

Wirt-Gast-Wechselwirkungen in porösen Silikaten und Organosilikaten

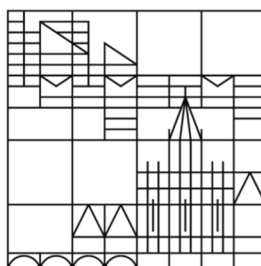
Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Martin Wessig

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 28.02.2017

1. Referent: Prof. Dr. Sebastian Polarz

2. Referent: Prof. Dr. Malte Drescher

Inhaltsverzeichnis

1.	Wirt-Gast-Wechselwirkungen	7
2.	Stand der Forschung.....	10
2.1.	Synthesemöglichkeiten für organisch modifizierte mesoporöse Silikate und Silikat-Aerogele 10	
2.2.	Wirt-Gast-Wechselwirkungen und Einschränkungseffekte auf Gastmoleküle in mesoporösen Materialien	17
2.3.	Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe	24
2.4.	Zentrale analytische Techniken.....	28
2.4.1.	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)	28
2.4.1.1.	Grundlagen	28
2.4.1.2.	Dipol-Dipol-Wechselwirkung.....	29
2.4.1.3.	Die Austausch-Wechselwirkung	29
2.4.1.4.	ESR-Spektroskopie an Nitroxiden.....	30
2.4.2.	Festkörper NMR Spektroskopie	32
2.4.2.1.	Grundlagen der magic angle spinning (MAS) NMR	32
2.4.2.2.	Diffusionsmessungen mit gepulster Feldgradienten (PFG) MAS NMR	34
2.4.3.	Weitere Techniken	36
3.	Aufgabenstellung.....	37
4.	Ergebnisse und Diskussion	40
4.1.	Spezifische Oberflächenwechselwirkungen und Einschränkungseffekte in PMOs und mesoporösen Silikaten	40
4.1.1.	Synthese der mesoporösen Silikate und Organosilikate.....	42
4.1.1.1.	Synthese mesoporöser Silikate als Modellsysteme für Einschränkungseffekte	42
4.1.1.2.	Synthese von PMOs zur Untersuchung von Oberflächeneffekten.....	45
4.1.2.	Einschränkungseffekte mesoporöser Silikate auf 3CP-Lösungen.....	53
4.1.3.	Oberflächenwechselwirkungen von 3CP mit mesoporösen Organosilikaten	61
4.2.	Multiskalen-Diffusion von Spinsonden in PMOs und mesoporösen Silikaten	70
4.2.1.	Diffusionsstudie für den nicht eingeschränkten Referenzfall	72
4.2.2.	Diffusionsstudien in mesoporösen Materialien	81
4.3.	Diffusionsunterschiede auf Basis diastereotoper Wechselwirkungen zwischen 3CP und Aminosäure-funktionalisierten Organosilikaten	97
4.3.1.	Synthese Aminosäure-funktionalisierter poröser Organosilikate	97
4.3.2.	Oberflächenwechselwirkung und Diffusion von (+)3CP und (-)3CP in chiralen Aminosäure-funktionalisierten Organosilikaten	106
4.4.	Abstand und Verteilung funktioneller organischer Gruppen auf der Oberfläche poröser Organosilikate	117
4.4.1.	Nitroxid-funktionalisierte Organosilikate durch Co-Kondensation mit APTES.....	117
4.4.2.	Nitroxid-funktionalisierte Organosilikate vom UKON-Typ	123
5.	Zusammenfassung und Ausblick	132
6.	Literaturverzeichnis.....	138

7. Anhang	145
7.1. Abkürzungsverzeichnis	145
7.2. Verwendete analytische Geräte & Messmethodik	147
7.3. Experimenteller Anhang.....	151
7.3.1. Synthesen zu Kapitel 4.1 & 4.2	151
7.3.2. Synthesen zu Kapitel 4.3	160
7.3.3. Synthesen zu Kapitel 4.4	185
7.4. ESR-Spektren und Simulationen.....	193
Danksagung	223

1. Wirt-Gast-Wechselwirkungen

Die Wirt-Gast-Chemie ist Teil der supramolekularen Chemie und beschreibt die Wechselwirkung von zwei oder mehr Molekülen oder Ionen, die durch nichtkovalente Bindungen in einer definierten strukturellen Anordnung zusammengehalten werden.¹ Diese nicht-kovalenten Wechselwirkungen, auch Wirt-Gast-Wechselwirkungen genannt, umfassen Wasserstoffbrücken, van der Waals Kräfte, hydrophobe Wechselwirkungen, Ionenbindung und elektrostatische Wechselwirkungen.² Das Wirtmolekül enthält normalerweise einen großen Hohlraum (Kavität), der Gastmoleküle vergleichbarer oder geringerer Größe und Form aufnehmen kann.³ Dies können zum Beispiel makrozyklische Moleküle wie Kronenether, Cyclodextrine, Calixarene, Cucurbiturile oder Porphyrine^{2, 4, 5} als auch Hydrogele, supramolekulare Polymere und deren selbstangeordnete Strukturen,² oder oberflächengebundene Wirt-Gast-Systeme^{6, 7} sein, um nur einige zu nennen (**Abbildung 1**).⁸ Viele biologische Prozesse beruhen auf dem Prinzip der spezifischen Erkennung von Botenstoffen, die dem Prinzip der Wirt-Gast-Wechselwirkung folgen. Als Beispiel sei hier der Einsatz von Tumorthapeutika genannt, die in Cyclodextrine eingeschlossen und durch den veränderten pH-Wert des Tumorgewebes gezielt freigegeben werden können.⁷ Wirt-Gast-Systeme bieten neben der Fähigkeit zur molekularen Erkennung bzw. spezifischen Komplexierung oft auch hohe Selektivitäten oder eine spezifische Reizmittel induzierte Responsivität.⁹ Darüber hinaus kann in Wirten mit großen Kavitäten wie

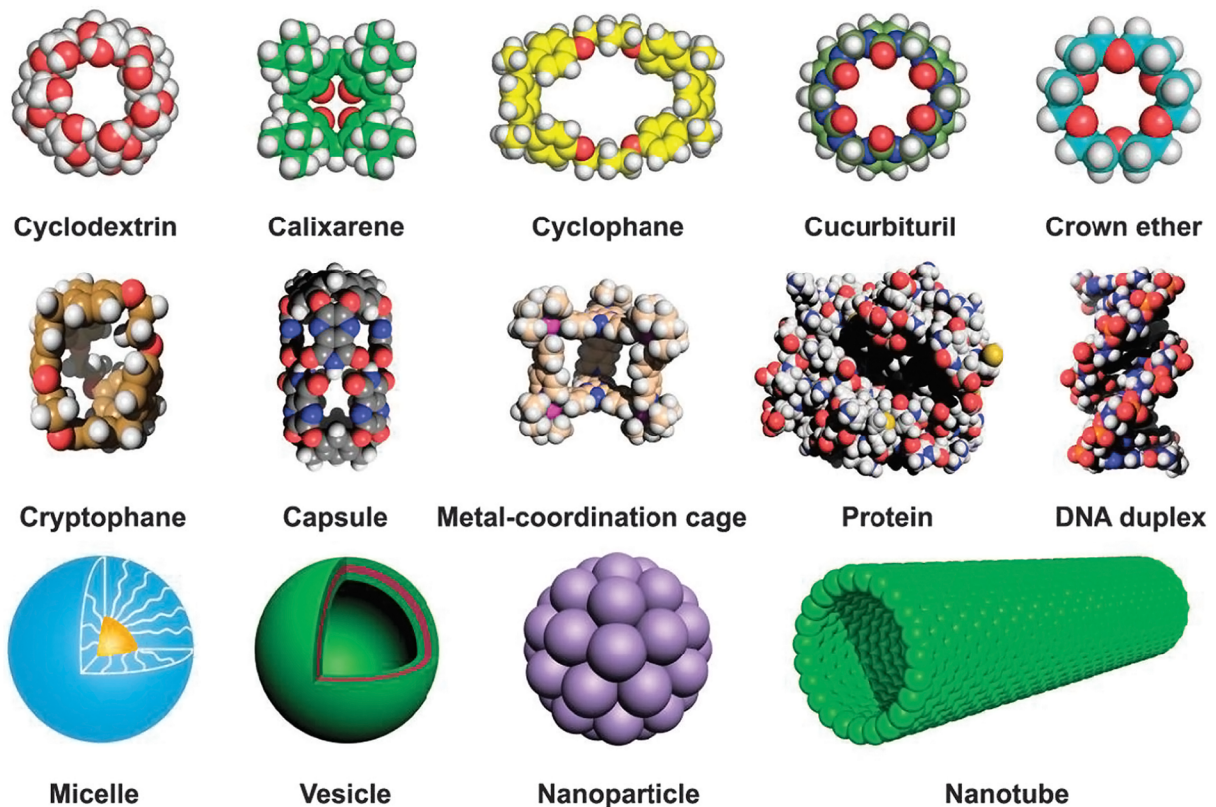


Abbildung 1. Beispiele für supramolekulare Wirt-Systeme auf Basis von molekularen Verbindungen und Festkörpern in denen Gäste eingeschlossen werden können. (Reproduced from Ref. 8 with permission of The Royal Society of Chemistry)

