 99% |
| n-Pentan | Acros Organics | ≥ 99%, Wasser < 50 ppm |
| Toluol | Acros Organics | 99,8%, Wasser < 50 ppm |

Chemikalien zur Polymerisation

Die Monomere Divinylbenzol und 4-Vinylbenzylchlorid wurden durch Filtration über basischem Aluminiumoxid (Acros Organics, Korngrößenverteilung 50–200 µm, Porengröße 60 Å, pH = 9–10) von den zugesetzten Inhibitoren befreit.

Chromatographie

Zur säulenchromatographischen Reinigung der Produkte wurde Kieselgel 60 M (Macherey Nagel, Korngrößenverteilung 0,04–0,063 mm, Porengröße 60 Å, pH = 7) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Fertigfolien POLYGRAM[®] SIL G/UV₂₅₄ (Macherey Nagel, beschichtet mit Kieselgel 60) verwendet. Zur Detektion wurde Licht der Wellenlänge 254 nm verwendet.

Trägermaterialien

Für die Immobilisierung der Organokatalysatoren auf Silica wurden als vollporöse Trägermaterialien LiChrospher[®] Si 60 und LiChrospher[®] Si 100 der Firma Merck eingesetzt. In Tabelle 5-4 sind die Angaben des Herstellers zu den Materialien zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Angaben des Herstellers zu LiChrospher[®] Si 60 und LiChrospher[®] Si 100.

| | LiChrospher [®] Si 60 | LiChrospher [®] Si 100 |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Partikelgröße | 5 μm | 5 μm |
| Porengröße | 60 \AA | 100 \AA |
| Porenvolumen | 0,85 mL g^{-1} | 1,25 mL g^{-1} |
| spezifische Oberfläche | 700 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.3.1 Miniemulsionspolymerisation

5.3.1.1 PDVB-Latices (AAV1)

Eine Lösung aus DVB, HD und AIBN wurde zu einer wässrigen SDS-Lösung gegeben und 30 min bei 990 rpm gerührt. Anschließend wurde die Emulsion in ein Glasgefäß mit einer Höhe von 9,5 cm und einem Durchmesser von 2,5 cm überführt. Für die Ultraschall-Behandlung der Emulsion wurde ein Ultraschall-Homogenisator HD 2200 der Firma Bandelin verwendet. Die Sonotrode (Höhe 13 cm, Durchmesser 1,3 cm) wurde ca. 1 cm vom Boden des Glasgefäßes platziert. Die Amplitude wurde auf 40% reguliert und es wurde im Pulsiermodus (Pulsstufe 7: Arbeitsschritt 0,7 s, Ruheschritt 0,3 s) gearbeitet, um die Temperaturerhöhung zu begrenzen. Zusätzlich wurde die Probe während der Beschallung mit Eis gekühlt, um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern. Die erhaltene Miniemulsion wurde 18 h bei 72 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Die resultierenden PDVB-Latices wurden je nach Angabe mit oder ohne weitere Aufreinigung verwendet. Eine Aufreinigung erfolgte durch Dialyse der PDVB-Latices in H₂O. Es wurde ein Dialyseschlauch mit einem MWCO von 6000–8000 Da verwendet und das Lösungsmittel (500 mL) wurde jeweils nach 4 h, 8 h und nach 18 h getauscht.

Die Zusammensetzungen der Miniemulsionen sind in Tabelle 5-5,

Tabelle 5-6 und Tabelle 5-7 aufgeführt. Die Angaben des DVB-Anteils in Gew% wurden auf das Gesamtgewicht bezogen. Der SDS-Anteil in Gew% wurde im Verhältnis zum Monomeranteil angegeben.

Tabelle 5-5: Zusammensetzungen der Miniemulsionen mit variierender Ultraschalldauer.

| Versuch | SDS / | | H ₂ O / | DVB / | | HD / | AIBN / | Ultraschall- |
|---------|-------|------|--------------------|-------|------|-------|--------|--------------|
| | g | Gew% | | g | Gew% | | | |
| V4.2-1 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 7 |
| V4.2-2 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 15 |
| V4.2-3 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 30 |
| V4.2-4 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 60 |
| V4.2-5 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 120 |
| V4.2-6 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-7 | 0,300 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 240 |

Tabelle 5-6: Zusammensetzungen der Miniemulsionen mit variierendem Anteil an SDS.

| Versuch | SDS / | | H ₂ O / | DVB / | | HD / | AIBN / | Ultraschall- dauer / s |
|---------|-------|------|--------------------|-------|------|-------|--------|---------------------------|
| | g | Gew% | | g | Gew% | | | |
| V4.2-8 | 0,030 | 1 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-9 | 0,075 | 2,5 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-10 | 0,150 | 5 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-11 | 0,300 | 10 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-12 | 0,600 | 20 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-6 | 0,900 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |

Tabelle 5-7: Zusammensetzung der Miniemulsionen mit variierendem Anteil an DVB.

| Versuch | SDS / | | H ₂ O / | DVB / | | HD / | AIBN / | Ultraschall- dauer / s |
|---------|-------|------|--------------------|-------|------|-------|--------|---------------------------|
| | g | Gew% | | g | Gew% | | | |
| V4.2-13 | 0,900 | 30 | 12,0 | 3,0 | 20 | 0,125 | 0,050 | 180 |
| V4.2-14 | 0,600 | 30 | 13,0 | 2,0 | 13 | 0,125 | 0,033 | 180 |
| V4.2-15 | 0,300 | 30 | 14,0 | 1,0 | 7 | 0,125 | 0,018 | 180 |
| V4.2-16 | 0,150 | 30 | 14,5 | 0,5 | 3 | 0,125 | 0,010 | 180 |

5.3.1.2 Poly(DVB-co-VBC)-Latices (AAV2)

Für die Darstellung von Copolymerdispersionen aus DVB und VBC mittels Miniemulsionspolymerisation wurde analog zur Synthese von PDVB-Latices vorgegangen. Die Angaben des gesamten Monomeranteils in Gew% wurden auf das Gesamtgewicht bezogen. Der SDS-Anteil in Gew% wurde im Verhältnis zum Monomeranteil angegeben.

Die Miniemulsionen wurden aus 3 g (20 Gew%) Monomer (DVB:VBC im Verhältnis 90:10), 0,900 g (30 Gew%) SDS, 0,125 g HD, 0,050 g AIBN und 12 g H₂O hergestellt. Für den Homogenisierungsschritt wurde eine Ultraschalldauer von 180 s gewählt. Die dispergierten Nanopartikel wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

5.3.2 Elektrospinnen

5.3.2.1 Aufbau und Durchführung Elektrospinnen

Der Aufbau für das Elektrospinnen bestand aus einer Spritzenpumpe des Modells 11 Plus Dual Syringe Pump 70-2209 des Herstellers Harvard Apparatus und zwei 1-Kanal-Hochspannungsquellen des Modells TSI-HV-Serie ± 30 kV/0,3 mA des Herstellers Scientific Instruments. Der Kollektor bestand aus einer Messingscheibe, welche mit Aluminiumfolie überzogen wurde. Es wurden 5 mL Spritzen und Kanülen mit einem Innendurchmesser von 0,80 mm der Firma Braun verwendet. Die Kanülen wurden abgeschnitten und glattgeschliffen. Die Luftfeuchtigkeit konnte durch Einleitung von synthetischer Luft auf den gewünschten Wert gesenkt werden. Das Elektrospinnen erfolgte bei einer Luftfeuchtigkeit von 20% und einer Temperatur von 22 °C. Der Abstand von Kanülen spitze zu Kollektor wurde auf 15–30 cm eingestellt. Das Elektrospinnen wurde bei einer angelegten Hochspannung von 10–12 kV und einer Vorschubrate von $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ durchgeführt.

5.3.2.2 Herstellung der Elektrospinn dispersionen mit PEO (AAV3)

Zur Herstellung einer Elektrospinn dispersion wurden 0,5 g eines Polymerlatex zu einer Lösung aus 200 mg PEO ($M_w = 1.000.000 \text{ g mol}^{-1}$) in 4,5 g H₂O gegeben. Um eine vollständige Homogenisierung der Elektrospinn dispersion zu erreichen, wurde diese über Nacht gerührt. Der PEO-Anteil entsprach 4 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Elektrospinn dispersion. Das Massenverhältnis von Polymerlatex:PEO entsprach 1:2.

5.3.2.3 Herstellung der Elektrospinn dispersionen mit PVP (AAV4)

Zur Herstellung einer Elektrospinn dispersion wurden ein Polymerlatex zu einer Lösung aus PVP ($M_w = 1.300.000 \text{ g mol}^{-1}$) in EtOH gegeben. Um eine vollständige Homogenisierung der Elektrospinn dispersionen zu erreichen, wurden diese über Nacht gerührt. Die Zusammensetzungen der Elektrospinn dispersionen wurden hinsichtlich des PVP-Anteils und des Gewichtsverhältnisses PDVB:PVP variiert.

In Tabelle 5-8 sind die Zusammensetzungen der Elektrospinn dispersionen aufgeführt. Die Angaben des PVP-Anteils in Gew% wurden auf das Gesamtgewicht der Elektrospinn dispersion bezogen. Das Verhältnis von Polymerlatex zu PVP wurde als Gewichtsverhältnis angegeben.

Tabelle 5-8: Zusammensetzungen der Elektrospinnndispersionen mit PVP.

| Methode | PVP / | | EtOH / g | Polymerlatex / g | Polymerlatex:PVP |
|---------|-------|------|-------------|------------------|------------------|
| | g | Gew% | | | |
| M1 | 0,300 | 4 | 5,7 | 1,0 | 2:3 |
| M2 | 0,300 | 4 | 5,2 | 1,5 | 3:3 |
| M3 | 0,300 | 4 | 4,7 | 2,0 | 4:3 |
| M4 | 0,300 | 4 | 4,2 | 2,5 | 5:3 |
| M5 | 0,300 | 4 | 3,7 | 3,0 | 6:3 |
| M6 | 0,300 | 5 | 4,7 | 1,0 | 2:3 |
| M7 | 0,300 | 5 | 4,2 | 1,5 | 3:3 |
| M8 | 0,300 | 5 | 3,7 | 2,0 | 4:3 |
| M9 | 0,300 | 5 | 3,2 | 2,5 | 5:3 |
| M10 | 0,300 | 5 | 2,7 | 3,0 | 6:3 |
| M11 | 0,300 | 6 | 3,7 | 1,0 | 2:3 |
| M12 | 0,300 | 6 | 3,2 | 1,5 | 3:3 |
| M13 | 0,300 | 6 | 2,7 | 2,0 | 4:3 |
| M14 | 0,300 | 6 | 2,2 | 2,5 | 5:3 |
| M15 | 0,300 | 6 | 1,7 | 3,0 | 6:3 |

5.3.3 Vernetzung von elektrogesponnenen Fasern

5.3.3.1 Vernetzung von Fasern mit PEO als Spinnpolymer (AAV5)

Um die elektrogesponnenen Fasern vor einer Beschädigung bei der Vernetzungsreaktion durch den Magnetrührfisch zu schützen, wurden die Fasern in einen Teebeutel gefüllt. Unter Argon-Atmosphäre wurden 0,250 g Fasern zu 25 mL DMF hinzugegeben. Das Lösungsmittel mit den Fasern wurde entgast, indem 15 min Argon durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Um die Vernetzungsreaktion zu starten, wurden 0,065 g V-70 hinzugefügt und die Lösung wurde bei RT zwei Tage lang gerührt. Anschließend wurde das Spinnpolymer PEO durch Waschen mit H₂O und EtOH (jeweils zwei Tage) entfernt und die erhaltenen Fasern unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet.

5.3.3.2 Vernetzung von Fasern mit PVP als Spinnpolymer (AAV6)

Um die elektrogenesponnenen Fasern vor einer Beschädigung bei der Vernetzungsreaktion durch den Magnetrührfisch zu schützen, wurden die Fasern in einen Teebeutel gefüllt. Unter Argon-Atmosphäre wurden 0,250 g Fasern zu 25 mL EtOAc hinzugegeben. Das Lösungsmittel mit den Fasern wurde entgast, indem 15 min Argon durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Um die Vernetzungsreaktion zu starten, wurden 0,070 g (0,43 mmol) AIBN bei 72 °C hinzugefügt und die Lösung wurde zwei Tage gerührt. Anschließend wurde das Spinnpolymer PVP durch Waschen mit H₂O und EtOH (jeweils zwei Tage) und mit DCM (einen Tag) entfernt. Zuletzt wurden die Fasern unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet.

5.3.4 Herstellung von TEMPO-funktionalisierten Fasern

5.3.4.1 Azidierung der vernetzten Poly(DVB-co-VBC)-Fasern (AAV7)

Für die Herstellung der Poly(DVB-co-VBC)-Fasern wurden die Copolymerlatices aus AAV2 verwendet. Die Elektrosinndispersion wurde nach der Arbeitsvorschrift AAV4 hergestellt und die Zusammensetzung M9 (Tabelle 5-8) verwendet. Die Vernetzung wurde nach AAV6 durchgeführt. Es wurde eine theoretische Beladung der Chlor-Gruppen von 0,66 mmol g⁻¹ (1,0 Äq.) der Ansatzberechnungen zugrunde gelegt.

In 10 mL DMSO wurden 0,080 g (1,2 mmol, 18 Äq.) Natriumazid und 0,005 g (0,016 mmol, 0,24 Äq.) Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) gelöst. Das Lösungsmittel wurde zuvor entgast, indem 15 min Argon durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Anschließend wurden der Reaktionslösung 0,100 g der vernetzten Poly(DVB-co-VBC)-Fasern hinzugefügt und die Lösung wurde zwei Tage bei 60 °C gerührt. Die erhaltenen Azid-funktionalisierten Fasern wurden extensiv mit H₂O, EtOH und DCM gewaschen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet.

5.3.4.2 Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (AAV8)

Für die Immobilisierung von TEMPO wurden die nach AAV7 hergestellten Azid-funktionalisierten Fasern verwendet. Es wurde eine theoretische Beladung der Azid-Gruppen von 0,66 mmol g⁻¹ der Ansatzberechnungen zugrunde gelegt.

Unter Argon-Atmosphäre wurden 0,003 g (0,016 mmol, 0,20 Äq.) CuI, 0,043 g (0,33 mmol, 5,0 Äq.) *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) und 0,042 g (0,20 mmol, 3,0 Äq.) 4-Propargyloxy-TEMPO in 10 mL DMSO gelöst. Das Lösungsmittel wurde zuvor entgast, indem 15 min Argon

durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Der Reaktionslösung wurden 0,100 g der Azid-funktionalisierten Fasern hinzugefügt und diese wurde zwei Tage bei 60 °C gerührt. Die erhaltenen TEMPO-funktionalisierten Fasern wurden extensiv mit einer Na₂EDTA-Lösung (5 Gew% in H₂O), MeCN, EtOH und DCM gewaschen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet.

5.3.5 Oberflächenfunktionalisierung von LiChrospher® Si

Der Berechnung der eingesetzten Mengen wurde eine Oberflächenbedeckung des SiO₂-Materials mit Hydroxy-Gruppen von $\alpha_{OH} = 8 \mu\text{mol m}^2$ zugrunde gelegt. Bei den Trägermaterialien LiChrospher® Si 60 und LiChrospher® Si 100 wurde von einer Oberfläche von 700 m² g⁻¹ bzw. 390 m² g⁻¹ ausgegangen, was einer Beladung mit Silanol-Gruppen von 5,6 mmol g⁻¹ bzw. 3,1 mmol g⁻¹ entspricht. Um adsorbiertes Wasser zu entfernen, wurden die Trägermaterialien vor der Funktionalisierung unter Argon-Atmosphäre unter vermindertem Druck bei 100 °C über Nacht ausgeheizt.

5.3.5.1 LiChrospher® Si mit Aminopropyl-Funktionalität (AAV9)

Unter Argon-Atmosphäre wurde das ausgeheizte SiO₂-Trägermaterial in trockenem Lösungsmittel suspendiert. Die Suspension wurde mit APTMS versetzt und 18 h bei 80 °C und 250 rpm gerührt. Das funktionalisierte Material wurde mehrfach mit MeOH/H₂O (1:1) und MeOH gewaschen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet. Die eingesetzten Äquivalente an APTMS beziehen sich auf die Menge der Silanol-Gruppen. Reaktionsansätze mit mehr als 0,200 g SiO₂-Trägermaterial wurden mithilfe eines KPG-Rührers mit derselben Rührgeschwindigkeit durchmischt.

In Tabelle 5-9 und Tabelle 5-10 sind die eingesetzten Mengen der jeweils verwendeten SiO₂-Materialien und Reagenzien aufgeführt.

Tabelle 5-9: Funktionalisierung von LiChrospher® Si 60 mit APTMS.

| Versuch | LiChrospher® Si 60 / | | | APTMS / | | Lösungsmittel | | Temperatur / °C |
|---------|-------------------------|-------|-----|---------|----|---------------|-----|--------------------|
| | mmol | g | Äq. | mmol | µL | / mL | | |
| V5.1-1 | 0,28 | 0,050 | 0,1 | 0,028 | 5 | Toluol | 3,0 | 80 |
| V5.1-2 | 0,28 | 0,050 | 0,2 | 0,056 | 10 | Toluol | 3,0 | 80 |
| V5.1-3 | 0,28 | 0,050 | 0,5 | 0,14 | 24 | Toluol | 3,0 | 80 |

Tabelle 5-10: Funktionalisierung von LiChrospher® Si 100 mit APTMS.

| Versuch | LiChrospher® Si 100 / | | APTMS / | | | Lösungsmittel / mL | Temperatur / °C | |
|---------|--------------------------|-------|---------|-------|----|-----------------------|--------------------|----|
| | mmol | g | Äq. | mmol | µL | | | |
| V5.1-4 | 0,16 | 0,050 | 0,1 | 0,016 | 3 | Toluol | 3 | 80 |
| V5.1-5 | 0,16 | 0,050 | 0,2 | 0,032 | 6 | Toluol | 3 | 80 |
| V5.1-6 | 0,16 | 0,050 | 0,5 | 0,080 | 14 | Toluol | 3 | 80 |
| V5.1-7 | 0,16 | 0,050 | 0,5 | 0,080 | 14 | EtOH | 3 | 70 |

5.3.5.2 LiChrospher® Si 100 mit Azidopropyl-Funktionalität (AAV10)

Unter Argon-Atmosphäre wurde das ausgeheizte SiO₂-Trägermaterial in trockenem Toluol suspendiert. Die Suspension wurde mit AzPTMS und H₂O versetzt und 18 h bei 80 °C und 250 rpm gerührt. Das funktionalisierte Material wurde mehrfach mit MeOH/H₂O (1:1) und MeOH gewaschen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet. Die eingesetzten Äquivalente an APTMS beziehen sich auf die Menge der Silanol-Gruppen. Reaktionsansätze mit mehr als 0,200 g SiO₂-Trägermaterial wurden mithilfe eines KPG-Rührers mit derselben Rührgeschwindigkeit durchmischt.

In Tabelle 5-11 sind die eingesetzten Mengen der jeweils verwendeten SiO₂-Materialien und Reagenzien aufgeführt.

Tabelle 5-11: Funktionalisierung von LiChrospher® Si 100 mit AzPTMS.

| Versuch | LiChrospher® Si 100 / | | AzPTMS / | | | H ₂ O / µL | Toluol / mL |
|---------|-----------------------|-------|----------|-------|-------|--------------------------|----------------|
| | mmol | g | Äq. | mmol | g | | |
| V5.2-1 | 0,16 | 0,050 | 0,5 | 0,080 | 0,016 | – | 3 |
| V5.2-2 | 0,16 | 0,050 | 0,5 | 0,080 | 0,016 | 10 | 3 |
| V5.2-3 | 0,16 | 0,050 | 0,2 | 0,032 | 0,007 | 10 | 3 |
| V5.2-4 | 0,16 | 0,050 | 0,1 | 0,016 | 0,003 | 10 | 3 |

5.3.5.3 LiChrospher® Si 100 mit TEMPO-Funktionalität (AAV11)

Unter Argon-Atmosphäre wurden 0,10 Äq. CuI, 12 Äq. DIPEA und 1,8 Äq. 4-Propargyloxy-TEMPO in Toluol gelöst. Anschließend wurden 1,0 Äq. Azidopropyl-funktionalisiertes LiChrospher® Si 100 der Reaktionslösung hinzugefügt und diese 24 h bei 50 °C und 250 rpm gerührt. Pro 0,017 g funktionalisiertem SiO₂ wurde 1 mL Toluol eingesetzt. Das erhaltene

TEMPO-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 100 wurde extensiv mit einer Na₂EDTA-Lösung (5 Gew% in H₂O), MeCN, EtOH und DCM gewaschen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet. Als Grundlage für die Ansatzberechnung wurde zuvor die Beladung der jeweiligen Azidopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100 mittels CHN-Analyse bestimmt. Reaktionsansätze mit mehr als 0,200 g SiO₂-Trägermaterial wurden mithilfe eines KPG-Rührers bei derselben Rührgeschwindigkeit durchmischt.

In Tabelle 5-12 sind die eingesetzten Mengen der jeweils verwendeten funktionalisierten SiO₂-Materialien und Reagenzien aufgeführt.

Tabelle 5-12: Funktionalisierung von LiChrospher[®] Si 100 mit 4-Propargyloxy-TEMPO.

| Versuch | funktionalisiertes LiChrospher [®] Si / | | 4-Propargyloxy- TEMPO / | | DIPEA / | | CuI | | |
|---------|---|-------|----------------------------|-------|---------|------|------|-------|-----|
| | mmol | g | mmol | g | mmol | µL | mmol | mg | |
| V5.2-5 | Si 100-N ₃ -1,0 | 0,050 | 0,050 | 0,090 | 0,019 | 0,60 | 101 | 0,005 | 1,0 |
| V5.2-6 | Si 100-N ₃ -0,6 | 0,030 | 0,050 | 0,054 | 0,011 | 0,36 | 61 | 0,003 | 0,6 |
| V5.2-7 | Si 100-N ₃ -0,4 | 0,020 | 0,050 | 0,036 | 0,008 | 0,24 | 41 | 0,002 | 0,4 |

5.3.6 Knoevenagel-Kondensation

5.3.6.1 Homogene Katalyse (AAV12)

Zuerst wurde eine Stammlösung ($c_{\text{Propylamin}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) aus 82 µL (1,0 mmol) Propylamin in 4,92 mL des jeweiligen Lösungsmittels angesetzt. Anschließend wurden 102 µL (1,0 mmol, 1,0 Äq.) Benzaldehyd sowie 107 µL (1 mmol, 1,0 Äq.) Ethylcyanoacetat im entsprechenden Lösungsmittel gelöst und mit Propylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 5 h bei RT oder 40 °C und 400 rpm gerührt. Als Lösungsmittel wurde entweder EtOH und DMSO verwendet.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Reaktionslösungen sind in Tabelle 5-13 aufgeführt.

Tabelle 5-13: Zusammensetzungen der Reaktionslösungen der homogenen Katalyse.

| Propylamin (Stammlösung) / | | | Lösungsmittel / | c / |
|----------------------------|-------|-------|-----------------|-----|
| Äq. | mmol | mL | | |
| 0,050 | 0,050 | 0,250 | 2,04 | 0,4 |
| 0,025 | 0,025 | 0,125 | 2,17 | 0,4 |
| 0,010 | 0,010 | 0,050 | 2,24 | 0,4 |
| 0,050 | 0,050 | 0,250 | 0,79 | 0,8 |

5.3.6.2 Heterogene Katalyse im Batch-Reaktor (AAV13)

Es wurde eine Lösung aus 90 μL (0,88 mmol, 1,0 Äq.) Benzaldehyd sowie 94 μL (0,88 mmol, 1,0 Äq.) Ethylcyanoacetat in dem entsprechenden Lösungsmittel hergestellt. Nach Zugabe des heterogenen Katalysators wurde die Suspension 5 h bei RT oder 40 °C und 400 rpm gerührt. Als Lösungsmittel wurde entweder EtOH, DMSO, MTBE, DCM, MeCN oder Hexan verwendet. Zur Wiederverwendung des heterogenen Katalysators wurde dieser nach der Reaktion durch Zentrifugation abgetrennt und dreimal mit EtOH gewaschen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet.

Zur Entnahme eines Aliquots wurde die Suspension 2 min bei 7000 rpm zentrifugiert, sodass das Aliquot vom klaren Überstand entnommen werden konnte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch schnellstmöglich resuspendiert.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Reaktionsansätze sind in Tabelle 5-14 aufgeführt.

Tabelle 5-14: Zusammensetzungen der Reaktionsansätze der heterogenen Katalyse.

| | funktionalisiertes LiChrospher [®] Si / | | | Lösungsmittel / mL | c / mol L ⁻¹ |
|------------------------------------|--|-------|-------|-----------------------|----------------------------|
| | Äq. | mmol | g | | |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 0,050 | 0,044 | 0,040 | 2,02 | 0,4 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 0,025 | 0,022 | 0,020 | 2,02 | 0,4 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 2,02 | 0,4 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-1,1 | 0,050 | 0,044 | 0,040 | 0,92 | 0,8 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-0,9 | 0,025 | 0,022 | 0,024 | 2,02 | 0,4 |
| Si 100-NH ₂ -Toluol-0,5 | 0,025 | 0,022 | 0,044 | 2,02 | 0,4 |
| Si 100-NH ₂ -EtOH-0,7 | 0,025 | 0,022 | 0,031 | 2,02 | 0,4 |
| Si 60-NH ₂ -Toluol-1,9 | 0,025 | 0,022 | 0,012 | 2,02 | 0,4 |
| Si 60-NH ₂ -Toluol-1,0 | 0,025 | 0,022 | 0,022 | 2,02 | 0,4 |

5.3.6.3 Heterogene Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss (AAV14)

Für die heterogene Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss wurden HPLC-Säulen verwendet, welche mit dem nach Vorschrift AAV9 hergestellten Material Si 100-NH₂-1,1 gepackt wurden. Es wurden HPLC-Säulen mit einem Innendurchmesser von 0,46 cm eingesetzt. Die Säulen hatten entweder eine Länge von 5 cm oder 10 cm und damit ein Volumen von 0,83 cm³ oder 1,66 cm³. Die Packungsdichte des SiO₂-Materials in der Säule betrug 0,4 g cm⁻³.

Vor der Reaktion wurde zuerst der Festbettreaktor mit dem jeweiligen Lösungsmittel konditioniert, indem 10 mL bzw. 20 mL Lösungsmittel (je nach Säulenlänge) mit einer Flussrate von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ durch den Reaktor gepumpt wurde. Für die Durchführung der Reaktion im kontinuierlichen Durchfluss bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Säulenofen verwendet. Die Säule wurde vor der Reaktion 20 min bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ vortemperierte.

Es wurde eine Lösung aus Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat im entsprechenden Lösungsmittel mit einer Konzentration der Reaktanten von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ oder $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt. Die Lösung wurde mithilfe einer HPLC-Pumpe mit der jeweiligen Flussrate über einen Filter durch den Festbettreaktor gepumpt. Als Lösungsmittel wurde entweder EtOH oder DMSO verwendet. Zur Bestimmung des Umsatzes des Reaktionsprodukts wurde ca. 1 mL der Reaktionslösung aufgefangen und ein Aliquot entnommen.

5.3.6.4 Umsatzbestimmung mittels GC (AAV15)

Zur Verwendung als interner Standard wurde eine Lösung ($c_{\text{Anthracen}} = 0,06 \text{ mol L}^{-1}$) aus 0,428 g (2,4 mmol) Anthracen in 40 mL Toluol hergestellt.

Für die Kalibrierreihe wurde eine Stammlösung ($c_{(E)\text{-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) aus 0,020 g (0,10 mmol) (E)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat in 2 mL MTBE angesetzt. Durch weitere Verdünnung der Stammlösung wurden die Kalibrierlösungen erstellt, die in Tabelle 5-15 aufgeführt sind. Die daraus resultierende Kalibriergerade ist im Anhang 7.7 (Abbildung 7-21) gezeigt.

Tabelle 5-15: Zusammensetzung der Kalibrierlösungen.

| Kalibrierlösung | Stammlösung / | | MTBE / μL | interner Standard / μL |
|-----------------|---------------|---------------|-------------------------|--------------------------------------|
| | mmol | μL | | |
| 100% | 0,020 | 400 | – | 200 |
| 80% | 0,016 | 320 | 80 | 200 |
| 60% | 0,012 | 240 | 160 | 200 |
| 40% | 0,008 | 160 | 240 | 200 |
| 20% | 0,004 | 80 | 320 | 200 |

Zur Umsatzbestimmung mittels GC wurde der Kalibrierlösung oder der Reaktionslösung mit einer anfänglichen Konzentration der Reaktanten von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ein Aliquot von $50 \mu\text{L}$ entnommen und dieses mit $200 \mu\text{L}$ des internen Standards und $350 \mu\text{L}$ MTBE versetzt. Bei Reaktionslösungen mit einer anfänglichen Konzentration der Reaktanten von $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ wurde ein Aliquot

von 25 μL entnommen und dieses anschließend mit 200 μL des internen Standards und 375 μL MTBE versetzt.

Bei der Auftrennung mittels GC wurde die Anfangstemperatur von 60 $^{\circ}\text{C}$ (isothermal für 2 min) kontinuierlich mit einer Heizrate von 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ erhöht, bis eine Endtemperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$ (isothermal für 15 min) erreicht wurde.

5.3.7 Oxidationsreaktion

5.3.7.1 Homogene Katalyse (AAV16)

In einem Ultraschallbad wurde die entsprechende Menge BAIB in MeCN gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 4-Propargyloxy-TEMPO und 78 μL (0,750 mmol, 1,0 Äq.) Benzylalkohol versetzt und 5 h bei RT oder 40 $^{\circ}\text{C}$ und 350 rpm gerührt.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Reaktionslösungen sind in Tabelle 5-16 aufgeführt.

Tabelle 5-16: Zusammensetzungen der Reaktionslösungen der homogenen Katalyse.

| 4-Propargyloxy-TEMPO / | | | BAIB / | | | MeCN / | c / |
|------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|---------------------|
| Äq. | mmol | g | Äq. | mmol | g | mL | mol L ⁻¹ |
| 0,10 | 0,075 | 0,016 | 1,1 | 0,825 | 0,266 | 3,67 | 0,2 |
| 0,05 | 0,038 | 0,008 | 1,1 | 0,825 | 0,266 | 3,67 | 0,2 |
| 0,01 | 0,008 | 0,002 | 1,1 | 0,825 | 0,266 | 3,67 | 0,2 |

5.3.7.2 Heterogene Katalyse im Batch-Reaktor (AAV17)

Vor der Reaktion wurde das immobilisierte TEMPO in das entsprechende Oxoammoniumsalz überführt. Dazu wurde nach einer Vorschrift von Weik et.al.^[234] vorgegangen und eine Lösung aus 6,0 Äq. NCS in 4,00 mL DCM angesetzt. Diese Lösung wurde mit 5,0 Äq. HCl (4 M) in Dioxan versetzt und ca. 5 min bei RT gerührt, bis eine Gelbfärbung zu erkennen war. Danach wurden 1,0 Äq. TEMPO-funktionalisiertes LiChrospher[®] Si 100 hinzugefügt, die Suspension 15 min leicht geschüttelt und der Überstand abgetrennt. Abschließend wurde das Material mehrfach mit DCM gewaschen und bei RT an der Luft getrocknet.

Für die Oxidationsreaktion wurde zuerst eine Lösung aus 0,266 g (0,825 mmol, 1,1 Äq.) BAIB im Ultraschallbad in 3,67 mL MeCN hergestellt. Danach wurden 78 μL (0,75 mmol, 1,0 Äq.)

Benzylalkohol hinzugefügt. Nach Zugabe des heterogenen Katalysators wurde die Suspension 5 h bei RT oder 40 °C und 350 rpm gerührt.

Zur Entnahme eines Aliquots wurde die Suspension 2 min bei 7000 rpm zentrifugiert, sodass das Aliquot vom klaren Überstand entnommen werden konnte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch schnellstmöglich resuspendiert.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Reaktionsansätze der Vorbehandlung des TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100 und der heterogenen Katalyse sind in Tabelle 5-17 und Tabelle 5-18 aufgeführt.

Tabelle 5-17: Zusammensetzungen der Reaktionsansätze der Vorbehandlung des TEMPO-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100.

| | funktionalisiertes LiChrospher [®] Si 100/ | | NCS / | | HCl (4 M)/ | |
|------------------|---|-------|-------|-------|------------|-------|
| | mmol | g | mmol | g | mmol | μL |
| Si 100-TEMPO-0,9 | 0,038 | 0,042 | 0,23 | 0,030 | 0,19 | 0,048 |
| Si 100-TEMPO-0,5 | 0,038 | 0,075 | 0,23 | 0,030 | 0,19 | 0,048 |
| Si 100-TEMPO-0,3 | 0,038 | 0,125 | 0,23 | 0,030 | 0,19 | 0,048 |
| Si 100-TEMPO-0,5 | 0,075 | 0,150 | 0,45 | 0,060 | 0,38 | 0,094 |
| Si 100-TEMPO-0,5 | 0,008 | 0,015 | 0,05 | 0,006 | 0,04 | 0,009 |

Tabelle 5-18: Zusammensetzungen der Reaktionsansätze der heterogenen Katalyse.

| | funktionalisiertes LiChrospher [®] Si 100/ | | | MeCN / | c / |
|------------------|---|-------|-------|--------|---------------------|
| | Äq. | mmol | g | mL | mol L ⁻¹ |
| Si 100-TEMPO-0,9 | 0,05 | 0,038 | 0,042 | 3,67 | 0,2 |
| Si 100-TEMPO-0,5 | 0,05 | 0,038 | 0,075 | 3,67 | 0,2 |
| Si 100-TEMPO-0,3 | 0,05 | 0,038 | 0,125 | 3,67 | 0,2 |
| Si 100-TEMPO-0,5 | 0,10 | 0,075 | 0,150 | 3,67 | 0,2 |
| Si 100-TEMPO-0,5 | 0,01 | 0,008 | 0,015 | 3,67 | 0,2 |

5.3.7.3 Heterogene Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss (AAV18)

Für die heterogene Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss wurden HPLC-Säulen verwendet, welche mit dem nach den Vorschriften AAV10 und AAV11 hergestellten Material Si 100-TEMPO-0,5 gepackt wurden. Die HPLC-Säulen besaßen einen Innendurchmesser von 0,46 cm und eine Länge von 5 cm und damit ein Volumen von 0,83 cm³. Die Packungsdichte des SiO₂-Materials in der Säule betrug ca. 0,4 g cm⁻³.

Die gepackte Säule wurde vor der Reaktion mit einer Lösung aus 0,126 g (0,95 mmol, 6,0 Äq.) NCS in 12,0 mL DCM, welche mit (0,79 mmol, 5,0 Äq.) HCl (4 M) in Dioxan versetzt wurde, vorbehandelt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0,1 mL min⁻¹ durch die Säule geleitet. Anschließend wurde der Festbettreaktor mit 20 mL MeCN mit ($F = 0,5$ mL min⁻¹) gespült. Der Festbettreaktor wurde vor der Reaktion im kontinuierlichen Durchfluss bei 40 °C in einem Säulenofen 20 min bei 40 °C vortemperiert.

Für die Oxidationsreaktion wurde eine Lösung aus Benzylalkohol (1,0 Äq.) und BAIB (1,1 Äq.) in MeCN mit einer Konzentration von 0,2 mol L⁻¹ ($c_{\text{BAIB}} = 0,22$ mol L⁻¹) hergestellt. Die Lösung wurde mithilfe einer HPLC-Pumpe mit der entsprechenden Flussrate über einen Filter durch den Festbettreaktor, welcher in einem Säulenofen (40 °C) positioniert wurde, gepumpt. Zur Bestimmung des Umsatzes des Reaktionsprodukts wurde 1 mL der Reaktionslösung aufgefangen und ein Aliquot entnommen.

5.3.7.4 Umsatzbestimmung mittels GC (AAV19)

Zuerst wurde eine Lösung ($c_{\text{Benzaldehyd}} = 1,0$ mol L⁻¹) aus 102 µL Benzaldehyd in 898 µL MTBE hergestellt. Anschließend wurde dieser Lösung 100 µL entnommen und mit 1,90 mL MTBE versetzt, um eine Stammlösung ($c_{\text{Benzaldehyd}} = 0,05$ mol L⁻¹) für die Kalibrierreihe herzustellen. Durch weitere Verdünnung der Stammlösung wurden die Kalibrierlösungen erstellt, die in Tabelle 5-19 aufgeführt sind. Die daraus resultierende Kalibriergerade ist im Anhang 7.7 (Abbildung 7-23) gezeigt. Als interner Standard wurde Hexadecan verwendet.

Tabelle 5-19: Zusammensetzung der Kalibrierlösungen.

| Kalibrierlösung | Stammlösung / | | MTBE / µL | interner Standard / µL |
|-----------------|---------------|-----|-----------|------------------------|
| | mmol | µL | | |
| 100% | 0,030 | 600 | – | 10 |
| 80% | 0,024 | 480 | 120 | 10 |
| 60% | 0,018 | 360 | 240 | 10 |
| 40% | 0,012 | 240 | 360 | 10 |
| 20% | 0,006 | 120 | 480 | 10 |

Zur Umsatzbestimmung mittels GC wurde der Kalibrierlösung oder der Reaktionslösung mit einer anfänglichen Benzaldehydkonzentration von 0,2 mol L⁻¹ ein Aliquot von 150 µL entnommen und dieses mit 10 µL des internen Standards und 450 µL MTBE versetzt.