Cucurbit[8]uril (CB[8]) nicht nur ein Molekül, sondern auch zwei verschiedene Moleküle in Form eines ternären Komplexes festgehalten werden. Werden als Gäste z.B. das elektronenarme Paraquat und ein elektronenreiches Naphthalin-Derivat verwendet, kann ein Ladungstransferkomplex erhalten werden, der durch den Einschluss in CB[8] stabilisiert wird.¹⁰

Noch größere Kavitäten, die geeignet sind eine Vielzahl von Gästen aufzunehmen können, können mit mesoporösen Materialien erreicht werden. Hierfür werden strukturdirigierende Template zur Erzeugung von Nanoporen verwendet. Die Wahl des Templats ermöglicht Struktur und Morphologie der Poren (Größe, Form, Anordnung, Konnektivität) als auch der gesamten Partikel zu steuern und eine große Vielfalt an Wirt-Systemen zu erzeugen.¹¹

Organosilikate wie die periodisch mesoporösen Organosilikate (PMOs) sind in diesem Zusammenhang besonders leistungsfähig, da mit der Bandbreite zugänglicher funktioneller Gruppen die Wechselwirkung von Gastmolekülen mit der Oberfläche in Bezug auf Stärke und Selektivität gezielt eingestellt werden kann.¹² So ist es zum Beispiel möglich, in mesoporösen Nanocontainern¹³, Wirkstoff-Transporter-Systemen (drug-delivery Systeme)¹⁴ oder koordinativ gebundenen Systemen¹⁵ durch externe Trigger die Gastmoleküle zu binden oder gezielt freizusetzen. Chirale PMOs können für die asymmetrische Katalyse¹⁶ oder die Trennung von Racematen genutzt werden, indem ein Enantiomer spezifisch adsorbiert wird.^{17, 18} Die Leistungsfähigkeit solcher Materialien beruht auf der für die Anwendung maßgeschneiderten Synthese.¹⁹⁻²¹

Mesoporöse Wirt-Gast-Systeme, in denen neben spezifischen auch unspezifische Wechselwirkungen aufgrund von Polaritätsdifferenzen, Wasserstoffbrücken²² oder van der Waals Wechselwirkungen²³ auftreten, stellen für viele industrielle Anwendungen den Normalfall. Die chemische Natur von Wirt und Gast bestimmt die Adsorptionsstärke.²⁴ Chashchikhin et al. zeigten zum Beispiel wie die Adsorptionenthalpie von Aceton, Wasser, Ammoniak, Indol und einigen weiteren Molekülen sich in MCM-41 (einem mesoporösen Silikatmaterial mit regelmäßig hexagonal angeordneten zylindrischen Mesoporen) verändert, wenn Aminopropyl- oder Phenyl-Gruppen an die Oberfläche mittels sogenanntem „grafting“ (Aufpfropfung) gebunden werden.²⁵ Die Adsorption auf der Porenoberfläche hat auch Konsequenzen für die Diffusion der Gäste und kann zur Stofftrennung genutzt werden.^{26, 27}

Eine spezielle Ausprägung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen in mesoporösen Materialien sind sogenannte Einschränkungseffekte.²⁸ Diese sind eine Ergänzung zum klassischen Bild der Wirt-Gast-Wechselwirkung von Gastmolekülen mit der Oberfläche der Wirtsmaterialien (auch Oberflächeneffekte genannt). Einschränkungseffekte beschreiben zum einen das veränderte Molekülverhalten aufgrund der Einschränkung/Separierung der Moleküle in Nanoporen, und zum anderen den Effekt des drastisch vergrößerten Oberflächen- zu Volumenverhältnis.²⁹ Ihr Einfluss ist immens und reicht von veränderten thermodynamischen Größen wie der Adsorptions- oder Komplexbildungsenthalpie,³⁰ reduzierten Schmelzpunkten³¹ über Molekülrotationen^{32, 33} hin zu

Diffusionsgeschwindigkeit und Richtungsanisotropie entlang der Poren.³⁴ In Kombination mit den Oberflächen-Wirt-Gast-Wechselwirkungen führen Einschränkungseffekte zu einer inhomogenen und anisotropen Verteilung der Gastmoleküle in den Poren der Wirtsmaterialien.³⁵

Eine Trennung von Oberflächen-Wirt-Gast-Wechselwirkungen und Einschränkungseffekten auf Gastmoleküle in den Poren mesoporöser Materialien ist jedoch schwierig. Daher beschäftigen sich viele Studien nur mit bestimmten Aspekten von Einschränkungseffekten oder der Oberflächen-Wirt-Gast-Wechselwirkung. Zum Beispiel betrachten Adsorptionsstudien häufig nur die Gesamtadsorptionsmenge einer Substanz,¹⁷ die Oberflächenwechselwirkung im Detail³⁶ oder die Kinetik des Prozesses (in Form von Diffusion zu der Adsorptionsstelle). Steht umgekehrt die (eingeschränkte) Moleküldiffusion von Gästen in Poren im Fokus der Arbeit, werden andere Parameter indirekt aus der Veränderung des Diffusionskoeffizienten abgeleitet.^{37, 38} Beide Methoden lassen einen Rückschluss auf die weiteren Eigenschaften der Moleküle zu, geben aber keinen detaillierten Einblick bzw. nur ein unvollständiges Bild der Wirt-Gast-Wechselwirkungen, sprich der Oberflächen- und Einschränkungseffekte wieder. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass viele Studien auf einer zentralen analytischen Technik aufbauen, die für einen bestimmten Aspekt der Wirt-Gast-Wechselwirkungen sehr gut geeignet ist (z.B. die gepulste Feldgradienten NMR für Diffusion auf der Mikrometerskala³⁹⁻⁴¹), andere auftretende Wirt-Gast-Wechselwirkungen aber nur indirekt beobachten kann. Werden wiederum verschiedene Techniken benutzt, muss deren Komplementarität gegeben sein.⁴² Dies kann die Wahl der Sonden bzw. Gastmoleküle schwierig machen oder einschränken.

Hier soll die vorliegende Arbeit ansetzen. Ziel ist, die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) zu einer Methode für die Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen und Einschränkungseffekte zu entwickeln und über komplementäre Experimente einen umfassenden Einblick in die Wirt-Gast-Chemie zu erhalten.

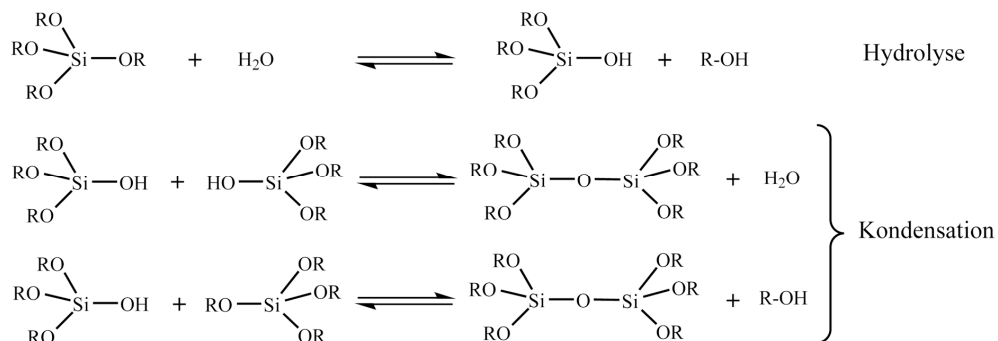
2. Stand der Forschung

2.1. Synthesemöglichkeiten für organisch modifizierte mesoporöse Silikate und Silikat-Aerogele

Für die Synthese geordneter mesoporöser Materialien müssen mehrere Kriterien erfüllt werden. So sollen die porösen Materialien eine möglichst große innere Oberfläche und einstellbare Porengrößen mit einer möglichst schmalen Größenverteilung auf der Nanometerskala aufweisen sowie mechanisch und thermisch so stabil wie möglich sein. Zudem sollten sie eine möglichst hohe Dichte an funktionellen Gruppen tragen, die für eine potentielle Anwendung benötigt werden.⁴³ Vor allem die Bildung von Nanoporen ist eine Herausforderung, da die Bildung von Grenzflächen energetisch sehr ungünstig ist. Nur wenn die Grenzflächenenergie zwischen dem strukturgebenden Templat und der Silikatphase kleiner als die thermische Energie kT ist, kann ein stabiles poröses Material erhalten werden.⁴⁴

Zur Herstellung nanoporöser Materialien bedient man sich daher eines Tricks: man verwendet zwei Phasen, die ineinander schlecht löslich sind, gleichzeitig aber attraktive Wechselwirkungen untereinander besitzen und von denen eine der beiden eine Mesophase unter den gegebenen Umständen ausbildet. Anschließend wird das Zweiphasensystem in ein Kompositmaterial umgewandelt, die Mesophase entfernt und zurück bleibt eine stabile, poröse Phase. Dieses Verfahren nennt sich strukturdirigierende Synthese (engl. „structure directed synthesis“).⁴⁵

Es wurde 1992 von Kresge, Beck und Vartuli zum ersten Mal für die Synthese geordnet mesoporöser Silikate verwendet.^{46, 47} Hierbei wird ein molekularer Silikatprecursor, wie Tetra(m)ethylorthosilikat (TMOS/TEOS) in einem Sol-Gel-Prozess mit selbstangeordneten Tensidaggregaten als strukturdirigierendem Agens (SDA) umgesetzt. Die chemischen Reaktionen während der Sol-Gel-Synthese können als eine Kombination aus Hydrolyse und Kondensation beschrieben werden⁴⁸:



Schema 1. Hydrolyse und Kondensationsreaktion während der Sol-Gel Synthese von Alkoxysilanen.

Zunächst hydrolysiert das Alkoxysilan zum Kieselsäurederivat, anschließend erfolgt die Kondensation. Es bilden sich SiO_2 Partikel in der Lösung (Sol), die durch zunehmende Vernetzung schließlich ein festes Netzwerk bilden (Gel). Die Kinetik von Hydrolyse und Kondensation hängt stark vom pH-Wert der

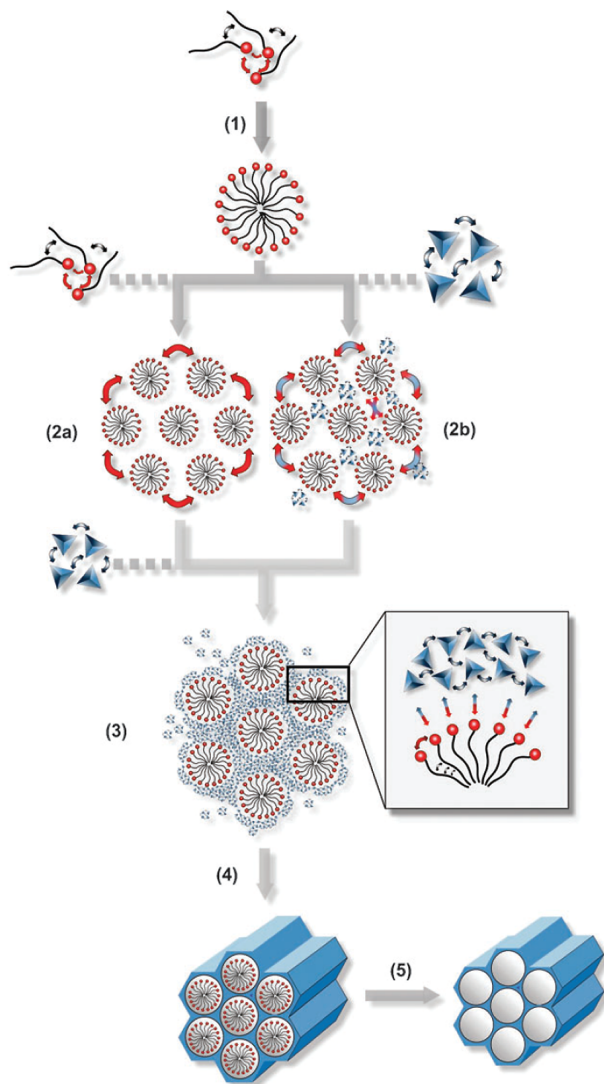


Abbildung 2. *Bildungsmechanismus eines mesoporösen Materials durch strukturdirigierende Agentien. Die Tenside bilden innerhalb der Lösung Mizellen (1), welche sich zu einer Mesophase anordnen können (2). Geschieht dies ohne einen Silikat Precursor (2a) wird vom „echten Flüssigkristallinen Templat Mechanismus“ gesprochen, geschieht es nur mit Silikat Precursor vom „kooperativen Flüssigkristallinen Templat Mechanismus“. Attraktive Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen des Templats und der Silikat Quelle führen zu einer Selbstanordnung um die Mizellen (3). Anschließend kondensiert der Silikat Vorläufer und ein Kompositmaterial wird gebildet (4). Nach Kalzination oder Extraktion wird das reine mesoporöse Material erhalten. (Reproduced from Ref. 43 with permission of The Royal Society of Chemistry.)*

können die flüssigkristallinen Phasen hexagonale^{47, 52, 53}, kubische⁵⁴⁻⁵⁷ oder lamellare^{19, 58} Anordnungen aufweisen, die auf das mesoporöse Material übertragen werden. Alternativ wird in der Literatur auch von „synergistic co-assembly“ (statt dem kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus) und

Lösung ab.⁴⁸ Im Säuren bilden sich aufgrund der schnelleren Hydrolyse eher kettenförmige Polymerstrukturen. Im Basischen bedingt die schnellere Kondensation kugelförmige hochkondensierte Partikel.

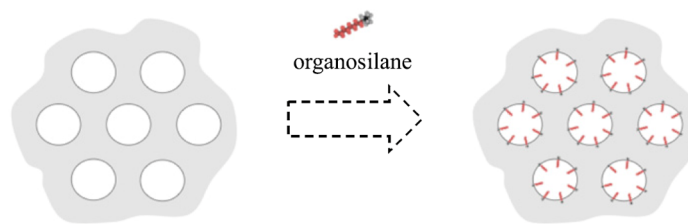
Als strukturdirigierendes Agens, zur Ausbildung einer geordneten Mesophase, werden normalerweise Tenside verwendet. Dies können ionische Tenside, wie langkettige Alkyltrimethylammonium-halogenide, oder nichtionische Tenside wie Di- und Tri-Blockcopolymeren (zum Beispiel Poly-ethylenoxid-block-poly-propylenoxid-block-poly-ethylenoxid (Pluronic)) sein.^{49, 50}

Untersuchungen des Bildungsprozesses der Kompositmaterialien zeigen, dass zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden kann, die in **Abbildung 2** dargestellt sind.^{43, 51}

Zum einen kann bei genügend hoher Konzentration des Tensids und geeigneten Syntheseparametern (pH-Wert, Temperatur) eine lyotrope flüssig-kristalline Phase gebildet werden ohne dass ein Silikat-Precursor benötigt wird. In dem Fall wird von einem echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus gesprochen.

Bildet sich die flüssigkristalline Phase schon bei geringeren Konzentrationen durch eine kooperative Selbstanordnung von Templat und Silikat-Precursor wird vom kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus gesprochen. Unabhängig vom Mechanismus

(A) Post-synthetic grafting



(B) Direct (One-pot) synthesis

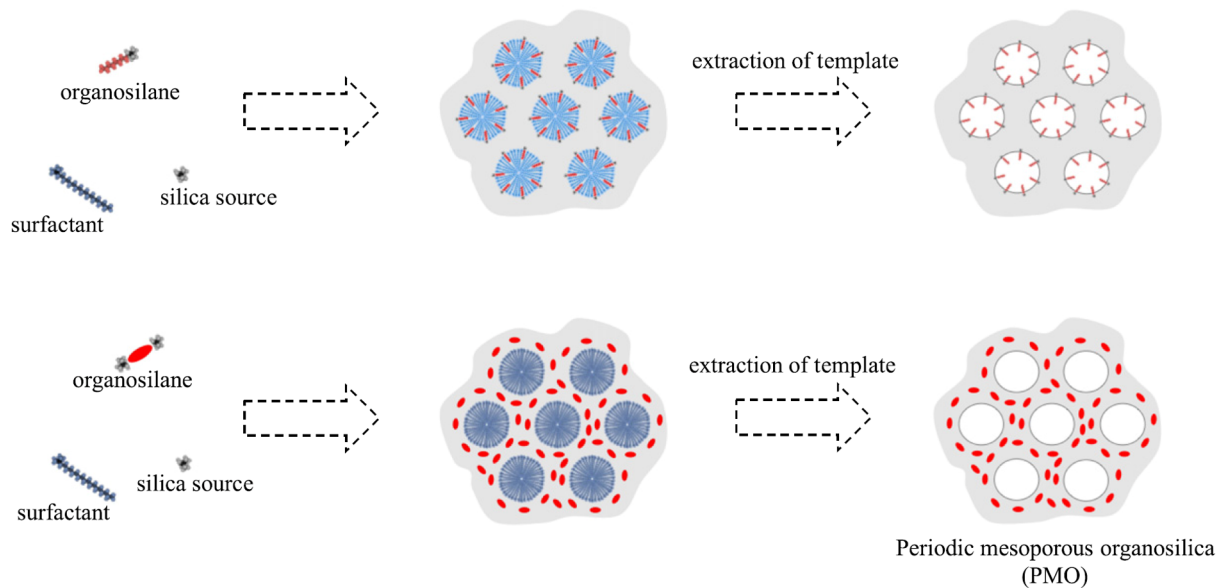


Abbildung 3. Synthesemöglichkeiten von mesoporösen Organosilikatmaterialien. Oben: Postfunktionalisierung (Grafting) mit einem Organosilan, Mittel: Kokondensation eines Organosilans mit einer Silikat Quelle, unten: Synthese von PMOs aus einem bissilylierten verbrückten organischen Precursor (Das Bild „Covalent attachment of functional units onto mesostructures by (a) post-synthetic grafting and (b) direct (or one-pot) synthesis by condensation“ von M. Sohmiya, K. Saito & M. Ogawa wurde entnommen aus Referenz ¹¹. Lizenz: CC BY 3.0 ⁵⁹).