Bei der Auftrennung mittels GC wurde die Anfangstemperatur von 60 °C (isothermal für 1 min) zuerst kontinuierlich mit einer Heizrate von 1,5 °C min⁻¹ auf 80 °C (isothermal für 1 min) und anschließend mit einer Heizrate von 15 °C min⁻¹ auf die Endtemperatur von 250 °C (isothermal für 8 min) erhöht.

5.3.8 Mehrstufensynthese im kontinuierlichen Durchfluss

5.3.8.1 Heterogene Katalyse im kontinuierlichen Durchfluss (AAV20)

Der Aufbau der in Reihe geschalteten Festbettreaktoren ist in Abbildung 3-31 dargestellt. Für den ersten Schritt der heterogenen Oxidationsreaktion im kontinuierlichen Durchfluss wurde eine HPLC-Säule mit dem nach den Vorschriften AAV10 und AAV11 hergestellten Material Si 100-TEMPO-0,5 verwendet. Eine Lösung aus Benzylalkohol (1,0 Äq., $c_{\text{BzOH}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) und BAIB (1,1 Äq., $c_{\text{BAIB}} = 0,22 \text{ mol L}^{-1}$) in MeCN wurde mit einer Flussrate von 0,05 mL min⁻¹ durch das System gepumpt (HPLC-Pumpe). Die Scavenger-Säule zum Abfangen von Essigsäure wurde nach Vorschrift AAV21 selber gepackt. Als zweiter Festbettreaktor wurde eine HPLC-Säule eingesetzt, welche mit dem nach Vorschrift AAV9 hergestellten Material Si 100-NH₂-1,1 gefüllt war. Über ein T-Stück wurde mithilfe einer Spritzenpumpe ($F = 3 \mu\text{L min}^{-1}$) eine Lösung aus Ethylcyanoacetat (1,0 Äq., $c_{\text{Ethylcyanoacetat}} = 3,3 \text{ mol L}^{-1}$) in MeCN zugefügt. Die Synthesesequenz im kontinuierlichen Durchfluss wurde bei 40 °C durchgeführt. Dazu wurden alle Reaktoren in einem Säulenofen positioniert. Zur Bestimmung des Umsatzes des Reaktionsprodukts wurde 1 mL der Reaktionslösung aufgefangen und ein Aliquot entnommen.

Vor der Reaktion wurde die Säule mit dem TEMPO-Katalysator analog zu AAV18 mit einer Lösung aus NCS und HCl vorbehandelt. Das komplette System aus in Reihe geschalteter Festbettreaktoren wurde mit 20 mL MeCN ($F = 0,05 \text{ mL min}^{-1}$) gespült. Ebenfalls wurde das System vor der Reaktion in einem Säulenofen 20 min bei 40 °C vortemperiert.

5.3.8.2 Scavenger-Säule (AAV21)

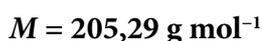
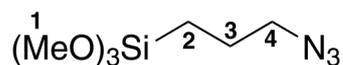
Zur Herstellung der Scavenger-Säule wurde eine HPLC-Säule ($d_{\text{Säule}} = 0,46 \text{ cm}$, $L_{\text{Säule}} = 10 \text{ cm}$, $V_{\text{Säule}} = 1,66 \text{ cm}^3$) mit ca. 1,1 g Amberlite® IRA-96 (Sigma-Aldrich, Packungsdichte von 0,67 g cm⁻³) gepackt. Dazu wurde das Amberlite® IRA-96 in MeCN aufgeschlämmt und über einen Trichter in die Stahlsäule gefüllt. Während des Packvorganges wurde die Säule in ein Ultraschallbad gehängt, damit eine dichte Packung entsteht.

5.3.8.3 Umsatzbestimmung mittels GC (AAV22)

Der Umsatz von (*E*)-Ethyl-2-cyano-3-phenylacrylat (Produkt über zwei Stufen) wurde mittels GC mithilfe der Kalibrierreihe aus AAV15 bestimmt. Dazu wurde der Reaktionslösung mit einer anfänglichen Konzentration der Reaktanten von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ein Aliquot von $100 \text{ }\mu\text{L}$ entnommen und dieses mit $200 \text{ }\mu\text{L}$ des internen Standards Anthracen ($c_{\text{Anthracen}} = 0,06 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) und $250 \text{ }\mu\text{L}$ MTBE verdünnt. Bei der Auftrennung mittels GC wurde ebenfalls analog zu AAV15 vorgegangen.

5.4 Synthesevorschriften

(3-Azidopropyl)trimethoxysilan^[308,309]

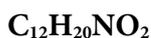
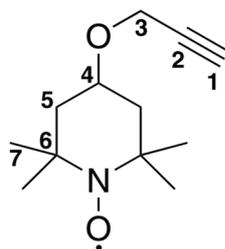


Eine Suspension aus 2,00 mL (11,0 mmol, 1,0 Äq.) (3-Chloropropyl)trimethoxysilan, 0,406 g (1,10 mmol, 0,10 Äq.) TBAI und 3,58 g (55,0 mmol, 5,0 Äq.) Natriumazid in 25 mL trockenem MeCN wurde unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Die Suspension wurde 50 h unter Rückfluss (ca. 80 °C) gekocht. Anschließend wurde der Feststoffanteil mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL trockenem n-Pentan aufgenommen und eine Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Sofern weiterer Feststoff ausfiel, wurde erneut mit einer Umkehrfritte filtriert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1,55 g (7,55 mmol) des Produktes als farblose Flüssigkeit erhalten, was einer Ausbeute von 69% entspricht. Die Reinheit des Produkts wurde durch das Verhältnis von Edukt zu Produkt im NMR ermittelt und betrug 85%. Es wurde ohne zusätzliche Aufreinigung weiterverwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,57 (s, 9H, H-1), 3,26 (t, J = 6,8 Hz, 2H, H-4), 1,74–1,67 (m, 2H, H-3), 0,71–0,68 (m, 2H, H-2); **¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 52,8 (C-4), 49,7 (C-1), 21,6 (C-3), 5,5 (C-2); **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2944, 2842, 2099, 1460, 1345, 1276, 1243, 1193, 1088, 820; **HRMS/ESI (+):** [M + Na]⁺ berechnet für C₆H₁₅N₃O₃Si: m/z = 228,0775; gefunden: m/z = 228,0775.

(3-Chloropropyl)trimethoxysilan:

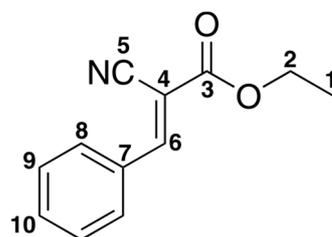
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,57 (s, OCH₃), 3,53 (t, J = 6,8 Hz, CH₂Cl), 1,91–1,84 (m, CH₂CH₂CH₂), 0,79–0,75 (m, SiCH₂); **¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 49,7 (OCH₃) 46,4 (CH₂Cl), 25,4 (CH₂CH₂CH₂), 5,9 (SiCH₂).

2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-propynyloxy)piperidin-1-oxyl^[269]

$$M = 210,30 \text{ g mol}^{-1}$$

Unter Argon-Atmosphäre wurde eine Lösung aus 0,850 g (21,3 mmol, 1,2 Äq.) Natriumhydrid in 100 mL trockenem DMF hergestellt und auf 0 °C gekühlt. Der Lösung wurden 3,00 g (17,4 mmol, 1,0 Äq.) 4-Hydroxy-TEMPO hinzugefügt und 30 min gerührt. Danach wurde bei 0 °C langsam 2,50 mL (22,4 mmol, 1,3 Äq.) Propargylbromid hinzugegeben, die Lösung auf RT erwärmt und 3 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 100 mL H₂O versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (5 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (5 x 50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde unter vermindertem Druck bei 40 °C das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Silicagel, 10% EtOAc in Hexan) aufgereinigt. Es wurden 2,38 g (11,3 mmol) eines orangenen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 65% entspricht. Für die Charakterisierung mittels NMR wurden 0,030 g (1,43 mmol) des Produkts in CDCl₃ gelöst und mit 0,028 g (1,43 mmol, 1 Äq.) Pentafluorophenylhydrazin reduziert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4,17 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H, H-3), 3,89–3,82 (m, 1H, H-4), 2,42 (dd (t), $J_1 = J_2 = 2,3$ Hz, 1H, H-1), 2,00–1,88 (m, 2H, H_e-5), 1,53 (dd (t), $J_1 = J_2 = 12,0$ Hz, 2H, H_a-5), 1,25 (s, 6H, H_e-7), 1,19 (s, 6H, H_a-7); **¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 80,2 (C-2), 74,2 (C-1), 69,8 (C-4), 59,8 (C-6), 55,4 (C-3), 44,3 (C-5), 32,0 (C_e-7), 20,8 (C_a-7); **HRMS/ESI (+):** $[M + Na]^+$ berechnet für C₁₂H₂₀NO₂: $m/z = 233,1386$; gefunden: $m/z = 233,1393$; **CHN-Analyse:** berechnet für C₁₂H₂₀NO₂: C 68,54; H 9,59; N 6,66%; gefunden: C 68,72; H 9,66; N 6,64%.

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

$$M = 201,23 \text{ g mol}^{-1}$$

In 10 mL EtOH wurden 1,02 mL (10,0 mmol, 1,0 Äq.) Benzaldehyd und 1,07 mL (10,0 mmol, 1,0 Äq.) Ethylcyanoacetat gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 0,041 mL (0,500 mmol, 0,05 Äq.) Propylamin versetzt und 3 h bei RT gerührt. Zur Fällung des Produktes wurde die Reaktionslösung mit 0,5 mL H₂O versetzt und anschließend über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit H₂O gewaschen. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck bei 40 °C über Nacht getrocknet. Es wurden 1,80 g (8,94 mmol) des Produktes erhalten, was einer Ausbeute von 89% entspricht.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,25 (s, 1H, H-6), 7,99 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-8), 7,60–7,49 (m, 3H, H-9, H-10), 4,39 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H, H-2), 1,40 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, H-1); **¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** 162,6 (C-3), 155,2 (C-6), 131,4 (C-10), 131,6 (C-7), 131,2 (C-8), 129,4 (C-9), 115,6 (C-5), 103,2 (C-4), 62,9 (C-2), 14,3 (C-1); **HRMS/ESI (+):** [M + Na]⁺ berechnet für C₁₂H₁₁NO₂: $m/z = 224,0682$; gefunden: $m/z = 224,0685$; **CHN-Analyse:** berechnet für C₁₂H₁₁NO₂: C 71,63; H 5,51; N 6,96%; gefunden: C 71,65; H 6,85; N 5,56%.

6 Literatur

- [1] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley, Weinheim, **2008**.
- [2] M. Ferré, R. Pleixats, M. Wong Chi Man, X. Cattoën, *Green Chem.* **2016**, *18*, 881–922.
- [3] S. Rostamnia, E. Doustkhah, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28238–28248.
- [4] T. E. Kristensen, T. Hansen, *European J. Org. Chem.* **2010**, 3179–3204.
- [5] F. Cozzi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1367–1390.
- [6] A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 650–679.
- [7] M. Benaglia, A. Puglisi, F. Cozzi, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3401–3429.
- [8] A. Kirschning, W. Solodenko, K. Mennecke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5972–5990.
- [9] C. Wiles, P. Watts, *European J. Org. Chem.* **2008**, 1655–1671.
- [10] J. Wegner, S. Ceylan, A. Kirschning, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4583–4592.
- [11] R. Munirathinam, J. Huskens, W. Verboom, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1093–1123.
- [12] R. Porta, M. Benaglia, A. Puglisi, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 2–25.
- [13] D. Webb, T. F. Jamison, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 675–680.
- [14] J. Britton, C. L. Raston, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1250–1271.
- [15] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 2275–2286.
- [16] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670–5703.
- [17] J. H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner, *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [18] G. R. Mitchell, Ed. , *Electrospinning: Principles, Practice and Possibilities*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2015**.
- [19] S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2016**.
- [20] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151–1170.
- [21] V. Thavasi, G. Singh, S. Ramakrishna, B. Liu, A. Kumar, S. Ramakrishna, M. Khayet, C. M. Lukehart, G. A. Olah, D. H. Reneker, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 205–221.
- [22] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223–2253.
- [23] G. Taylor, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1964**, *280*, 383–397.

- [24] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4836–4846.
- [25] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4531–4547.
- [26] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 3018–3026.
- [27] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2201–2220.
- [28] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2221–2236.
- [29] D. H. Reneker, A. L. Yarin, *Polymer* **2008**, *49*, 2387–2425.
- [30] Lord Rayleigh Sec R. S., *Philos. Mag. Ser. 5* **1892**, *34*, 145–154.
- [31] S. Tomotika, *Proc. R. Soc. A* **1935**, *150*, 322–337.
- [32] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **1962**, *17*, 260–269.
- [33] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* **2001**, *42*, 9955–9967.
- [34] N. Bhardwaj, S. C. Kundu, *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325–347.
- [35] H. Fong, I. Chun, D. Reneker, *Polymer* **1999**, *40*, 4585–4592.
- [36] J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, *J. Control. Release* **2003**, *92*, 227–231.
- [37] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *13*, 70–72.
- [38] S. O. Han, W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, W. H. Park, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2998–3001.
- [39] P. Dayal, T. Kyu, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 043512.
- [40] P. Dayal, J. Liu, S. Kumar, T. Kyu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7689–7694.
- [41] Z. Qi, H. Yu, Y. Chen, M. Zhu, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 415–418.
- [42] W. Liu, L. Zhu, C. Huang, X. Jin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 34870–34878.
- [43] R. S. Barhate, S. Koepl, S. Ramakrishna, *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 621–630.
- [44] C. L. Pai, M. C. Boyce, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2102–2114.
- [45] J. Lin, B. Ding, J. Yang, J. Yu, G. Sun, *Nanoscale* **2012**, *4*, 176–182.
- [46] H.-S. Bae, A. Haider, K. M. K. Selim, D.-Y. Kang, E.-J. Kim, I.-K. Kang, *J. Polym. Res.* **2013**, *20*, 158.
- [47] P. Lu, Y. Xia, *Langmuir* **2013**, *29*, 7070–7078.
- [48] J. T. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1436–1437.
- [49] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456–8466.

- [50] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 573–578.
- [51] M. Bogntizki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, A. Schaper, M. Hellwig, *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41*, 982–989.
- [52] D. Li, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 933–938.
- [53] S. Moon, J. Choi, R. J. Farris, *Fibers Polym.* **2008**, *9*, 276–280.
- [54] S. Madhugiri, B. Sun, P. G. Smirniotis, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 77–83.
- [55] M. Macías, A. Chacko, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 1–13.
- [56] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, C. Tao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11199–11204.
- [57] J.-M. Lim, G.-R. Yi, J. H. Moon, C.-J. Heo, S.-M. Yang, *Langmuir* **2007**, *23*, 7981–7989.
- [58] S. Lee, K. Lee, G. D. Moon, Y. S. Won, Y.-J. Yoon, S. S. Park, Y.-R. Kim, U. Jeong, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 445702.
- [59] Q. Shi, N. Vitchuli, L. Ji, J. Nowak, M. McCord, M. Bourham, X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 425–433.
- [60] K. Friedemann, T. Corrales, M. Kappl, K. Landfester, D. Crespy, *Small* **2012**, *8*, 144–153.
- [61] M. Kanehata, B. Ding, S. Shiratori, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 315602.
- [62] N. Horzum, R. Muñoz-Espí, G. Glasser, M. M. Demir, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6338–6345.
- [63] S. K. Choi, S. Kim, S. K. Lim, H. Park, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16475–16480.
- [64] C. Wessel, R. Ostermann, R. Dersch, B. M. Smarsly, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 362–372.
- [65] A. Stoiljkovic, M. Ishaque, U. Justus, L. Hamel, E. Klimov, W. Heckmann, B. Eckhardt, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polymer* **2007**, *48*, 3974–3981.
- [66] A. Stoiljkovic, R. Venkatesh, E. Klimov, V. Raman, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6147–6151.
- [67] E. Klimov, V. Raman, R. Venkatesh, W. Heckmann, R. Stark, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6152–6155.
- [68] E. Giebel, J. Getze, T. Röcker, A. Greiner, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 439–446.
- [69] D. Crespy, K. Friedemann, A. M. Popa, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1978–1995.
- [70] C.-L. Zhang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4423–4448.
- [71] W. Shi, W. Lu, L. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *340*, 291–297.

- [72] K. D. McKeon-Fischer, J. W. Freeman, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* **2011**, *5*, 560–568.
- [73] W.-J. Jin, H. K. Lee, E. H. Jeong, W. H. Park, J. H. Youk, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1903–1907.
- [74] C. D. Saquing, J. L. Manasco, S. A. Khan, *Small* **2009**, *5*, 944–951.
- [75] J.-M. Lim, J. H. Moon, G.-R. Yi, C.-J. Heo, S.-M. Yang, *Langmuir* **2006**, *22*, 3445–3449.
- [76] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, P. Willis, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1161–1165.
- [77] Y. Dror, W. Salalha, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* **2003**, *19*, 7012–7020.
- [78] C.-R. Lin, T.-C. Tsai, M. Chung, S.-Z. Lu, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07B509.
- [79] A. M. Collins, S. N. Olof, J. M. Mitchels, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3950–3954.
- [80] S. Agarwal, A. Greiner, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 372–378.
- [81] E. Jo, S. Lee, K. T. Kim, Y. S. Won, H. S. Kim, E. C. Cho, U. Jeong, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 968–972.
- [82] Y. Jin, D. Yang, D. Kang, X. Xiang, *Langmuir* **2010**, *26*, 1186–1190.
- [83] K. Friedemann, A. Turshatov, K. Landfester, D. Crespy, *Langmuir* **2011**, *27*, 7132–7139.
- [84] W. Yuan, K.-Q. Zhang, *Langmuir* **2012**, *28*, 15418–15424.
- [85] S. Agarwal, B. Eckhardt, F. Grossmann, A. Greiner, P. Göring, R. B. Wehrspohn, J. Wendorff, *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 2451–2457.
- [86] E. Giebel, A. Greiner, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 532–539.
- [87] E. Giebel, C. Mattheis, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3156–3163.
- [88] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689–757.
- [89] J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283–1346.
- [90] F. J. Schork, G. W. Poehlein, S. Wang, J. Reimers, J. Rodrigues, C. Samer, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *153*, 39–45.
- [91] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 231–279.
- [92] K. Köhler, H. P. Schuchmann, Eds., *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, B. Behr's Verlag, Hamburg, **2012**.
- [93] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontenot, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *175*, 129–255.
- [94] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222–5228.