„Nanocasting“ (statt dem echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus) zur Unterscheidung der Bildungsmechanismen gesprochen.^{60, 61} Die Prozesse sind mittlerweile gut verstanden und es können mit Pluronic-Templaten Oberflächen von über 1200 m²/g erreicht⁶² und Porengrößen von 5 - 30 nm kontrolliert erzielt werden.⁵²

Allerdings ist die Funktionalität reiner mesoporöser Silikate aus chemischer Sicht stark eingeschränkt, und sie werden aufgrund ihrer Säureeigenschaften hauptsächlich als heterogene Katalysatoren verwendet.⁶³ Daher gab seit der Eröffnung des Forschungsgebietes Bemühungen, die Vielfalt organischer funktioneller Gruppen mit den vorteilhaften Eigenschaften mesoporöser Silikate (große innere Oberfläche, mechanische & thermische Stabilität) zu organisch-anorganischen Hybridmaterialien zu kombinieren. Aus der Kombination dieser beiden Gebiete/Eigenschaften ist es möglich, Materialien herzustellen, deren Eigenschaften sich von denen der einzelnen, isolierten Komponenten drastisch unterscheiden. Hierzu können zum Beispiel in Materialien mit schmaler

Porengrößenverteilung, porengrößenselektive Effekte in der Katalyse oder Chromatographie gehören.⁶⁴ Umgekehrt können Poren mit „Flaschenhals“ oder schlitzartiger Geometrie die Erreichbarkeit funktioneller Gruppen und den Massentransport hin und zurück von den Gruppen beschränken.²⁶ Im Weiteren können sie auch z.B. Einschränkungseffekte und kollektive Eigenschaften adsorbierter Moleküle beeinflussen.^{65, 66}

Auf dem Weg zu organisch-anorganischen porösen Hybridmaterialien auf Silikat-Basis können drei verschiedene Reaktionswege unterschieden werden (**Abbildung 3**).

Die Postfunktionalisierung nutzt den Umstand, dass die Kondensation der Silikat-Vorläufer an der Grenzfläche zwischen der Silikat- und Templatphase unvollständig ist und dort Silanolgruppen zur Verfügung stehen, an denen chemische Reaktionen möglich sind. Diese können in Kondensationsreaktionen mit Silazanen, Chlororganosilanen oder Alkoxyorganosilanen reagieren bzw. postfunktionalisiert werden. Der Vorteil dieser Variante ist das die Strukturkontrolle bei der Synthese reiner mesoporöser Silikate einfacher ist und diese bei der Postfunktionalisierung erhalten bleibt. Nachteile sind ein geringer Funktionalisierungsgrad (es stehen nur 2-3 Si-OH Gruppen pro nm² zur Verfügung) und die Abnahme der Porengröße. Das kann dazu führen, dass Poreneingänge blockiert werden oder Reaktionen nur unvollständig ablaufen bzw. nur eine inhomogene Verteilung der Gruppen auf der Oberfläche erreicht wird.⁶⁷

Eine weitere Möglichkeit ist die Cokondensation von Tetraalkoxysilanen mit Trialkoxyorganosilanen in einer Eintopfreaktion in Gegenwart eines strukturdirigierenden Agens (**Abbildung 3**). Die organischen Einheiten werden kovalent in der Porenwand eingebunden und da sie ein Bestandteil der Silikatmatrix sind werden die Poren nicht verschlossen. Zudem wird durch die direkte Synthese eine homogenere Verteilung der Organosilikateinheiten erhalten. Die Cokondensationsmethode besitzt allerdings auch Nachteile: so ist auch hier der Funktionalisierungsgrad in den meisten Fällen auf ca. 15 % beschränkt und erreicht nur in sehr seltenen Fällen höhere Werte als 40 %.⁴³ Die geringere Hydrolyse und Kondensationsrate in Kombination mit der Inkompatibilität des hydrophoben organischen Restes mit dem polaren Siloxan-Netzwerk führt von einer gestörten Selbstanordnung während der Synthese bis hin zu total ungeordneten Produkten bei hohen Funktionalisierungsgraden. Diese Inkompatibilität führt dazu, dass die organischen Gruppen sich bevorzugt an der Grenzfläche zur Templat-Mesophase aufhalten und dort eine tendenziell höhere Konzentration gefunden werden kann. Die funktionellen Gruppen zeigen bevorzugt in die Poren und sind dadurch gut zugänglich. Allerdings muss beachtet werden, dass der organische Rest unter den Synthesebedingungen und während der Entfernung des Templats stabil ist. Da die meisten organischen Gruppen während einer Kalzination zerstört werden würden muss das Templat extraktiv entfernt werden. Zumeist werden in der Cokondensation einfachere Alkoxysilane mit Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Allyl-, Phenyl-, Aminopropyl- oder Mercaptopropylgruppen verwendet,⁶⁸ die anschließend (wenn nötig) postfunktionalisiert werden.^{69, 70}

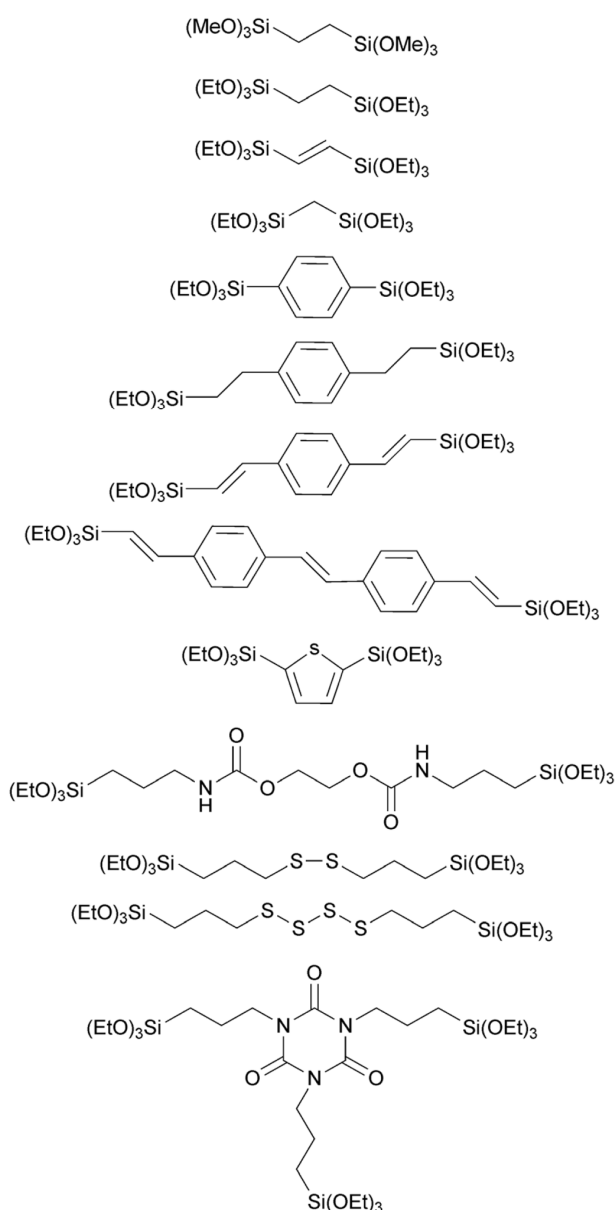


Abbildung 4. Auswahl an Organosilikat-Precursoren zur Synthese von PMO-Hybridmaterialien. (Adapted from Ref. 50 with permission of The Royal Society of Chemistry)

können (**Abbildung 5**).¹⁶ Die Synthesen sind mit den verschiedensten Templaten etabliert und es können beliebige Morphologien in Bezug auf Porengröße, Form oder Konnektivität erzeugt werden.⁵⁰ Eine besondere Gruppe innerhalb der Silsesquioxane stellen die UKON (für Universität Konstanz) Precursoren dar, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Polarz entwickelt wurden (24, 25 in **Abbildung 5**). Diese bestehen aus 1,3-bis-trialkoxysilyl-verbrückten Phenylderivaten und können mit fast beliebigen funktionellen Gruppen in 5-Position substituiert werden (sowohl chiral als auch achiral). Für eine detailliertere Besprechung der UKON-Systeme sei hier auf die Vorarbeiten in Kapitel 2.3 verwiesen. Eine interessante Option ist die Übertragung des PMO-Konzeptes auf Aerogel-Materialien. Silikat-Aerogele zeichnen sich durch ihre hohe Porosität (Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen) von typischerweise ~90 % aus, wodurch sie transparent erscheinen können.⁶¹ Die

Der dritte Weg zu geordneten mesoporösen Hybridmaterialien wurde 1999 von drei Gruppen unabhängig voneinander entwickelt.⁷¹⁻⁷³ Er verwendet verbrückte Silsesquioxane-Precursoren des Typs $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ zur Synthese sogenannter periodisch mesoporöser Organosilikate, kurz PMOs. Die Precursoren lassen sich wie die Tetraalkoxysilane (und im Gegensatz zu den Trialkoxysilanen) sehr gut quervernetzen und tragen dabei eine funktionelle Gruppe pro Precursormolekül, entsprechend einer Funktionalisierung von 100 %. Die organischen Gruppen sind ein zentraler Teil des Materialrückgrates und vollkommen homogen verteilt (im Gegensatz zu postfunktionalisierten oder cokondensierten Materialien).

Die Vielfalt verwendeter organischer Gruppen ist sehr groß und reicht von verbrückten Alkyl-, Vinyl- hin zu Phenyl-verbrückten Silsesquioxanes (**Abbildung 4**).^{50, 74} Darüber hinaus sind mittlerweile viele verschiedene chirale Precursoren bekannt, die in chirale mesoporöse Organosilikate überführt werden

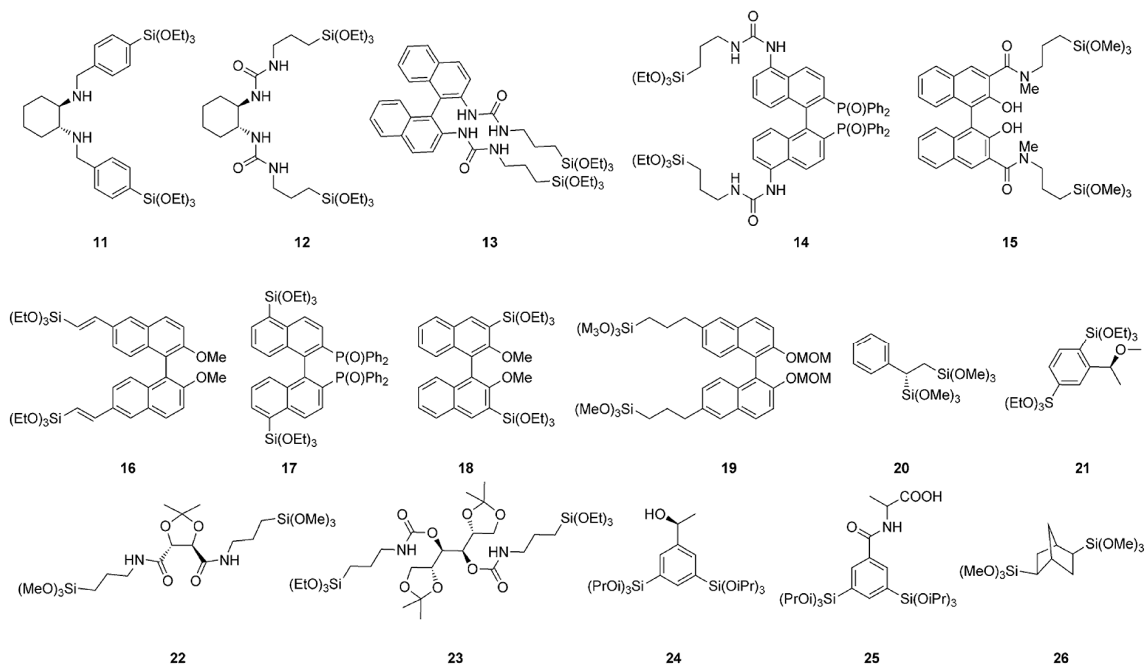


Abbildung 5. Chirale Organosilikat-Precursoren, die zu PMOs umgesetzt wurden (entnommen aus Ref. ¹⁶ mit Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc.).

Porengrößenverteilung kann sowohl kontinuierlich (ausgehend von Mikro- oder Mesoporen hin zu Makroporen), als auch hierarchisch (z.B. bimodal meso- und makroporös mit definierter Porengröße) erzeugt werden.^{61, 75, 76} Sie besitzen Eigenschaften, die PMOs nicht haben, wie einen niedrigen Brechungsindex, eine geringe dielektrische Konstante, geringe Dichte oder eine sehr geringe thermische Leitfähigkeit, die zu den geringsten aller bekannten Festkörper gehören ($<10 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$).^{68, 77} Ihre Anwendungsbandbreite ist vergleichbar mit der mesoporöser Materialien (Katalyse, Adsorption, Stofftrennung, Energiespeicherung, Biomedizin, ...). Darüber hinaus können die Materialien zusätzliche vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Um nur ein Beispiel im Zusammenhang mit dieser Arbeit zu nennen: in katalytischen Durchfluss oder Trennsystemen (z.B. Hochdruck-Flüssigchromatographie) besitzen hochporöse, monolithische Aerogele im Vergleich zu dicht gepackten porösen Silikatpartikeln eine höhere Permeabilität und einen geringeren Widerstand gegenüber dem durchgepumpten Lösungsmittel und darauf aufbauend eine höhere Leistungsfähigkeit.⁷⁸

Organosilikat-Aerogele werden wie ihre mesoporösen Analoga in einem Sol-Gel Prozess hergestellt (**Schema 1**), in dem der molekulare Precursor zunächst kolloidale Partikel (das Sol) und anschließend durch Vernetzung ein festes Material (das Gel) bildet (**Abbildung 6**).⁷⁹ Die Synthesebedingungen bestimmen die Größe, Anzahl und Dichte aggregierter Partikel aus denen das Netzwerk aufgebaut wird. Der Anteil des Lösungsmittels an der Zusammensetzung der Ausgangslösung bestimmt das potentielle Porenvolumen nach der Trocknung des Material. Der Wunsch nach einem möglichst hoch porösen Festkörper bedingt einen hohen Lösungsmittelanteil und dementsprechend ein sehr filigranes

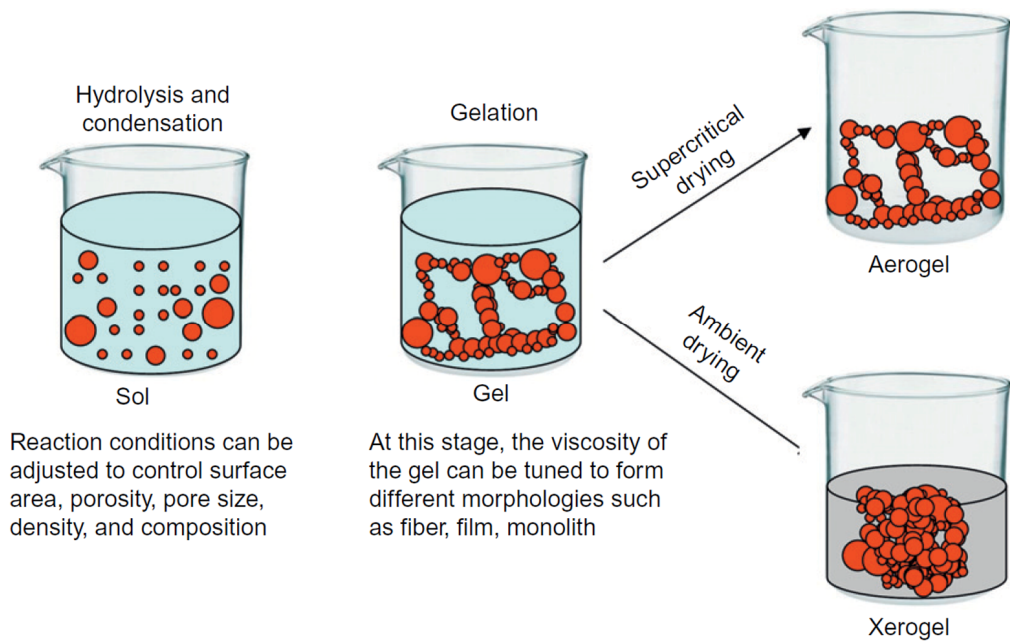


Abbildung 6. Illustration der Syntheseschritte zur Darstellung von Aerogelen und Xerogelen (Reprinted from Publication Ref. 79 with permission from Elsevier).