- [95] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [96] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [97] K. Sing, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187–188*, 3–9.
- [98] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389–414.
- [99] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [100] X. Xu, J.-F. Zhang, *Curr. Tissue Eng.* **2012**, *1*, 2–14.
- [101] S. H. Kim, S. H. Kim, S. Nair, E. Moore, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3719–3723.
- [102] X. Xu, J. F. Zhang, Y. Fan, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2283–2289.
- [103] Y. B. Truong, J. Choi, J. Mardel, Y. Gao, S. Maisch, M. Musameh, I. L. Kyratzis, *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1700024.
- [104] C. Tang, C. D. Saquing, J. R. Harding, S. A. Khan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 630–637.
- [105] T. Dai, K. Ebert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 136–142.
- [106] X. Fang, S. Xiao, M. Shen, R. Guo, S. Wang, X. Shi, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 360–368.
- [107] J. Migenda, S. Werner, R. Ellinghaus, B. M. Smarsly, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700471.
- [108] E. C. Choi, S. M. Jin, Y. J. Park, Y. Kim, *J. Chinese Inst. Chem. Eng.* **2008**, *39*, 483–488.
- [109] A. Ethirajan, L. Baeten, M. Conradi, K. Ranieri, B. Conings, H.-G. Boyen, T. Junkers, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4010–4016.
- [110] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1997**.
- [111] S. Bhattacharjee, *J. Control. Release* **2016**, *235*, 337–351.
- [112] Malvern Instruments, Zeta potential- An introduction in 30 minutes, *Zetasizer Nano Series: Technical Note MRK654-01*, verfügbar unter www.malvernpanalytical.com
- [113] G. D. Scott, *Nature* **1960**, *188*, 908–909.
- [114] J. D. Bernal, J. Mason, *Nature* **1960**, *188*, 910–911.
- [115] G. D. Scott, D. M. Kilgour, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1969**, *2*, 863–866.
- [116] J. G. Berryman, *Phys. Rev. A* **1983**, *27*, 1053–1061.
- [117] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.

- [118] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 756–764.
- [119] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* **2013**, *29*, 12982–12989.
- [120] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880–2885.
- [121] M. Heuchel, D. Fritsch, P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Hofmann, *J. Memb. Sci.* **2008**, *318*, 84–99.
- [122] M. Bartholin, G. Boissier, J. Dubois, *Macromol. Chem.* **1981**, *182*, 2075–2085.
- [123] K. L. Hubbard, J. A. Finch, G. D. Darling, *React. Funct. Polym.* **1998**, *36*, 17–30.
- [124] K. Lungfiel, A. Seubert, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1358*, 117–127.
- [125] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- [126] J.-F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018–1025.
- [127] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249–1262.
- [128] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *Lectures on Physics, Vol. 2*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, **1965**.
- [129] A. D. McLachlan, H. H. Dearman, R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 65–70.
- [130] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance: An Introductory Monograph*, W. A. Benjamin, New York, **1962**.
- [131] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
- [132] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 1168–1183.
- [133] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1972**.
- [134] A. R. Bogdan, B. P. Mason, K. T. Sylvester, D. T. McQuade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1698–1701.
- [135] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732–4762.
- [136] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [137] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318.
- [138] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1993**, *74*, 71–90.
- [139] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, **1995**.

- [140] K. K. Unger, *Porous Silica: Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- [141] H. Engelhardt, P. Orth, *J. Liq. Chromatogr.* **1987**, *10*, 1999–2022.
- [142] K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 492–499.
- [143] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, *22*, 11142–11147.
- [144] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1998**, 853–860.
- [145] S. M. Kanan, W. T. Y. Tze, C. P. Tripp, *Langmuir* **2002**, *18*, 6623–6627.
- [146] K. Sujatha, G. Shanthi, N. P. Selvam, S. Manoharan, P. T. Perumal, M. Rajendran, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 4501–4503.
- [147] H. Cho, M. Ueda, M. Tamaoka, M. Hamaguchi, K. Aisaka, Y. Kiso, T. Inoue, R. Ogino, T. Tatsuoka, T. Ishihara, T. Noguchi, I. Morita, S. Murota, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1503–1505.
- [148] P. De, G. Koumba Yoya, P. Constant, F. Bedos-Belval, H. Duran, N. Saffon, M. Daffé, M. Baltas, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 1449–1461.
- [149] L. F. Tietze, N. Rackelmann, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1967–1983.
- [150] R. H. Vekariya, H. D. Patel, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2756–2788.
- [151] B. C. Thompson, Y. G. Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12714–12725.
- [152] X. Zhan, S. Wang, Y. Liu, X. Wu, D. Zhu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2529–2537.
- [153] B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1730–1734.
- [154] L. B. Sun, X. Q. Liu, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5092–5147.
- [155] E. Knoevenagel, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 2345–2346.
- [156] G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204–273.
- [157] L. F. Tietze, U. Beifuss, The Knoevenagel Reaction. In *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 2*, Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 341–394.
- [158] R. Lemke, *Synthesis* **1974**, 359–361.
- [159] F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4927–4928.
- [160] J. Muzart, *Synthesis* **1982**, *1*, 60–61.
- [161] H. Moison, F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 537–542.
- [162] Y. Xia, R. Mokaya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2639–2644.

- [163] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, A. Frau, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1996**, *163*, 392–398.
- [164] J. A. Cabello, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5195–5197.
- [165] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.* **1992**, *134*, 58–65.
- [166] A. Corma, S. Iborra, J. Primo, F. Rey, *Appl. Catal., A* **1994**, *114*, 215–225.
- [167] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237–248.
- [168] X. Zhang, E. S. M. Lai, R. Martin-Aranda, K. L. Yeung, *Appl. Catal., A* **2004**, *261*, 109–118.
- [169] Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jhung, Y. K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148.
- [170] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2009**, *261*, 75–87.
- [171] U. P. N. Tran, K. K. A. Le, N. T. S. Phan, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 120–127.
- [172] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 105–107.
- [173] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 75–82.
- [174] D. J. Macquarrie, *Green Chem.* **1999**, *1*, 195–198.
- [175] K. A. Utting, D. J. Macquarrie, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 591–595.
- [176] D. J. Macquarrie, K. A. Utting, D. Brunel, G. Renard, A. Blanc, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1473–1480.
- [177] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* **2002**, *73*, 139–152.
- [178] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391–1412.
- [179] D. J. Macquarrie, J. H. Clark, A. Lambert, J. E. G. Mdoe, A. Priest, *React. Funct. Polym.* **1997**, *35*, 153–158.
- [180] S. G. Wang, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 469–470.
- [181] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *Chem. Commun.* **2004**, 2762–2763.
- [182] Sujandi, E. A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Appl. Catal., A* **2008**, *350*, 244–251.
- [183] K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Mol. Divers.* **2005**, *9*, 317–320.
- [184] K. A. Utting, D. J. Macquarrie, *Appl. Catal., A* **2002**, *232*, 7–12.

- [185] N. Aider, A. Smuszkiewicz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, R. M. Martín-Aranda, D. Halliche, S. Menad, *Catal. Today* **2014**, *227*, 215–222.
- [186] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 749–751.
- [187] S. Shanmuganathan, L. Greiner, P. D. de María, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6670–6672.
- [188] B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *142*, 361–365.
- [189] X. Wang, J. C. C. Chan, Y. H. Tseng, S. Cheng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *95*, 57–65.
- [190] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Appl. Catal., A* **2000**, *194/195*, 241–252.
- [191] Y. V. Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2661–2663.
- [192] A. C. Blanc, D. J. Macquarrie, S. Valle, G. Renard, C. R. Quinn, D. Brunel, *Green Chem.* **2000**, *2*, 283–288.
- [193] X. Dong, Y. Hui, S. Xie, P. Zhang, G. Zhou, Z. Xie, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3222–3226.
- [194] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2261–2264.
- [195] F. Shang, J. Sun, S. Wu, Y. Yang, Q. Kan, J. Guan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *134*, 44–50.
- [196] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *Chem. Commun.* **1997**, 1781–1782.
- [197] Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *70*, 135–149.
- [198] D. D. Das, P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 829–833.
- [199] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 539–544.
- [200] X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1763–1769.
- [201] Sujandi, S.-E. Park, D. S. Han, S.-C. Han, M.-J. Jin, T. Ohsuna, *Chem. Commun.* **2006**, 4131–4133.
- [202] F. Shang, S. Wu, J. Guan, J. Sun, H. Liu, C. Wang, Q. Kan, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *103*, 181–190.
- [203] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8421–8427.
- [204] P. Watts, C. Wiles, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 329–333.
- [205] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, *Lab Chip* **2007**, *7*, 322–330.
- [206] N. Nikbin, P. Watts, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 942–944.

- [207] T. Jackson, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, J. H. Brophy, *Green Chem.* **2004**, *6*, 193.
- [208] A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4969–4972.
- [209] C. P. Haas, T. Müllner, R. Kohns, D. Enke, U. Tallarek, *React. Chem. Eng.* **2017**, *2*, 498–511.
- [210] R. Kohns, C. P. Haas, A. Höltzel, C. Splith, D. Enke, U. Tallarek, *React. Chem. Eng.* **2018**, *3*, 353–364.
- [211] V. Pandarus, G. Gingras, F. Béland, R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1600–1604.
- [212] H. Ishitani, K. Kanai, Y. Saito, T. Tsubogo, S. Kobayashi, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 6491–6494.
- [213] E. Fremy, *Ann. Chim. Phys* **1845**, *15*, 408.
- [214] O. L. Lebedev, S. N. Kazarnovsky, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.* **1959**, *2*, 649–665.
- [215] A. Nilsen, R. Braslau, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 697–717.
- [216] K. A. Hansen, J. P. Blinco, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1479–1516.
- [217] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [218] V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126.
- [219] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [220] O. H. Griffith, A. S. Waggoner, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 17–24.
- [221] W. L. Hubbell, D. S. Cafiso, C. Altenbach, *Nat. Struct. Biol.* **2000**, *7*, 735–739.
- [222] A. Samuni, A. J. Carmichael, A. Russo, J. B. Mitchell, P. Riesz, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1986**, *83*, 7593–7597.
- [223] V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4992–4996.
- [224] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Synthesis* **1996**, *10*, 1153–1176.
- [225] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. J. Ten Brink, A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 774–781.
- [226] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034–5068.
- [227] R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Béland, Y.-J. Xu, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1554–1558.
- [228] V. A. Golubev, V. N. Borislavskii, A. L. Aleksandrov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci* **1977**, 1874–1881.

- [229] W. F. Bailey, J. M. Bobbitt, K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4504–4509.
- [230] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortés, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1119–1122.
- [231] P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2559–2562.
- [232] J. Einhorn, C. Einhorn, F. Ratajczak, J.-L. Pierre, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7452–7454.
- [233] R. A. Miller, R. S. Hoerrner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 285–287.
- [234] S. Weik, G. Nicholson, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1436–1439.
- [235] B. Ganem, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1998–2000.
- [236] J. A. Cella, J. P. McGrath, J. A. Kelley, O. ElSoukkary, L. Hilpert, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2077–2080.
- [237] Z. W. Mei, T. Omote, M. Mansour, H. Kawafuchi, Y. Takaguchi, A. Jutand, S. Tsuboi, T. Inokuchi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10761–10766.
- [238] N. Jiang, A. J. Ragauskas, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3323–3326.
- [239] L. De Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3041–3043.
- [240] Z. Q. Liu, X. Shang, L. Chai, Q. Sheng, *Catal. Letters* **2008**, *123*, 317–320.
- [241] M. Lei, R.-J. Hu, Y.-G. Wang, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8928–8932.
- [242] M. Shibuya, M. Tomizawa, Y. Iwabuchi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4715–4718.
- [243] S. S. Kim, K. Nehru, *Synlett* **2002**, 616–618.
- [244] A. De Mico, R. Margarita, L. Parlanti, A. Vescovi, G. Piancatelli, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6974–6977.
- [245] J. B. Epp, T. S. Widlanski, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 293–295.
- [246] T. M. Hansen, G. J. Florence, P. Lugo-Mas, J. Chen, J. N. Abrams, C. J. Forsyth, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 57–59.
- [247] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299–5358.
- [248] M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cortes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4492–4494.
- [249] T. Inokuchi, S. Matsumoto, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2416–2421.
- [250] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortés, C. S. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3374–3376.
- [251] A. Dijkman, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **1999**, 1591–1592.
- [252] A. Dijkman, A. Marino-González, A. Mairata i Payeras, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6826–6833.

- [253] R. Liu, X. Liang, C. Dong, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4112–4113.
- [254] B. Karimi, A. Biglari, J. H. Clark, V. Budarin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7210–7213.
- [255] R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 245–251.
- [256] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arenas, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1051–1071.
- [257] C. Bolm, F. Thomas, *Chem. Commun.* **1999**, 1795–1796.
- [258] R. Ciriminna, J. Blum, D. Avnir, M. Pagliaro, *Chem. Commun.* **2000**, 1441–1442.
- [259] T. Fey, H. Fischer, S. Bachmann, K. Albert, C. Bolm, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8154–8159.
- [260] R. Ciriminna, C. Bolm, T. Fey, M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 159–163.
- [261] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6686–6694.
- [262] D. Brunel, P. Lentz, P. Sutra, B. Deroide, F. Fajula, J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *125*, 237–244.
- [263] D. Brunel, F. Fajula, J. B. Nagy, B. Deroide, M. J. Verhoef, L. Veum, J. A. Peters, H. Van Bekkum, *Appl. Catal., A* **2001**, *213*, 73–82.
- [264] M. J. Verhoef, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *125*, 465–472.
- [265] B. Karimi, E. Badreh, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4194–4198.
- [266] N. Mittal, G. M. Nisola, J. G. Seo, S.-P. Lee, W.-J. Chung, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *404–405*, 106–114.
- [267] K. Yasuda, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1024–1025.
- [268] M. Gilhespy, M. Lok, X. Baucherel, *Chem. Commun.* **2005**, 1085–1086.
- [269] A. Gheorghe, A. Matsuno, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1016–1020.
- [270] A. Dijksman, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2000**, 271–272.
- [271] A. Dijksman, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Synlett* **2001**, 102–104.
- [272] T. Y. S. But, Y. Tashino, H. Togo, P. H. Toy, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 970–971.
- [273] P. Ferreira, W. Hayes, E. Phillips, D. Rippon, S. C. Tsang, *Green Chem.* **2004**, *6*, 310–312.
- [274] P. Ferreira, E. Phillips, D. Rippon, C. T. Shik, W. Hayes, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6851–6859.
- [275] G. Pozzi, M. Cavazzini, S. Quici, M. Benaglia, G. Dell’Anna, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 441–443.
- [276] M. Benaglia, A. Puglisi, O. Holczknecht, S. Quici, G. Pozzi, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12058–12064.
- [277] C. X. Miao, L. N. He, J. Q. Wang, J. Gao, *Synlett* **2009**, 3291–3294.

- [278] A. Michaud, G. Gingras, M. Morin, F. Béland, R. Ciriminna, D. Avnir, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 766–768.
- [279] A. Bogdan, D. T. McQuade, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 34–36.
- [280] V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Béland, G. Gingras, M. Drobot, O. Jina, M. Pagliaro, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1129–1132.
- [281] C. Aellig, D. Scholz, S. Conrad, I. Hermans, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1975–1980.
- [282] Y. Okuno, Y. Kitagawa, S. Kamiya, A. Hasegawa, T. Kawashima, K. Otani, S. Aoki, J. Kanno, S. Isomura, Y. Sato, K. Takeda, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1071–1074.
- [283] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Yamada, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1125–1135.
- [284] U. D. Neue, *HPLC Columns: Theory, Technology, and Practice*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [285] K. K. Sharma, A. Anan, R. P. Buckley, W. Ouellette, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218–228.
- [286] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207.
- [287] J. C. Hicks, R. Dabestani, A. C. Buchanan, C. W. Jones, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5022–5032.
- [288] J. C. Hicks, C. W. Jones, *Langmuir* **2006**, *22*, 2676–2681.
- [289] K. K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879–2882.
- [290] K. K. Sharma, R. P. Buckley, T. Asefa, *Langmuir* **2008**, *24*, 14306–14320.
- [291] G. E. Berendsen, L. de Galan, *J. Liq. Chromatogr.* **1978**, *1*, 561–586.
- [292] G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1776–1786.
- [293] C.-H. Chiang, H. Ishida, J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *74*, 396–404.
- [294] L. D. White, C. P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *232*, 400–407.
- [295] R. M. Pasternack, S. R. Amy, Y. J. Chaba, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963–12971.
- [296] R. Wirz, D. Ferri, A. Baiker, *Langmuir* **2006**, *22*, 3698–3706.
- [297] S. J. Tavener, J. H. Clark, G. W. Gray, P. A. Heath, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1997**, 1147–1148.
- [298] J. D. Bass, S. L. Anderson, A. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5219–5222.
- [299] J. D. Bass, A. Solovyov, A. J. Pascall, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3737–3747.

- [300] Y. Xie, K. K. Sharma, A. Anan, G. Wang, A. V. Biradar, T. Asefa, *J. Catal.* **2009**, *265*, 131–140.
- [301] D. Brunel, A. C. Blanc, E. Garrone, B. Onida, M. Rocchia, J. B. Nagy, D. J. Macquarrie, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1395–1402.
- [302] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, R. Sartorio, D. J. Macquarrie, M. Lenarda, L. Storaro, S. Coluccia, G. Martra, *J. Catal.* **2004**, *222*, 410–418.
- [303] H. Yang, B. A. Weinstock, B. L. H. Ii, P. R. Griffiths, *Langmuir* **2005**, *21*, 3921–3925.
- [304] V. Chiroli, M. Benaglia, F. Cozzi, A. Puglisi, R. Annunziata, G. Celentano, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3590–3593.
- [305] V. Chiroli, M. Benaglia, A. Puglisi, R. Porta, R. Jumde, A. Mandoli, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2798–2806.
- [306] T. Tsubogo, H. Oyamada, S. Kobayashi, *Nature* **2015**, *520*, 329–332.
- [307] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [308] M. Ortega-Muñoz, J. Lopez-Jaramillo, F. Hernandez-Mateo, F. Santoyo-Gonzalez, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2410–2420.
- [309] L. Deiana, L. Ghisu, S. Afewerki, O. Verho, E. V. Johnston, N. Hedin, Z. Bacsik, A. Córdova, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2485–2492.

7 Anhang

7.1 Partikelgrößenverteilung

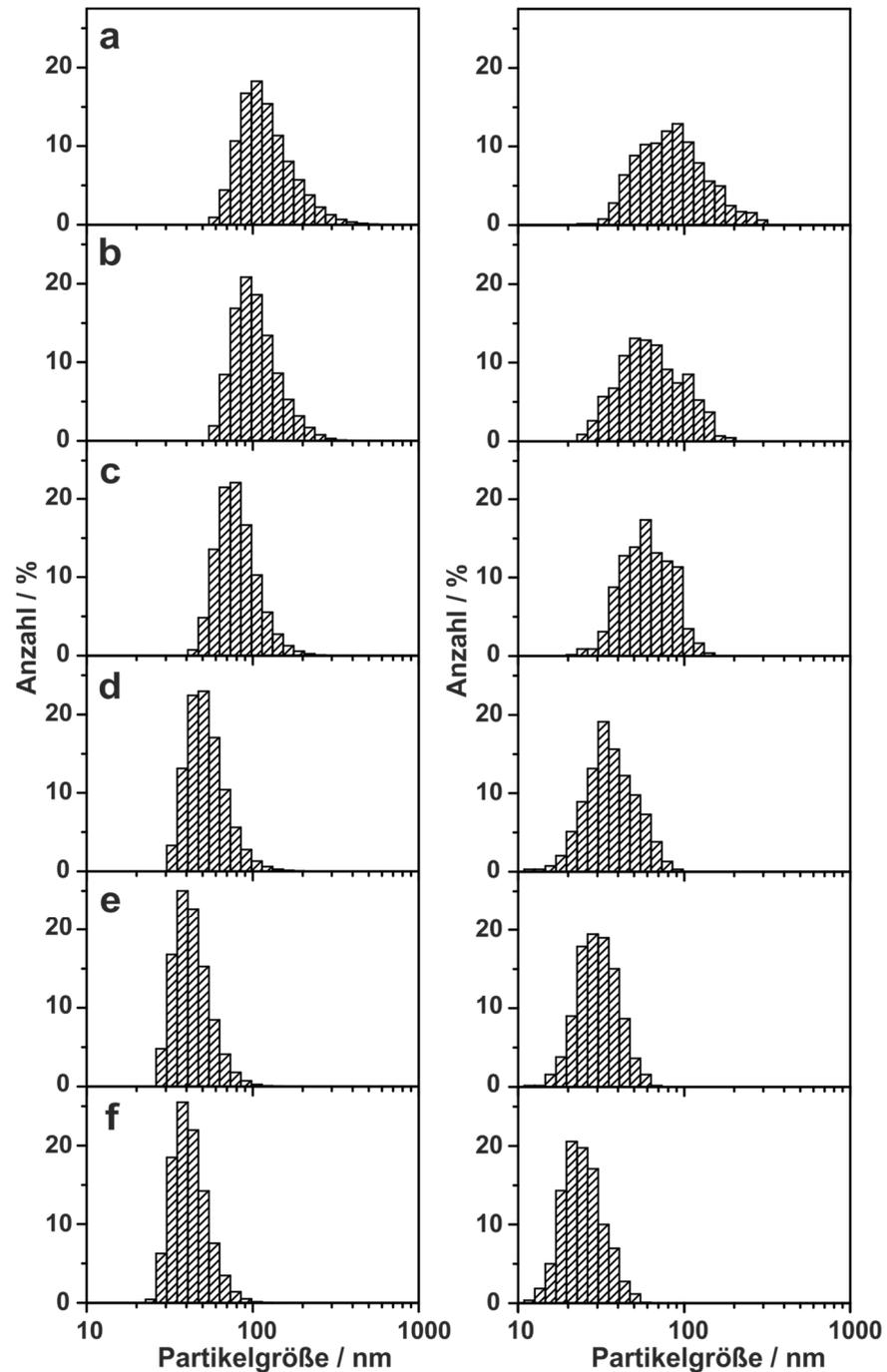


Abbildung 7-1: Partikelgrößenverteilung von PDVB-Nanopartikeln bestimmt nach Anzahl mittels DLS (links) und REM (rechts). PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit einer Ultraschalldauer von a) 7 s; b) 15 s; c) 30 s; d) 60 s; e) 120 s; f) 240 s.

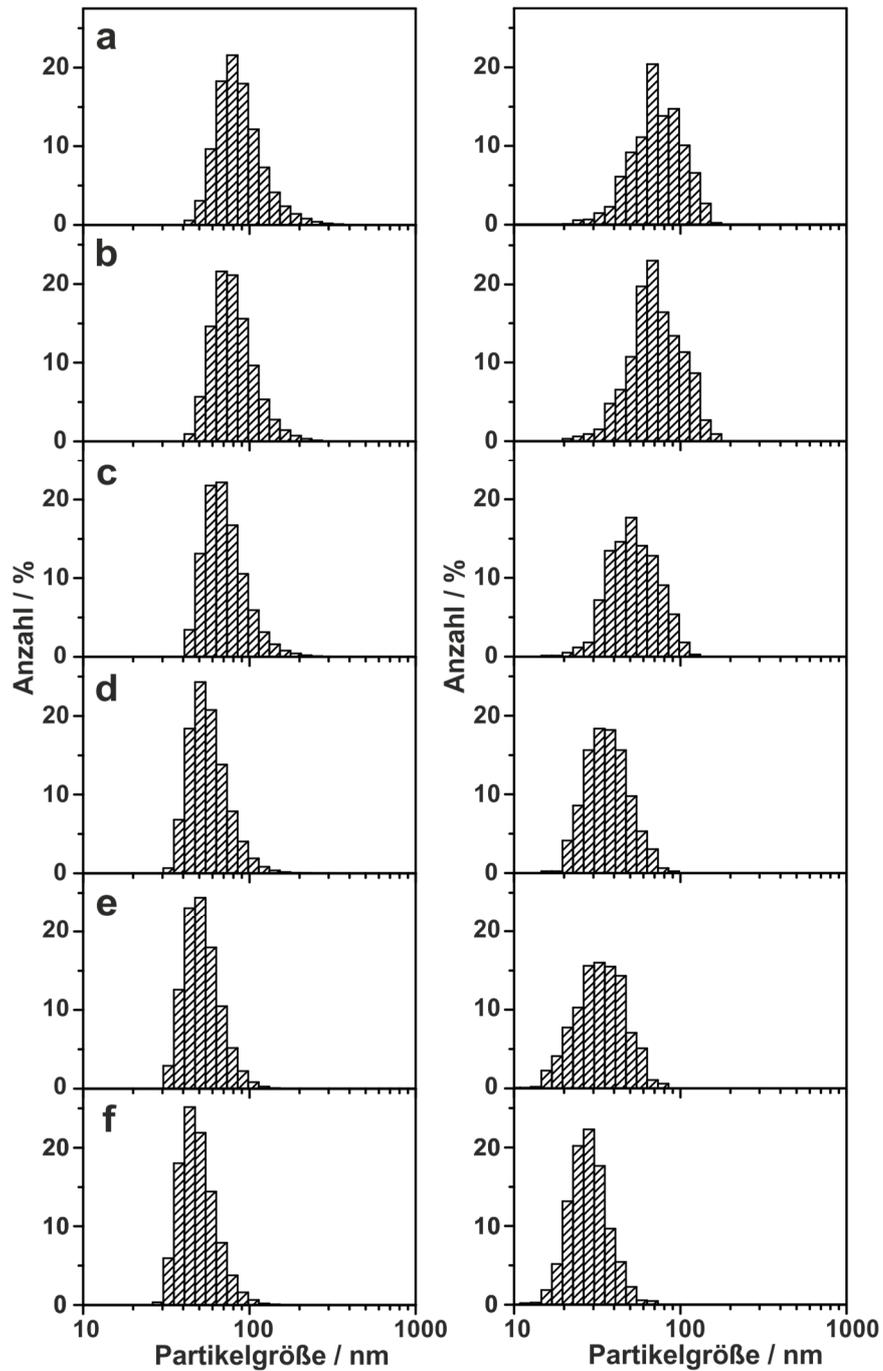


Abbildung 7-2: Partikelgrößenverteilung von PDVB-Nanopartikeln bestimmt nach Anzahl mittels DLS (links) und REM (rechts). PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit einem SDS-Anteil von a) 1 Gew%; b) 2,5 Gew%; c) 5 Gew%; d) 10 Gew%; e) 20 Gew%; f) 30 Gew%.

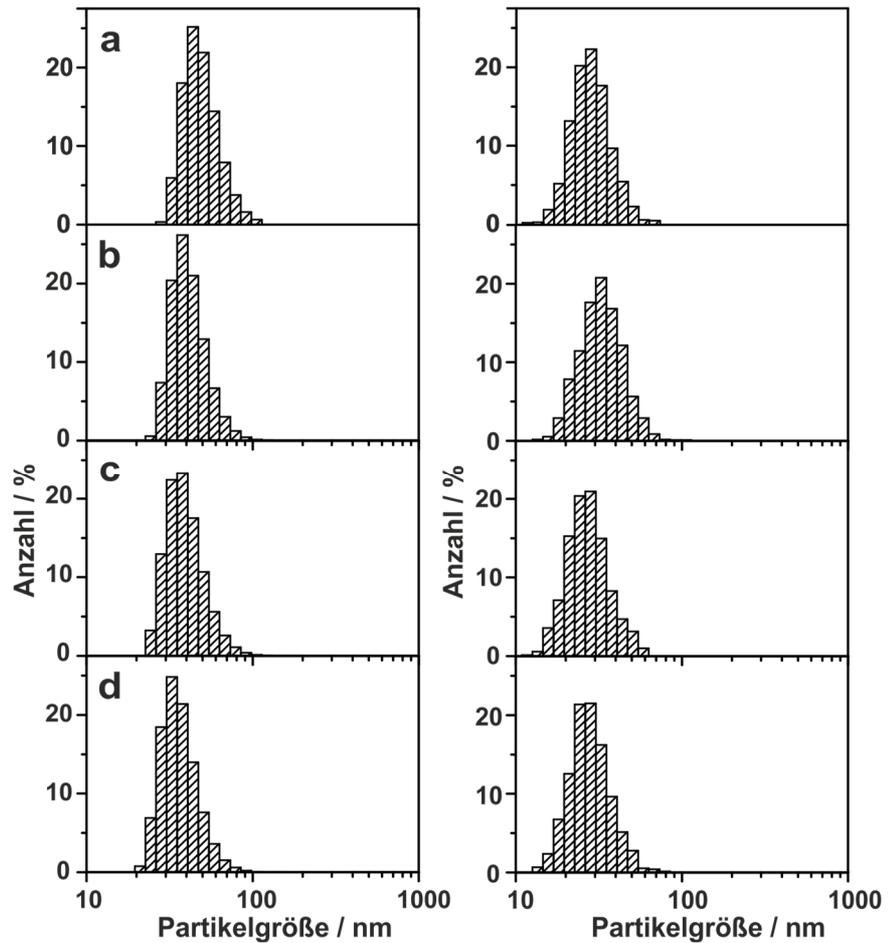


Abbildung 7-3: Partikelgrößenverteilung von PDVB-Nanopartikeln bestimmt nach Anzahl mittels DLS (links) und REM (rechts). PDVB-Nanopartikeln hergestellt mit einem DVB-Anteil von a) 20 Gew%; b) 13 Gew%; c) 7 Gew%; d) 3 Gew%.

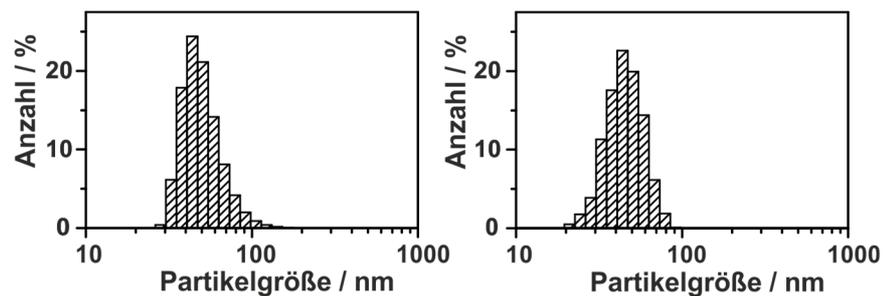


Abbildung 7-4: Partikelgrößenverteilung von Poly(DVB-co-VBCL)-Nanopartikeln bestimmt nach Anzahl mittels DLS (links) und REM (rechts).

7.2 Elektrogenespinnene Fasern

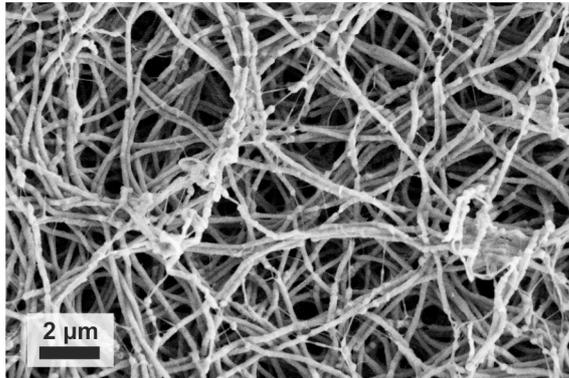


Abbildung 7-5: REM-Aufnahme der elektrogenespinnenen PVP-Fasern (4 Gew%) nach Behandlung in DMF (24 h).

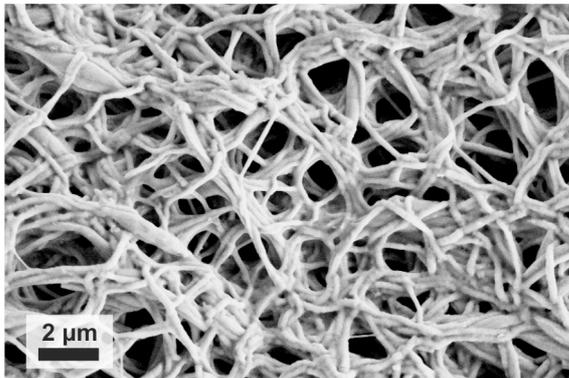


Abbildung 7-6: REM-Aufnahme der elektrogenespinnenen PVP-Fasern (4 Gew%) nach Behandlung bei 65 °C.

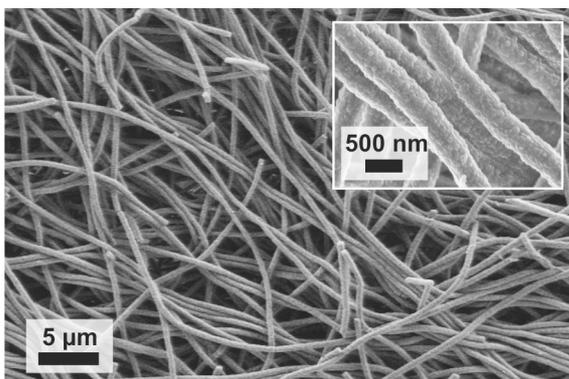


Abbildung 7-7: REM-Aufnahme der elektrogenespinnenen Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) ohne Vernetzung nach Behandlung von 24 h in EtOAc. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

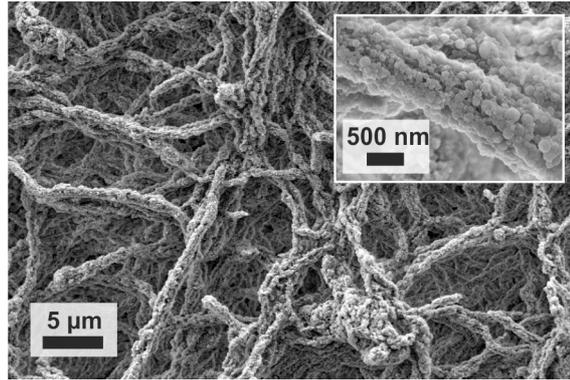


Abbildung 7-8: REM-Aufnahme der vernetzten Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3) nach Gefriertrocknung.

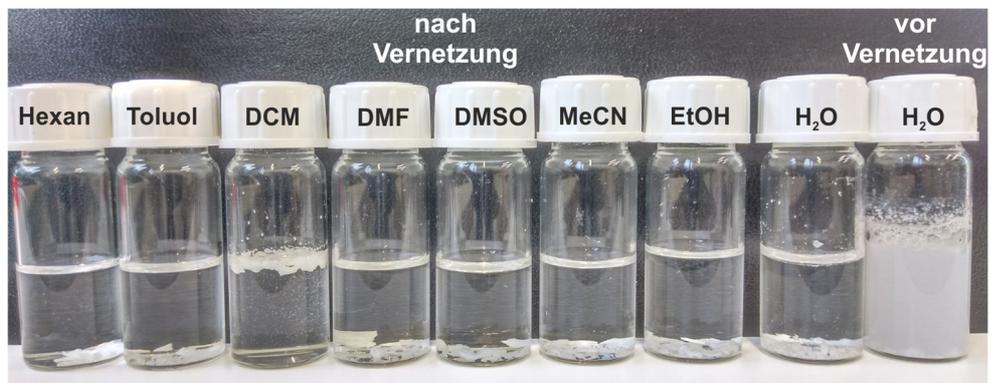


Abbildung 7-9: Stabilitätstest der vernetzten Fasern in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Wasser (links); Fasern ohne Vernetzung in Wasser als Referenz (rechts). Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

7.3 Viskositätsmessungen

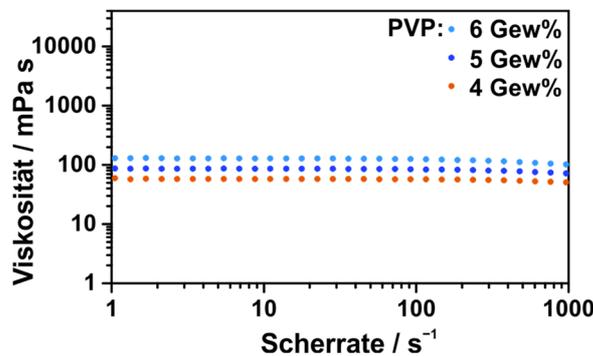


Abbildung 7-10: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von PVP-Lösungen in $H_2O/EtOH$ mit variierendem PVP-Anteil. Die PVP-Lösungen besitzen eine Zusammensetzung analog zu den Elektrosplindispersionen mit konstantem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3 und variierendem PVP-Anteil. Die Miniemulsionen wurden durch reines Wasser ersetzt.

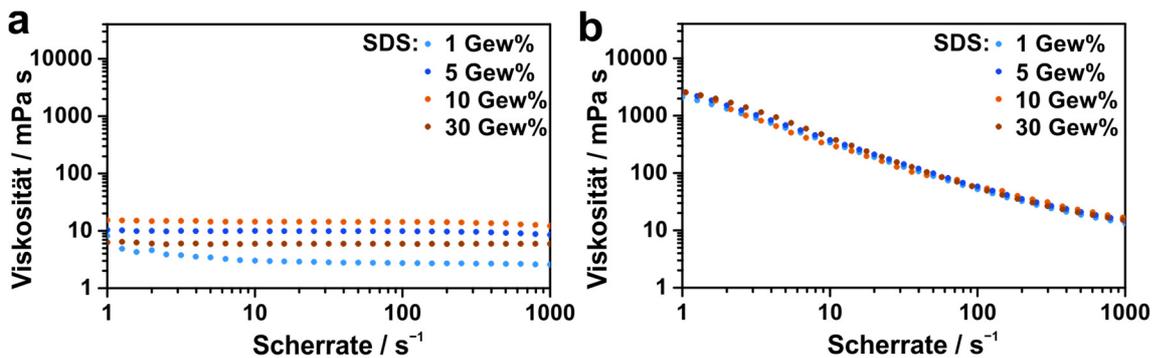


Abbildung 7-11: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von PDVB-Latices hergestellt mit variierendem SDS-Anteil a) ohne Zugabe von $EtOH$; b) mit Zugabe von $EtOH$ im Verhältnis analog zu den Elektrosplindispersionen mit einem PVP-Anteil von 5 Gew% und einem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3.