Netzwerk aus Silikatpartikeln geringerer Stabilität im Vergleich zu mesoporösen Silikatmaterialien. Soll aus dem nassen Gel das reine Aerogel erhalten werden, muss sehr behutsam vorgegangen werden. Dieser Schritt ist besonders kritisch, wenn ein monolithisches Material erhalten werden soll, da die Oberflächenspannung und auftretende Kapillarkräfte während einer herkömmlichen Trocknung zu einer starken Schrumpfung bis hin zu der vollständigen Zerstörung des Gelkörpers führen können. Um den Kollaps des Materials zu unterdrücken wird für gewöhnlich ein Lösungsmittelaustausch gefolgt von überkritischer Trocknung in CO_2 durchgeführt.⁸⁰ Im überkritischen Zustand existiert keine Flüssig/Gas Grenzfläche mehr und damit keine Kapillarkraft beim Entfernen der überkritischen Phase. Der niedrige Tripelpunkt von CO_2 ($30,98^\circ\text{C}$ bei $73,75$ bar), ermöglicht eine sehr schonende Extraktion der Materialien. Aufgrund der Unlöslichkeit von CO_2 in Wasser, muss vor der überkritischen Trocknung das Lösungsmittel durch in überkritischem CO_2 -lösliche Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol oder Aceton ausgetauscht werden.

Da die überkritische Trocknung sehr zeitaufwendig wird, wurden alternative Trocknungsprozesse entwickelt. Zum einen wurde Gefriertrocknung⁸¹ eingesetzt, jedoch blieben die monolithischen Strukturen nicht immer erhalten. Für Silikat Aerogele besteht auch die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung mit Trimethylchlorsilan zur Reduktion der Oberflächenspannung. Die Methode beruht darauf, dass der Kontaktwinkel (und damit die Kapillarkraft) von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, der Oberflächenenergie des Festkörpers und der Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper abhängt. Durch die Oberflächenmodifizierung mit Methygruppen und die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels wie Hexan konnte das monolithische Gel zerstörungsfrei getrocknet werden.⁸²

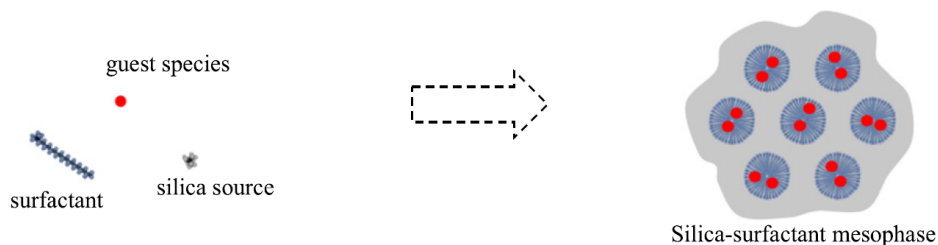
2.2. Wirt-Gast-Wechselwirkungen und Einschränkungseffekte auf Gastmoleküle in mesoporösen Materialien

Die Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf Gastmoleküle in porösen Silikat- und Organosilikat-Wirten und Einschränkungseffekte, die sich aus diesen Wechselwirkungen ergeben, bilden ein sehr weites Feld. Eine komplette Wiedergabe der Erkenntnisse ist daher nicht möglich und auch nicht Ziel dieses Kapitels. Stattdessen sollen hier relevante Grundlagen vermittelt und an geeigneten Beispielen mit Bezug zu dieser Arbeit die Prinzipien und der aktuelle Wissensstand vermittelt werden. Aufgrund der Relevanz für diese Arbeit soll der Beitrag der ESR-Spektroskopie zu diesem Thema möglichst detailliert dargestellt werden.

Die Einführung von Gästen in mesoporöse Materialien kann auf zwei Wege erreicht werden: (i) die Einführung von Gastmolekülen in die Silikat-Tensid-Mesostruktur und (ii) die Einführung von Gastmolekülen in die mesoporösen Festkörper (**Abbildung 7**).

Für den Fall der Einführung in die Mesophase geschieht dies bereits bei der Synthese der Materialien. Die Gastspezies muss daher mit Bedacht ausgewählt werden, je nachdem ob sie sich im Inneren der Mizelle, in der Silikatmatrix oder an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen aufhalten soll. Baute et al. untersuchten den Aufenthaltsort verschiedener Nitroxid-Radikale innerhalb der Silikat-Tensid-

(i) The introduction of guests into silica-surfactant mesostructures



(ii) The introduction of guests into mesoporous silicas

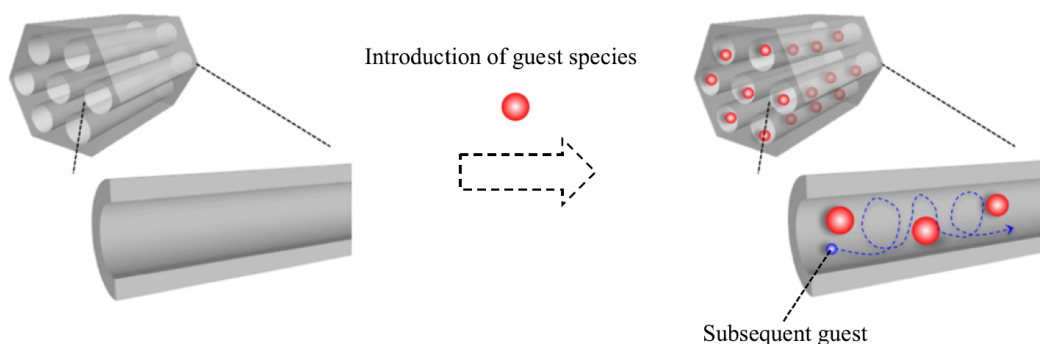


Abbildung 7. Einführung von Gastmolekülen in (i) die Silikat-Tensid-Mesophase oder (ii) in die Poren eines mesoporösen Materials mit freien Poren (Das Bild „Introduction of guest species into (i) silica-surfactant mesostructures and into (ii) mesoporous silicas“ von M. Sohmiya, K. Saito & M. Ogawa wurde entnommen aus Referenz ¹¹. Lizenz: CC BY 3.0 ⁵⁹)

Mesostruktur während der Synthese von MCM-41. Die zugegebenen Nitroxide unterschieden sich in ihrer Polarität und der Fähigkeit, kovalent an die Oberfläche der Silikatporen bzw. an die Kopfgruppe des Tensids zu binden.⁸³ Der Aufenthaltsort der Nitroxide konnte mittels ESEEM-Experimenten⁸⁴ (engl. „Electron Spin Echo Envelope Modulation“) durch Zugabe spezifisch deuterierter Substanzen bestimmt werden, indem die Wechselwirkungsstärke der Nitroxide mit den Deuteriumkernen bestimmt wurde. Es konnte nachgewiesen werden, dass polare Radikale sich in der Grenzfläche zwischen der anionisch geladenen Silikat- und den kationisch geladenen Köpfen der Tensid-Phase aus Cetyltrimethylammoniumbromid befinden, während sich unpolare Radikale im Innern der Mizellen aufhalten.⁸³

Die ESR-Methodik konnte auch auf die Synthese des mesoporösen Silikats SBA-15, welches Pluronic P123, ein Triblockcopolymer aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Blöcken zur Bildung der Mesophase verwendet, übertragen werden.^{85, 86} Pluronic P123 bildet durch Selbstanordnung in Wasser einen inneren hydrophoben Kern aus Propylenoxid und eine äußere, polare & diffuse Ethylenoxid-Schicht. Während der Propylenoxidkern für die Bildung der Mesoporen verantwortlich ist, bilden sich in der Ethylenoxidschicht durch das Eindringen des Silikatvorläufers Mikroporenbildung. Mit ESR-Spektroskopie konnte der Aufenthaltsort der Nitroxide innerhalb der Silikat-Tensid-Mesophase und Rückschlüsse auf die Mikroporenbildung gezogen werden⁸⁷ und Einblicke in den Bildungsmechanismus des Materials gewonnen werden.^{85, 86} Im Folgenden konnten mit der Methodik wurmförmige Silikate⁸⁸ und KIT-6,⁵⁵ ein kubisches Silikat, untersucht und eine ganze Palette weiterer ESR-Experimente zur Charakterisierung der Bildung und Eigenschaften mesoporöser Materialien etabliert werden.⁸⁹