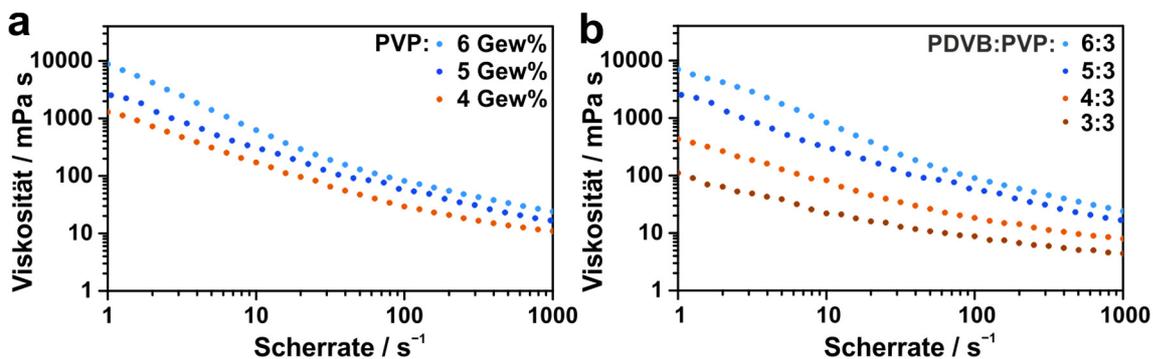


Abbildung 7-12: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von PDVB-Latices (10 Gew% SDS, 180 s) mit Zugabe von $EtOH$ im Verhältnis analog zu den Elektrosplindispersionen mit a) einem konstantem Verhältnis PDVB:PVP von 5:3 und variierendem PVP-Anteil; b) mit konstantem PVP-Anteil von 5 Gew% und variierendem Verhältnis PDVB:PVP.

7.4 N₂-Physisorptionsmessungen

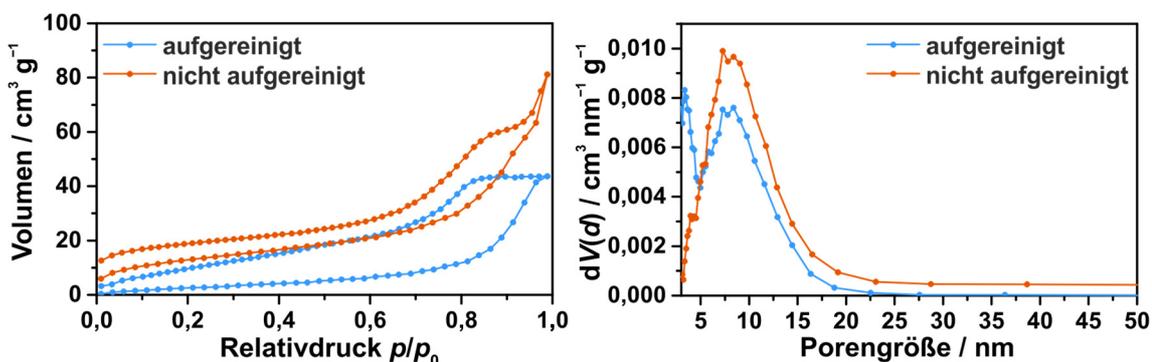


Abbildung 7-13: N₂-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern (5 Gew% PVP, Verhältnis PDVB:PVP von 5:3, Partikelgröße 43 nm) mit und ohne Aufreinigung der PDVB-Latices. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

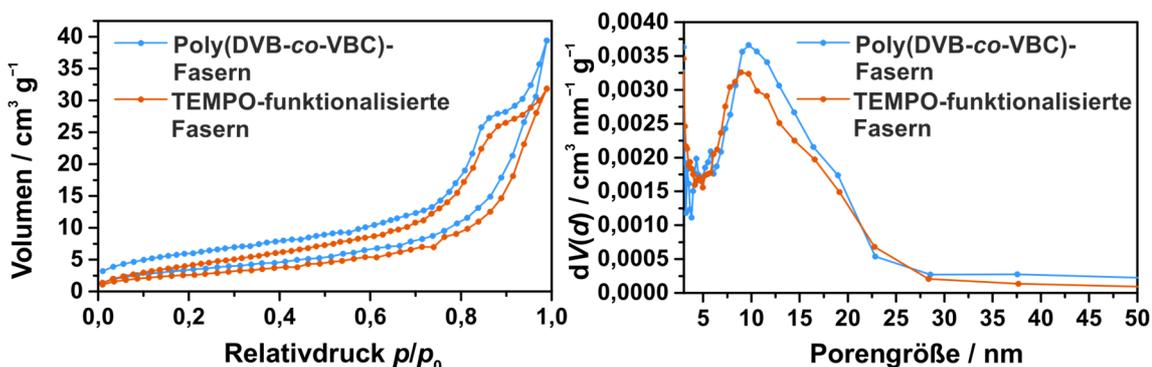


Abbildung 7-14: N₂-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH, rechts) der vernetzten Fasern mit Poly(DVB-co-VBC)-Nanopartikeln (51 nm, 30 Gew% SDS) vor und nach der TEMPO-Funktionalisierung. Mit freundlicher Genehmigung von Wiley.^[107]

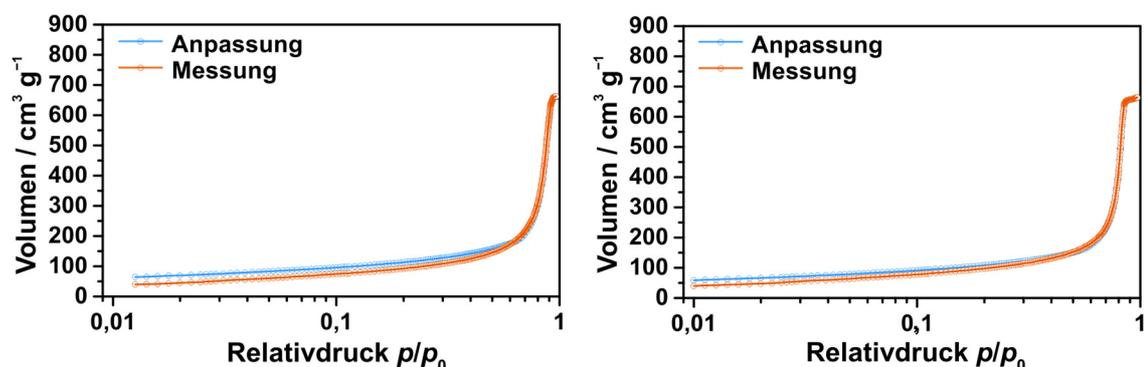


Abbildung 7-15: Vergleich der DFT-Anpassung mit der N₂-Physisorptionsmessung für Amino-propyl-funktionalisiertes SiO₂ (Si 100-NH₂-Toluol-1,1) mit zylindrischen Poren für den Adsorptionsast (links) und den Desorptionsast (rechts).

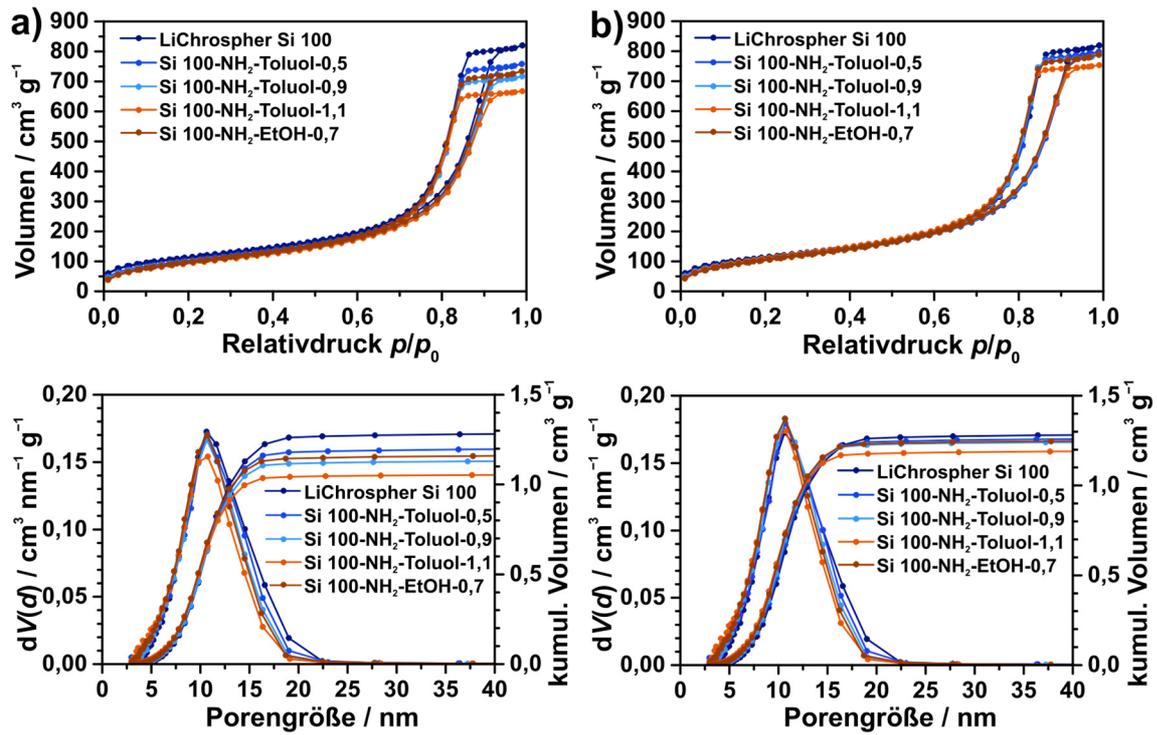


Abbildung 7-16: N₂-Physorptionsisothermen (oben) und Porengrößenverteilung (BJH, unten) der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher[®] Si 100-Materialien a) ohne Normierung und b) mit Normierung auf 1 g des SiO₂-Trägermaterials.

7.5 Elementaranalyse

Tabelle 7-1: Rückstand PVP der vernetzten Nanopartikel-Fasern mit variierender Zusammensetzung der Elektrospinnndispersion nach dem Waschschrift bestimmt mittels Elementaranalyse.

| Versuch | PVP / Gew% | PDVB:PVP | C / % | H / % | N / % | Rückstand PVP / % |
|---------|------------|----------|-------|-------|-------|-------------------|
| V4.3-1 | 4 | 5:3 | 80,71 | 7,92 | 3,73 | 29 |
| V4.3-2 | 5 | 5:3 | 78,94 | 7,63 | 2,89 | 23 |
| V4.3-3 | 6 | 5:3 | 79,91 | 8,00 | 3,63 | 29 |
| V4.3-4 | 5 | 3:3 | 78,25 | 8,08 | 3,65 | 29 |
| V4.3-5 | 5 | 4:3 | 80,60 | 8,17 | 3,60 | 29 |
| V4.3-6 | 5 | 6:3 | 78,25 | 8,08 | 3,26 | 26 |

Tabelle 7-2: Rückstand PVP der vernetzten Nanopartikel-Fasern mit variierender Partikelgröße nach dem Waschschrift bestimmt mittels Elementaranalyse.

| Versuch | SDS / Gew% | Ultraschall-dauer / s | C / % | H / % | N / % | Rückstand PVP / % |
|-----------|------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------------------|
| V4.3-7 | 1 | 180 | 78,06 | 8,35 | 3,40 | 27 |
| V4.3-8 | 5 | 180 | 77,54 | 8,05 | 3,38 | 27 |
| V4.3-2 | 10 | 180 | 78,94 | 7,63 | 2,89 | 23 |
| V4.3-9 | 30 | 180 | 81,30 | 7,93 | 2,87 | 23 |
| V4.3-10 | 30 | 15 | 79,98 | 8,05 | 2,91 | 23 |
| V4.3-11 | 30 | 30 | 76,38 | 8,12 | 4,12 | 33 |
| V4.2-13* | 30 | 30 | 81,75 | 8,11 | 2,50 | 20 |
| V4.2-14** | 30 | 30 | 83,98 | 7,80 | 2,33 | 18 |
| V4.3-12 | 30 | 60 | 80,63 | 7,98 | 2,86 | 23 |

*2. Waschschrift

**3. Waschschrift

Tabelle 7-3: Elementaranalyse der LiChrospher® Si 100 und LiChrospher® Si 60.

| | Lösungsmittel | APTMS / Äq. | C / % | H / % | N / % |
|-----------------|---------------|-------------|-------|-------|-------|
| LiChrospher®100 | Toluol | – | 0,6 | 2,06 | 0,00 |
| LiChrospher®60 | Toluol | – | 0,17 | 0,87 | 0,00 |

Tabelle 7-4: Elementaranalyse der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 60.

| Versuch | Lösungsmittel | APTMS / Äq. | C / % | H / % | N / % |
|---------|---------------|-------------|-------|-------|-------|
| V5.1-1 | Toluol | 0,1 | 3,50 | 1,40 | 0,91 |
| V5.1-2 | Toluol | 0,2 | 4,86 | 1,49 | 1,38 |
| V5.1-3 | Toluol | 0,5 | 8,05 | 2,10 | 2,68 |

Tabelle 7-5: Elementaranalyse der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100.

| Versuch | Lösungsmittel | APTMS / Äq. | C / % | H / % | N / % |
|---------|---------------|-------------|-------|-------|-------|
| V5.1-4 | Toluol | 0,1 | 1,77 | 0,69 | 0,69 |
| V5.1-5 | Toluol | 0,2 | 2,87 | 0,90 | 1,24 |
| V5.1-6 | Toluol | 0,5 | 5,19 | 1,23 | 1,58 |
| V5.1-7 | EtOH | 0,5 | 3,69 | 0,99 | 0,97 |
| V5.1-6* | Toluol | 0,5 | 8,66 | 1,05 | 1,28 |

*nach Knoevenagel-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss

Tabelle 7-6: Elementaranalyse der Azidopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100.

| Versuch | Lösungsmittel | AzPTMS / Äq. | C / % | H / % | N / % |
|---------|---------------|--------------|-------|-------|-------|
| V5.2-1* | Toluol | 0,5 | 0,59 | 0,67 | 0,46 |
| V5.2-2 | Toluol | 0,5 | 5,70 | 1,23 | 4,36 |
| V5.2-3 | Toluol | 0,2 | 3,02 | 0,86 | 2,38 |
| V5.2-4 | Toluol | 0,1 | 1,66 | 0,76 | 1,59 |

*ohne Zugabe von Wasser

Tabelle 7-7: Elementaranalyse der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100.

| Versuch | Lösungsmittel* | AzPTMS* / Äq. | C / % | H / % | N / % |
|---------|----------------|---------------|-------|-------|-------|
| V5.2-5 | Toluol | 0,5 | 15,75 | 2,43 | 4,76 |
| V5.2-6 | Toluol | 0,2 | 10,97 | 1,91 | 2,81 |
| V5.2-7 | Toluol | 0,1 | 6,38 | 1,25 | 1,64 |

*Reaktionsbedingungen der Ausgangsmaterialien

7.6 TGA

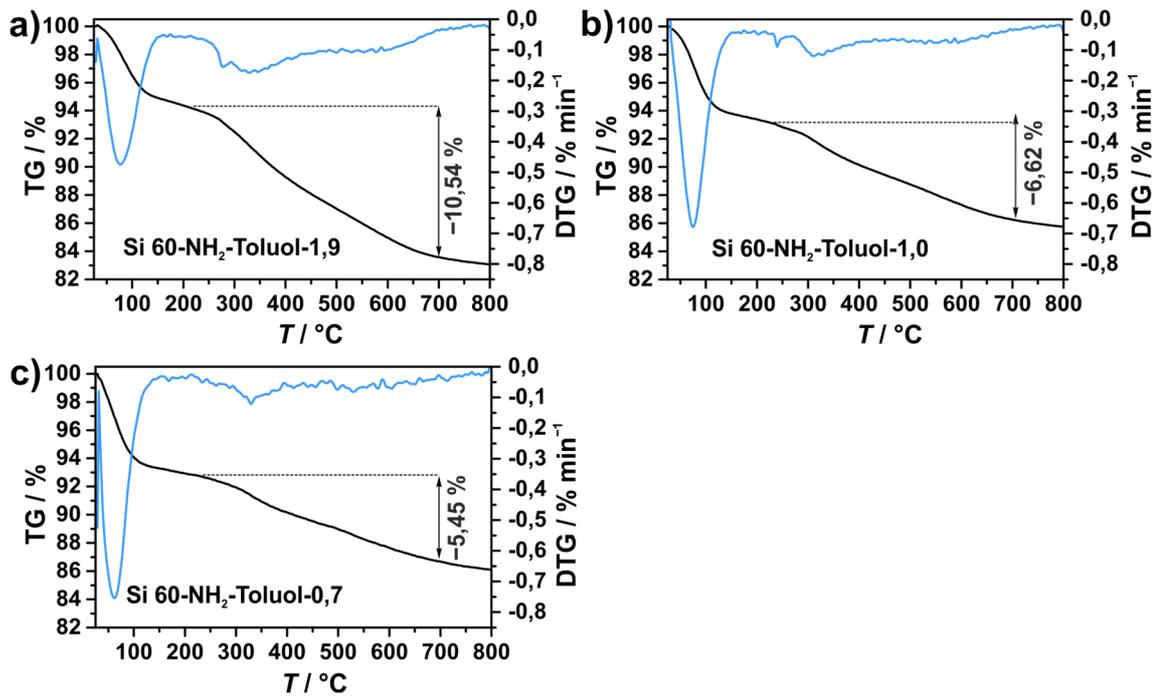


Abbildung 7-17: TGA der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 60-Materialien.

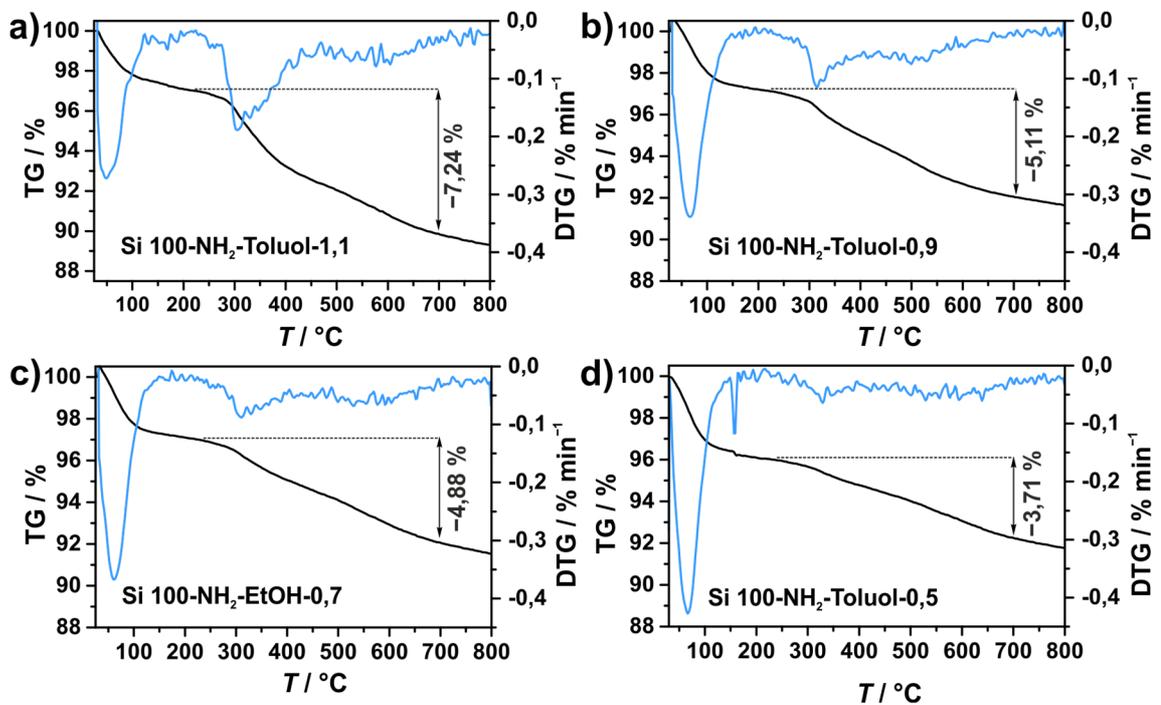


Abbildung 7-18: TGA der Aminopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien.

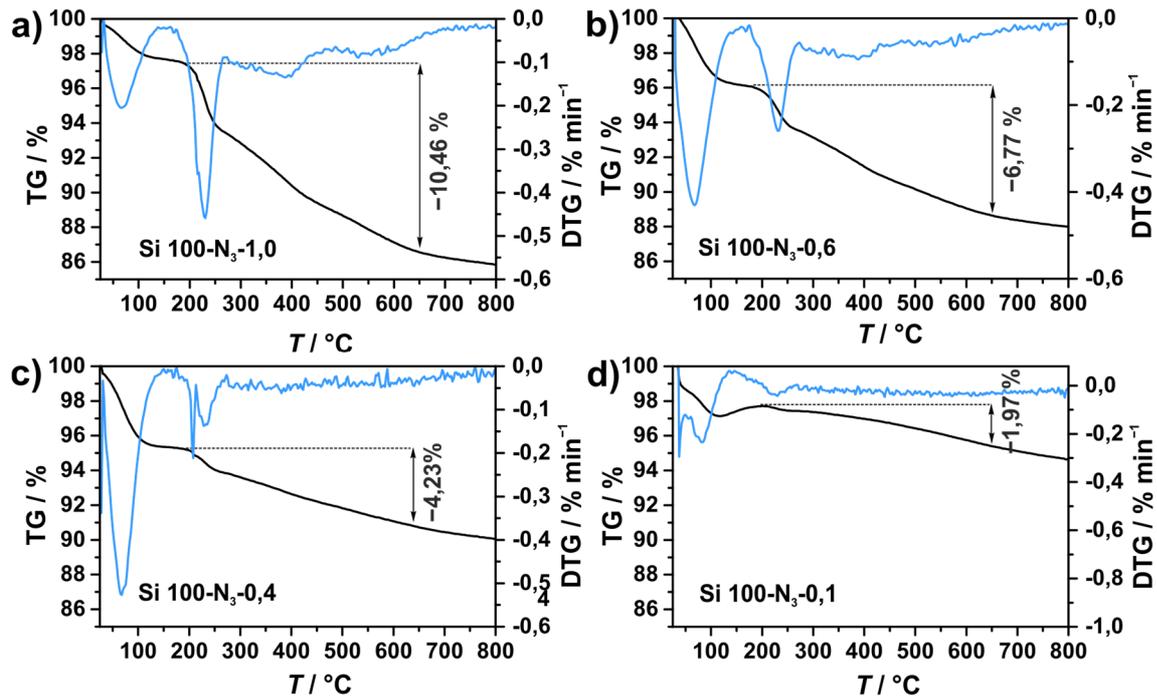


Abbildung 7-19: TGA der Azidopropyl-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien.

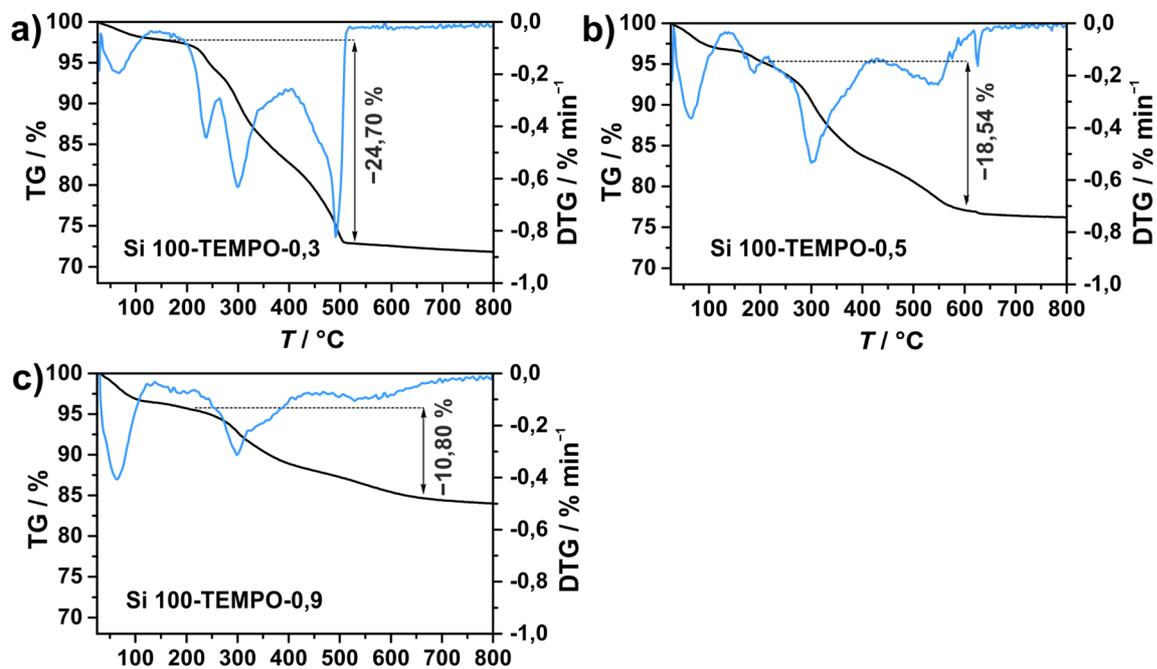


Abbildung 7-20: TGA der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien.

7.7 Kalibriergeraden und Gaschromatogramme

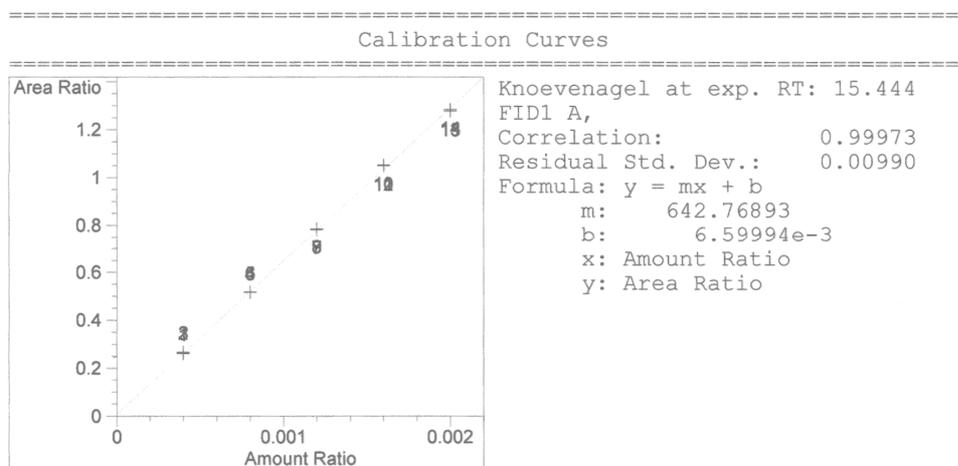


Abbildung 7-21: Kalibriergerade zur Umsatzbestimmung der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat.

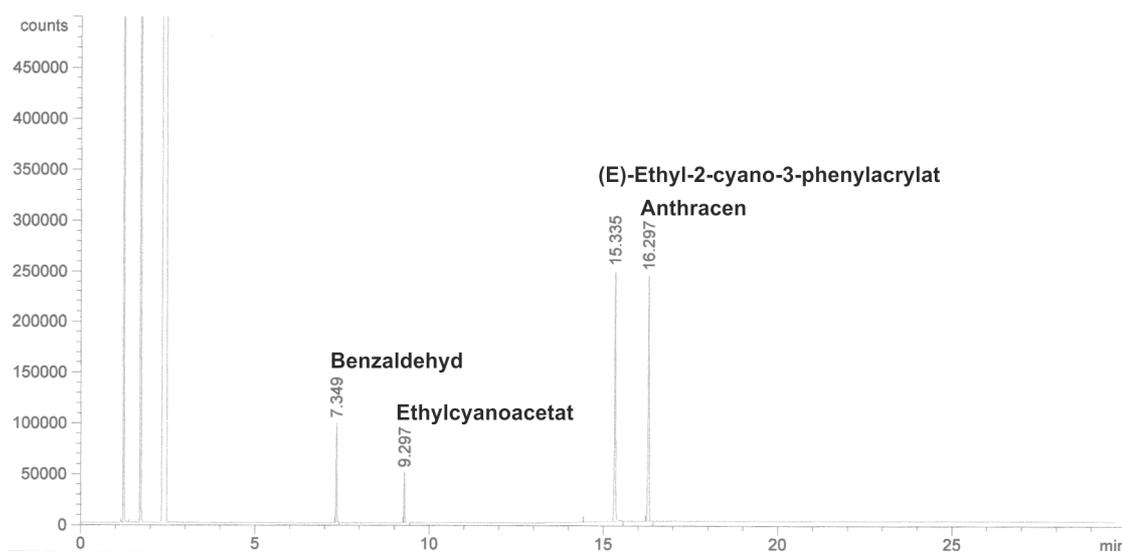


Abbildung 7-22: Exemplarisches Gaschromatogramm eines Aliquots der Reaktionslösung bei Durchführung der heterogenen Knoevenagel-Kondensation.

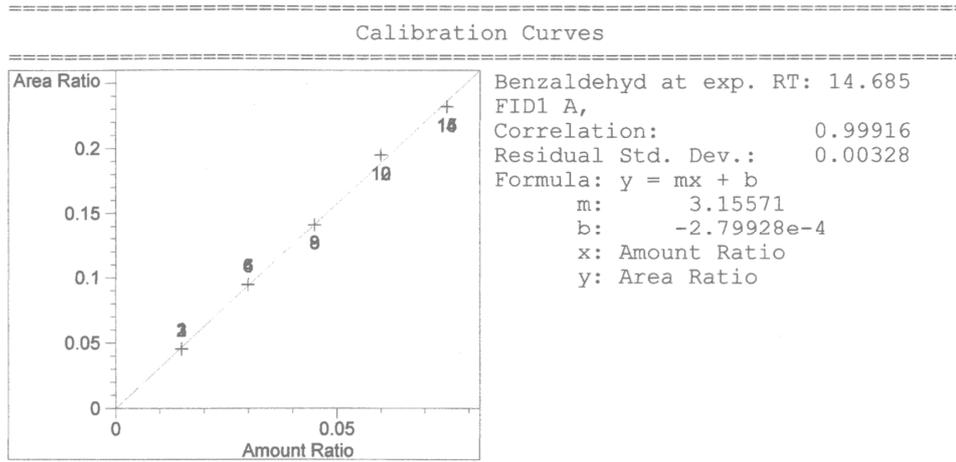


Abbildung 7-23: Kalibriergerade zur Umsatzbestimmung der Oxidation von Benzylalkohol.

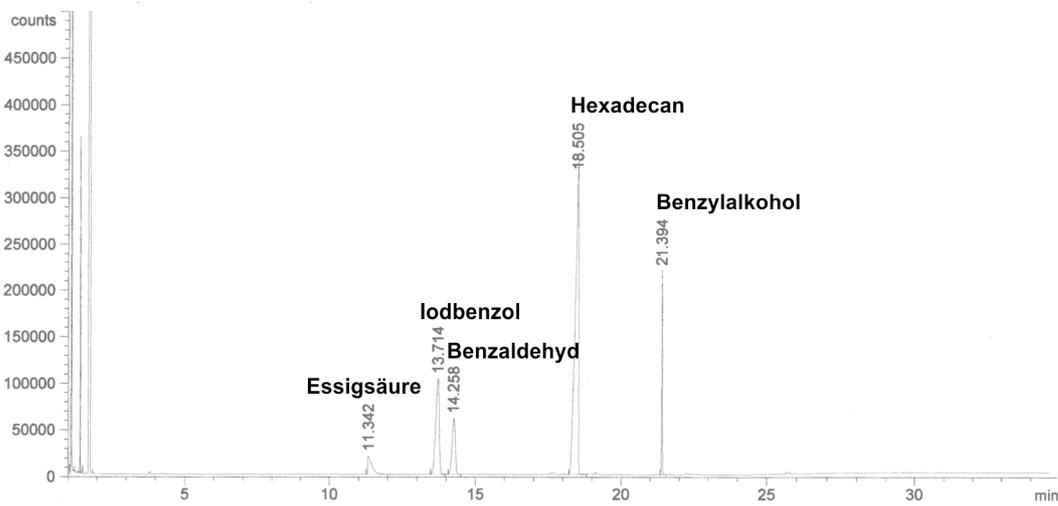


Abbildung 7-24: Exemplarisches Gaschromatogramm eines Aliquots der Reaktionslösung bei Durchführung der heterogenen Oxidation von Benzylalkohol.

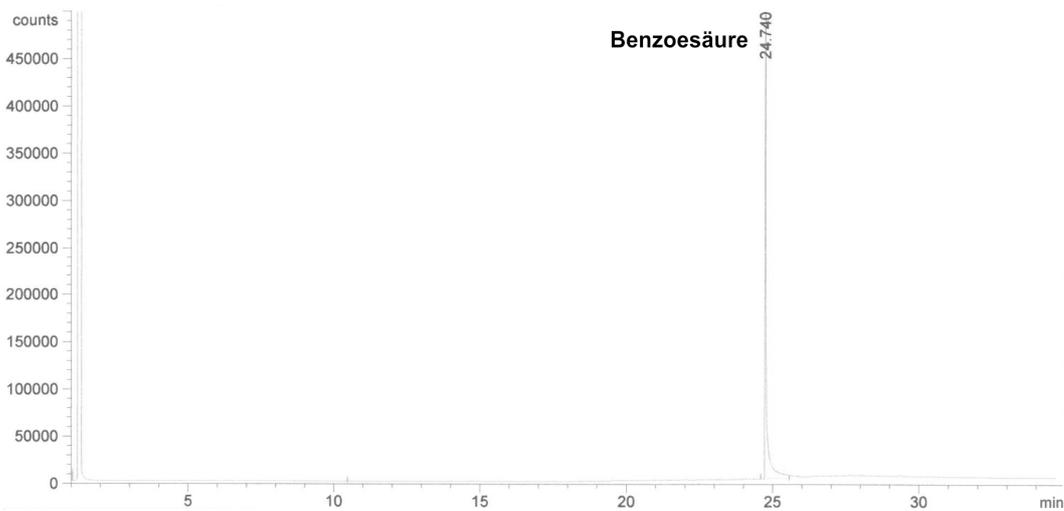


Abbildung 7-25: Gaschromatogramm von Benzoessäure.

7.8 Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm

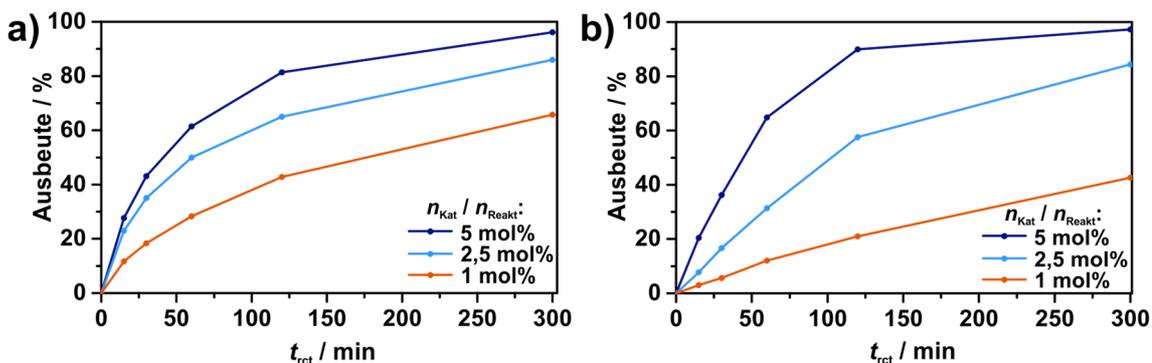


Abbildung 7-26: Umsatz der heterogenen Knoevenagel-Kondensation (RT , $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$) für das Material Si 100-NH₂-Toluol-1,1 im Batch-Reaktor als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen Verhältnissen von Katalysator zu Reaktanten. Durchführung der Reaktion in a) DMSO; b) MTBE.

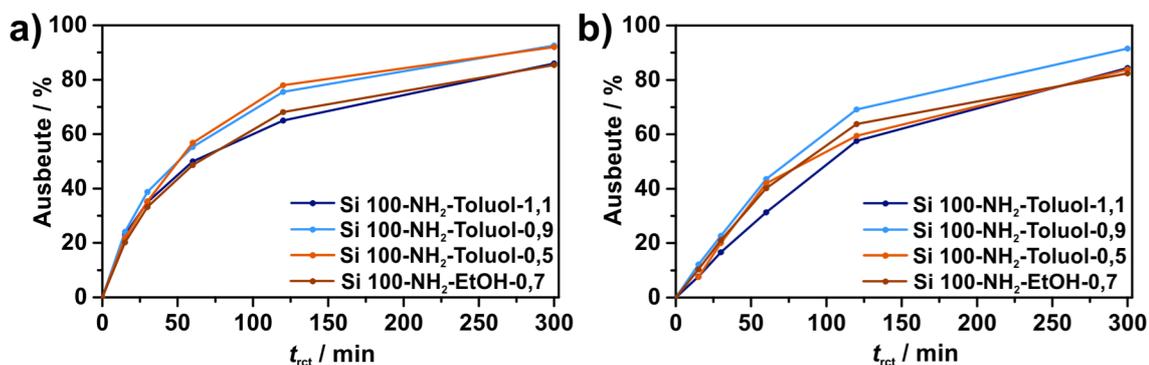


Abbildung 7-27: Umsatz der heterogenen Knoevenagel-Kondensation (RT , $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$) im Batch-Reaktor als Funktion der Reaktionszeit für verschiedene Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 100-Materialien. Durchführung der Reaktion in a) DMSO; b) MTBE.