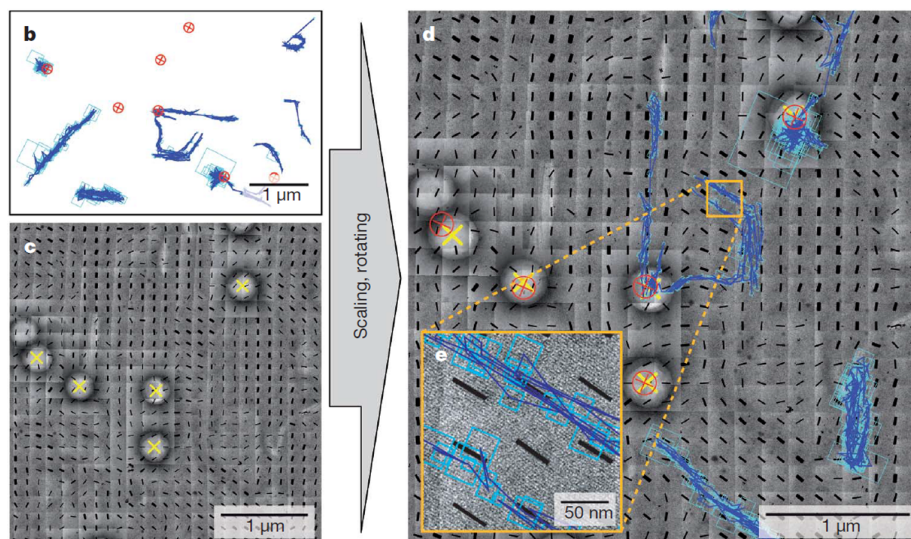


Abbildung 8. Diffusion von Terrylendiimid in einem mesoporösen Silikatgel, in das Polystyrolpartikel eingeschlossen wurden. (b) Mittels Einzelmolekülfluoreszenzmikroskopie können die Diffusionstrajektorien von Terrylendiimid (blau) in Bezug auf die unbeweglichen Polystyrolpartikel (rot, gelb) beobachtet werden. (c) TEM Aufnahme der gleichen Region mit Kennzeichnung der Richtung der Porenkanäle des Silikatgels (schwarz) und der Polystyrolpartikel (gelbe Kreuze). (d) Überlagerung der beiden Aufnahmen. (Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature] Ref. 90 copyright 2007)

Bräuchle und Bein präsentierten eine herausragende Arbeit zum Studium der Diffusion einer Fluoreszenzsonde in einem nichtextrahierten mesoporösen Silikat.⁹⁰ Da Silikatgele vor der Extraktion transparent sind, konnte Sie die Diffusion von Terrylendiimid mittels Einzelmolekülfluoreszenz verfolgen. Optische Mikroskopie kann jedoch die Porenstruktur nicht auflösen. Das ist nur mittels Elektronenmikroskopie möglich ist. Daher entwickelten sie den Ansatz, Polystyrolpartikel der Synthese beizumischen, um diese als Fixpunkte für die Überlagerung der Diffusionswege aus den optischen Mikroskopiebildern mit den Bildern der Porenstruktur aus der Elektronenmikroskopie zu nutzen (**Abbildung 8**). Es wurde erstmals optisch gezeigt, dass Fluoreszenzsonden nur entlang der Porenkanäle diffundieren können. Ito et al. untersuchten mit der gleichen Methode die Diffusion eines Farbstoffes in einem Phenyl-verbrückten PMO und charakterisierten darüber hinaus die

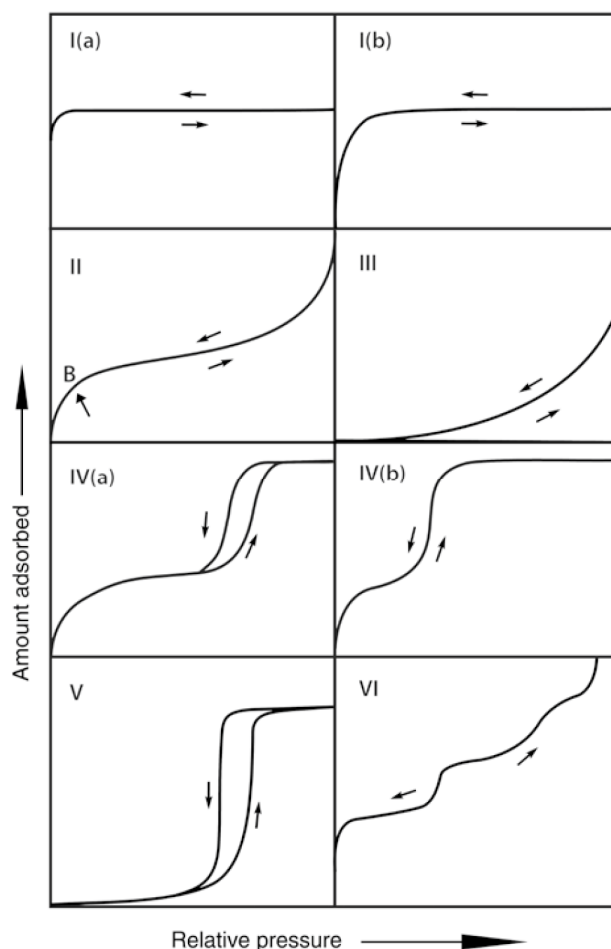


Abbildung 9. Gasadsorptionsisothermen in Materialien mit schmalen (I(a)) und weiten (I(b)) Mikroporen, Makroporen (II) und Mesoporen oberhalb (IV(a)) und unterhalb (IV(b)) der kritischen Porengröße für die Hysterese beobachtet wird (z.B. 4 nm für N_2 bei 77.3 K), sowie für die Schicht-für-Schicht Adsorption auf nichtporösen uniformen Oberflächen. (III) und (V) sind Varianten der Isothermen im Falle relativ schwacher Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen (entnommen aus ⁹²).

eingeschränkte Rotation der Moleküle.⁹¹

Von deutlich größerer Bedeutung für die vorliegende Arbeit ist die Einführung von Gastmolekülen in die freien Poren mesoporöser Materialien (**Abbildung 7**). Templat-befreite Materialien spielen eine wichtige Rolle für viele technische Anwendungen wie die heterogene Katalyse unter einschränkenden Bedingungen, als Adsorbentien oder Trennungsmittel in der Chromatographie.

Den Einfluss einschränkender Porengeometrien auf Gäste zeigen Gasadsorptionsmessungen, welche für die Charakterisierung der Porengröße verwendet werden. Nach IUPAC werden mikroporöse (Porendurchmesser $D_p < 2$ nm), mesoporöse ($2 \text{ nm} < D_p < 50$ nm) und makroporöse ($D_p > 50$ nm) Materialien unterschieden (**Abbildung 9**).⁹² Je nach Porenform, Porengröße und Porengeometrie unterscheiden sich die Adsorptionsisothermen, und es kann zur Hysterese zwischen Adsorption und Desorption kommen.^{92, 93}

Auch die Bewegung der Gasmoleküle kann sich in Nanoporen unterscheiden. Bei geringem

Druck ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer als der Porendurchmesser. Die Moleküle wechselwirken nicht miteinander und bewegen sich in gerader Linie zwischen den Porenwänden vorwärts. Dieses Verhalten wird als Knudsen-Diffusion bezeichnet.⁹⁴

Neben rein geometrischen Effekten kann durch eine geeignete Wahl des adsorbierenden Gases auch die Oberflächenwechselwirkung untersucht werden. Thommes et al. untersuchten die Adsorption von Stickstoff, Argon und Wasser in geordneten mesoporösen Kohlenstoffen (Mesokohle) und in einem Benzol- und in einem Divinylbenzol-verbrückten PMO.⁹⁵ Die mesoporösen Kohlenstoffe besaßen die gleiche Oberflächenchemie, aber unterschiedliche Porengrößen, die zwei PMOs die gleiche Porengröße, aber eine unterschiedliche Oberflächenchemie. Aus der Kombination von Stickstoff- und Argon-Adsorptionsisothermen bei 77.4 K (N₂) bzw. 87.3 K (Ar) mit den Adsorptionsisothermen von Wasser im Bereich zwischen 298 K und 318 K konnten sich ergänzende Informationen über die Struktur und die chemische Natur der Porenwände gewonnen werden. Die Daten zeigen, dass die Wasseradsorption, inklusive der adsorbierten Menge, Porenfüllung und des Hysterese-Verhaltens sensitiv auf kleinste Änderungen der Porengröße und Oberflächenchemie (Hydrophobizität) reagiert.⁹⁵ Eine sehr vielseitige und leistungsfähige Methode zur Charakterisierung von Oberflächen- und Einschränkungseffekten in mesoporösen Silikaten ist die NMR-Spektroskopie.⁹⁶⁻⁹⁸ Je nach verwendeter Sonde oder verwendetem Kern sind unterschiedliche Informationen zugänglich.