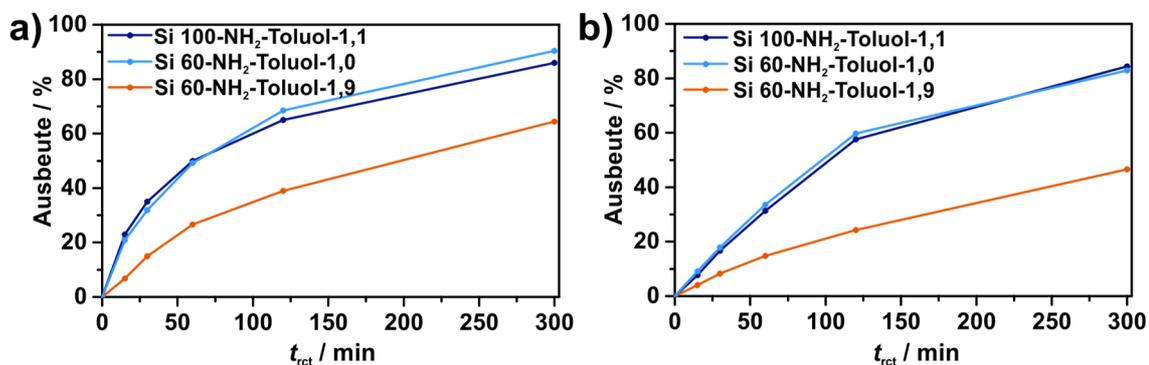


Abbildung 7-28: Umsatz der heterogenen Knoevenagel-Kondensation (RT , $c_{\text{Reakt}} = 0,4 \text{ M}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 2,5 \text{ mol\%}$) im Batch-Reaktor als Funktion der Reaktionszeit für verschiedene Aminopropyl-funktionalisierte LiChrospher[®] Si 60- und LiChrospher[®] Si 100-Materialien. Durchführung der Reaktion in a) DMSO; b) MTBE.

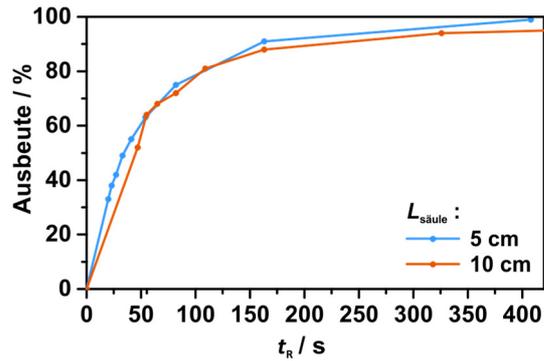


Abbildung 7-29: Umsatz der heterogenen Knoevenagel-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss als Funktion der Retentionszeit für Festbettreaktoren mit verschiedenen Säulenlängen bzw. Volumina.

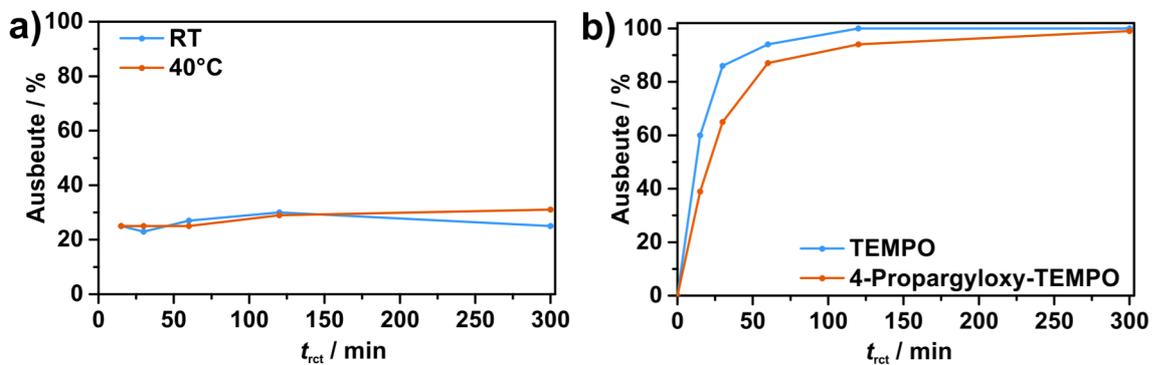


Abbildung 7-30: Umsatz der homogenen Oxidationsreaktion im Batch-Reaktor als Funktion der Reaktionszeit a) BAIB ohne TEMPO-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen (MeCN, $c_{\text{BzOH}} = 0,2$ M, $c_{\text{BAIB}} = 0,22$ M); b) Vergleich TEMPO und 4-Propargyloxy-TEMPO (MeCN, RT, $c_{\text{BzOH}} = 0,2$ M, $c_{\text{BAIB}} = 0,22$ M $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Reakt}} = 5$ mol%).

7.9 Durchflussreaktor

Tabelle 7-8: Auftretende Rückdrücke bei der Knoevenagel-Kondensation im kontinuierlichen Durchfluss unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

| $F /$ mL min^{-1} | EtOH-0,4M- RT-5cm / bar | EtOH-0,4M- 40°C-5cm / bar | EtOH-0,4M- RT-10cm / bar | DMSO-0,4M- RT-5cm / bar | MTBE-0,4M- RT-5cm / bar |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,10 | 10 | 8 | 12 | 16 | 5 |
| 0,25 | 20 | 15 | 25 | 33 | 9 |
| 0,50 | 33 | 26 | 44 | 59 | 14 |
| 0,75 | 45 | 37 | 64 | 86 | 19 |
| 1,00 | 58 | 47 | 81 | 115 | 25 |
| 1,25 | 72 | 57 | 100 | 140 | 30 |
| 1,50 | 86 | 69 | 120 | – | 34 |
| 1,75 | 100 | 79 | 143 | – | 40 |
| 2,00 | 114 | 92 | – | – | 45 |

7.10 ESR-Spektren

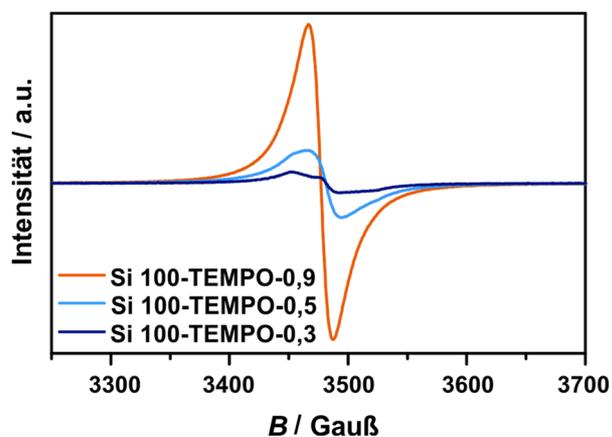


Abbildung 7-31: ESR-Spektren der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien.

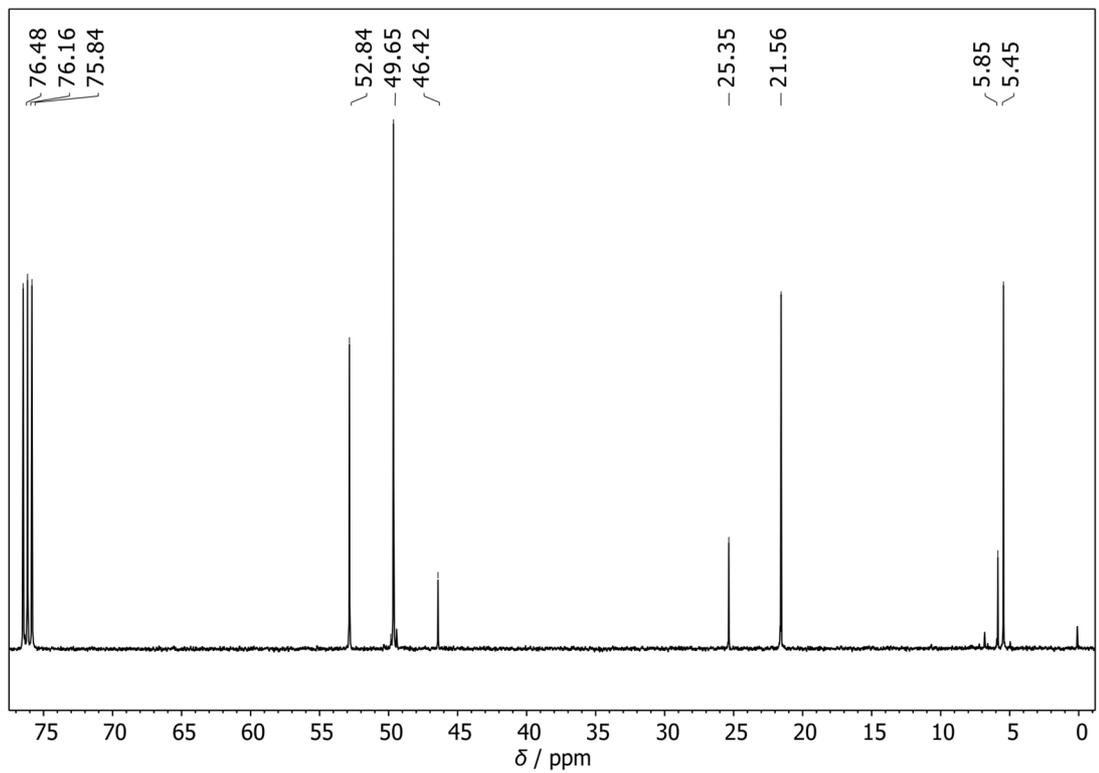
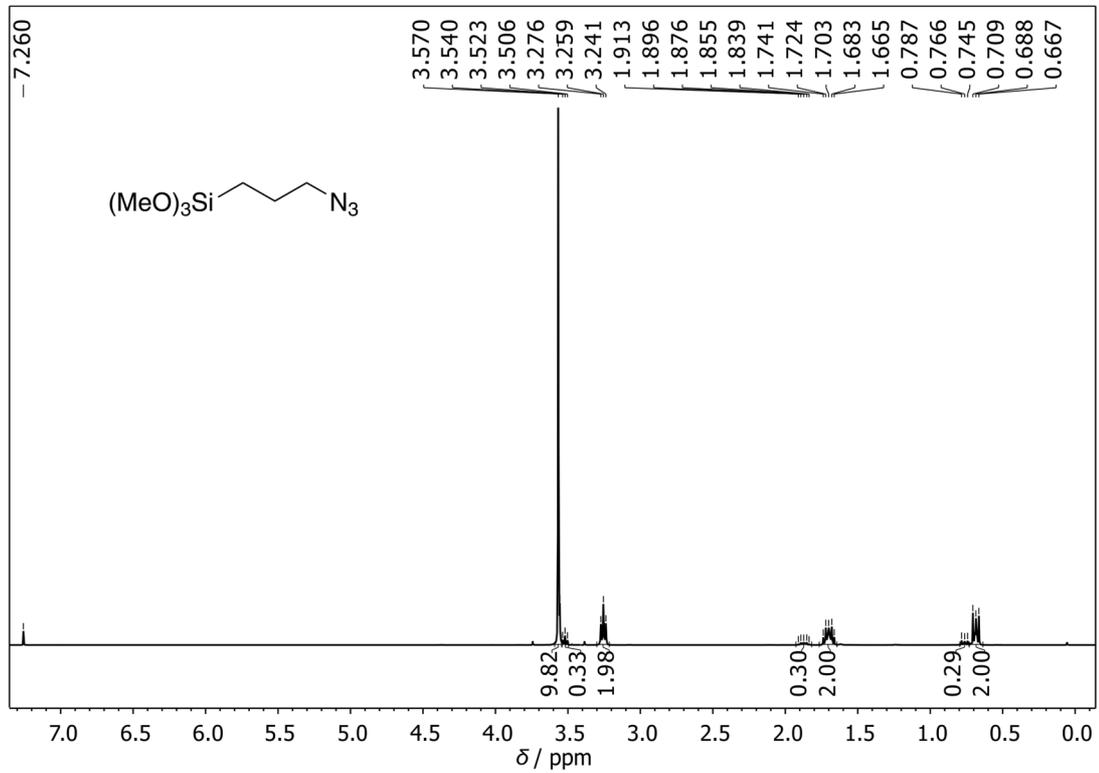
Tabelle 7-9: Spinkonzentrationen und Beladung ermittelt aus ESR-Spektren der TEMPO-funktionalisierten LiChrospher® Si 100-Materialien.

| Versuch | Material | Spinkonzentration | Beladung / mmol g ⁻¹ | Anteil TEMPO- Radikal* / % |
|---------|------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| V5.2-5 | Si 100-TEMPO-0,9 | $5,27 \cdot 10^{20}$ | 0,46 | 51 |
| V5.2-6 | Si 100-TEMPO-0,5 | $2,80 \cdot 10^{20}$ | 0,18 | 36 |
| V5.2-7 | Si 100-TEMPO-0,3 | $1,11 \cdot 10^{19}$ | 0,88 | 29 |

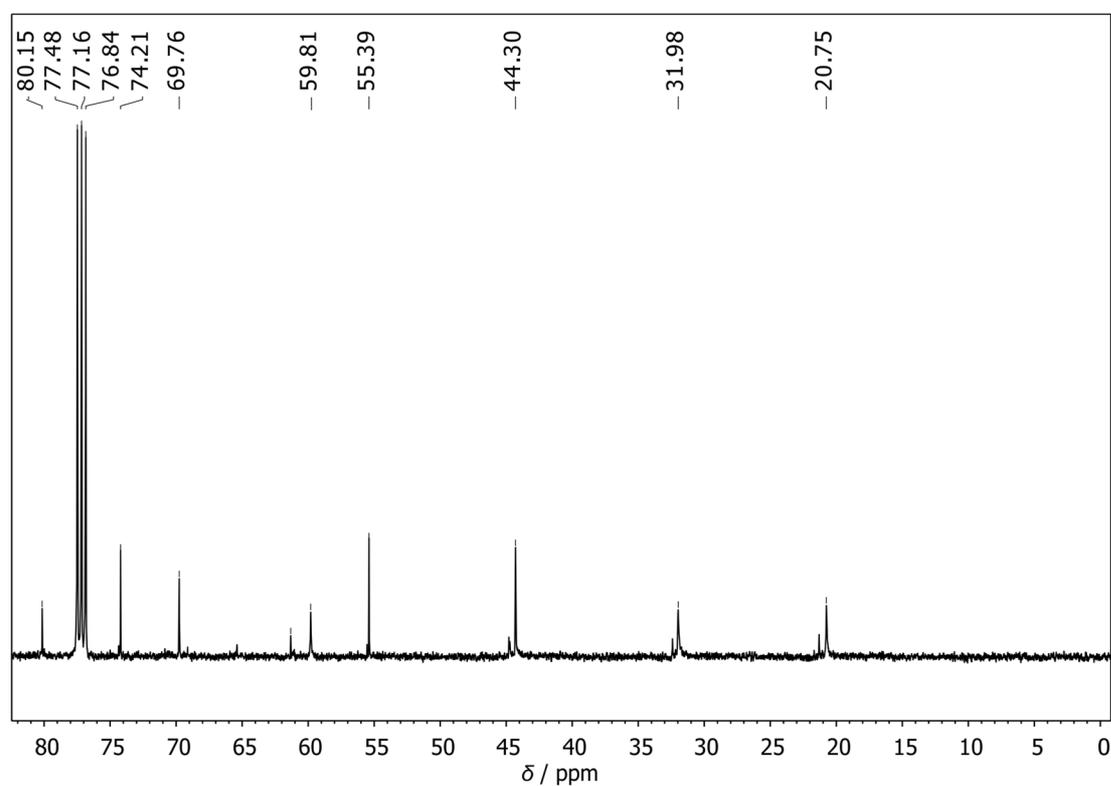
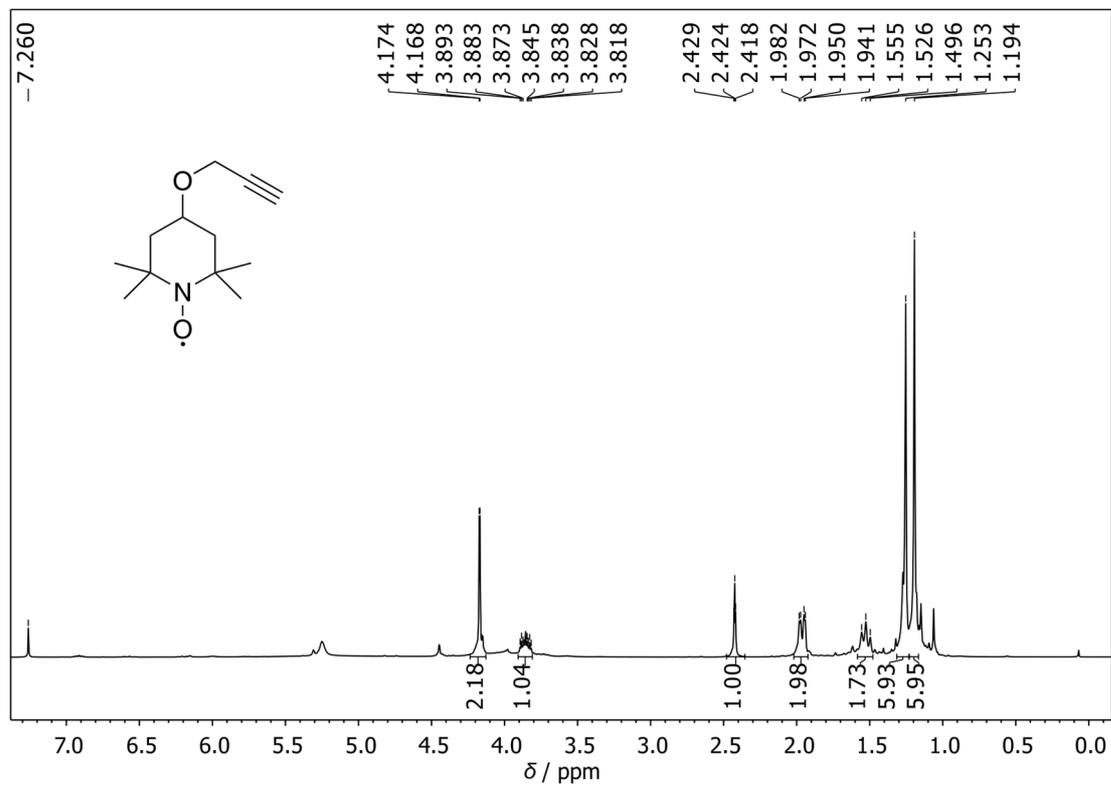
*in Bezug auf die Beladung ermittelt durch Elementaranalyse

7.11 NMR-Spektren

(3-Azidopropyl)trimethoxysilan



2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-propynyloxy)piperidin-1-oxyl



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