Aus der Kombination verschiedener ¹⁵N-NMR-Experimente an ¹⁵N-Pyridin, kann die Oberflächenazidität und Oberflächendefekte in MCM-41 und SBA-15 (mesoporöse Silikate) charakterisiert werden.⁹⁹ Für geringe Konzentrationen bilden die Pyridinmoleküle in MCM-41 (Porendurchmesser D_p = 3.4 nm) Wasserstoffbrücken mit den Oberflächen-Silanolgruppen bis zu einer Oberflächenkonzentration von n_{OH} ≈ 3 Si(OH)/nm⁻². Die Pyridinmoleküle vollführen schnelle anisotrope Umorientierungssprünge zwischen den Wasserstoffbrückenbindungsstellen, und nur ein geringer Anteil der Oberflächen-Silanolgruppen ist unzugänglich. In SBA-15 (D_p = 8.9 nm) ist die Rotationsdiffusion zwischen den Sprüngen isotrop, und es existiert ein größerer Anteil an unzugänglichen Si(OH)₂-Gruppen, die auf eine größere Oberflächenrauigkeit zurückgeführt werden können.

Mit ²H-NMR-Spektroskopie kann ebenfalls die Rotationsdynamik von Molekülen unterhalb des Schmelzpunktes der Substanzen untersucht werden. Die Linienform von ²H-Spektren wird von der Quadrupol-Wechselwirkung der Kerne bestimmt und reagiert sehr sensitiv auf Dynamikänderungen.¹⁰⁰ Am Beispiel von Benzol wurde nachgewiesen, dass Benzolmoleküle in mesoporösen Materialien bei tieferen Temperaturen eine veränderte Rotationsdynamik gegenüber nicht eingeschränkten Lösungen besitzen und zwei Phasen bilden können: eine amorphe Phase mit schneller Rotationsdynamik an der Oberfläche der Poren, die ca. 3-4 Monolagen groß ist und eine kristalline Phase im Zentrum der Poren mit langsamer Rotationsdynamik.^{101, 102}

Die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der lokalen Umgebung von Xenonatomen und kann zur Charakterisierung poröser Materialien eingesetzt werden. In Abhängigkeit von der Wechselwirkungsstärke der Xenon-Elektronenhülle mit der Umgebung in mesoporösen Silikaten wird eine Signalverschiebung des ^{129}Xe -NMR-Signals beobachtet.¹⁰³ Hieraus konnten Informationen über die Porenstruktur poröser Silikate,¹⁰⁴ die Oberflächenwechselwirkung in Organosilikaten¹⁰⁵ oder die Mobilität von Ibuprofen in MCM-41 gewonnen werden.¹⁰⁶

Diffusion in porösen Materialien ist für viele technische Anwendungen von besonderer Bedeutung und kann mit PFG-NMR („pulsed field gradient NMR“) beobachtet werden.^{98, 107} Die zugänglichen Längenskalen sind im Allgemeinen kleiner als die Partikelgröße der porösen Materialien, weshalb PFG-NMR auch als mikroskopische Technik bezeichnet wird, und liegen zwischen 100 nm und 100 μm .¹⁰⁷ Es kann die sogenannte Sprungdiffusion in Mikroporen,²⁶ Diffusion in Mesoporen,¹⁰⁸ Diffusion von Gästen in interpenetrierenden Netzwerken¹⁰⁹ oder hierarchischen Strukturen^{110, 111} aus Mikro- und Mesoporen untersucht werden.

Die große NMR-Linienbreite der Gäste in den Poren beschränkt die Technik auf eine einzige diffundierende Spezies, da die Signale in Multikomponentensystemen zumeist überlappen und nicht getrennt werden können. Für Diffusionsmessungen von Lösungen oder Mehrkomponentensystemen wurde die MAS-PFG-NMR entwickelt, bei der die Probe zur Reduktion der Linienbreite unter dem magischen Winkel rotiert wird.^{38, 106, 112} Eine interessante Arbeit von Fernandez et al. untersuchte mit MAS-PFG-NMR die Diffusion von Aceton in verschiedenen n-Alkanen ($n = 6 - 9$) in mesoporösen Organosilikaten mit Trimethylsilyl-Gruppen auf der Oberfläche und 4 nm bzw. 10 nm Porendurchmesser.³⁸ Sie stellten fest, dass in dem Material mit 4 nm Porengröße die Diffusion von Aceton viel langsamer voranschreitet, als die der Alkane und die Diffusionsgeschwindigkeit von Aceton mit Zunahme der Kettenlänge der Alkane in denen das Aceton gelöst wird oszilliert (**Abbildung 10**).

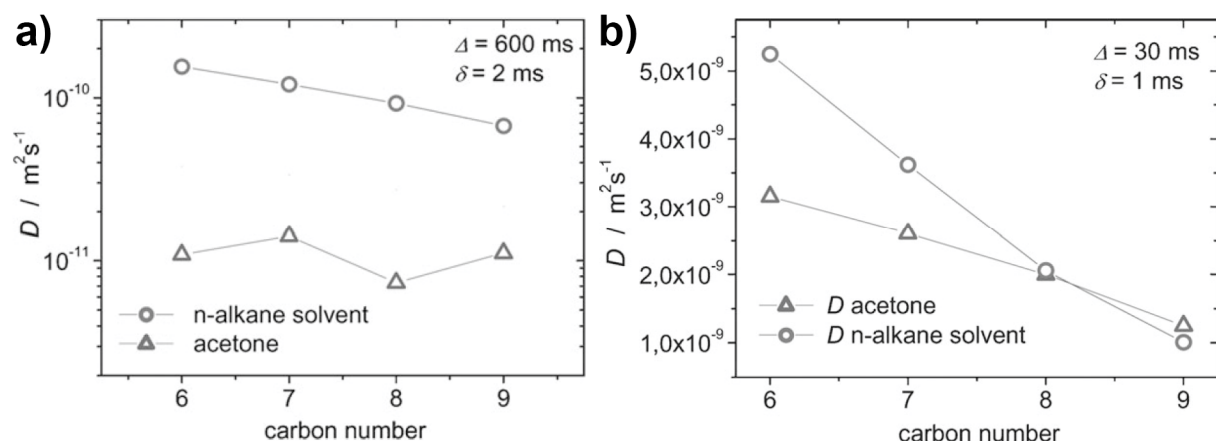


Abbildung 10. Diffusion von Aceton gelöst in verschiedenen Alkanen in einem mesoporösen Organosilikat mit a) 4 nm Poren und b) 10 nm Poren. In Poren von 10 nm Größe wird eine kontinuierliche Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit von Aceton mit zunehmender Kettenlänge der Alkane beobachtet, in 4 nm Poren nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit von Aceton abwechselnd zu und ab. (Reproduced from Ref. 38 with permission from the PCCP Owner Societies.)

In 10 nm Poren hingegen wird keine Oszillation der Diffusionskonstante beobachtet. Stattdessen ist die Diffusion von Aceton viel schneller und übersteigt ab einer Kettenlänge von 8 (n-Octan) sogar diejenige der Alkane. Sharifi et al. synthetisierten Materialien mit verschiedenen Anteilen an Sulfonsäure-Gruppen und untersuchten die Protonenleitfähigkeit der Materialien mit MAS-PFG-NMR.¹¹³ Die Protonenleitfähigkeit der Materialien nahm mit dem Funktionalisierungsgrad drastisch zu. Dies konnte auf eine Reduzierung der Aktivierungsenergie bei der Ladungsverlagerung in dem dichteren Gitter von Protonen-Donatorzentren zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie gibt es nur wenige Beispiele, in denen die ESR-Spektroskopie für das Studium von Einschränkungseffekten bzw. Wirt-Gast-Wechselwirkungen in porösen Materialien verwendet wurde. Giamello et al. verfassten kürzlich einen sehr ausführlichen Übersichtsartikel zur Charakterisierung von Radikalen auf verschiedenen Materialoberflächen mittels ESR-Spektroskopie.¹¹⁴ Radikale auf der Oberfläche poröser Materialien wurden dort kaum beschrieben.

Potts et al. untersuchten mittels ESR-Spektroskopie den Einschluss von Thiazylradikalen in der mikroporösen metallorganischen Gerüstverbindung MIL-53-(Al).¹¹⁵ Synergetische Effekte zwischen den Thiazylradikalen und der Gaststruktur stabilisierten langanhaltend den Wirt-Gast-Komplex und durch Zugabe von Dichlormethan konnten die Radikale kontrolliert freigelassen werden. Weitere Untersuchungen der Thiazylradikale in Zeolith-Y zeigten ein sauerstoffsensitives Verhalten der Radikale, weshalb sie als potentielle farbsensitive Detektoren für eine Reihe von Gasen diskutiert wurden.¹¹⁶

Verschiedene ESR-Studien beschäftigten sich mit der Adsorption von Nitroxiden auf der externen Oberfläche poröser Materialien.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Liu et al. zeigten, dass die Bindungsstärke mit der Oberfläche

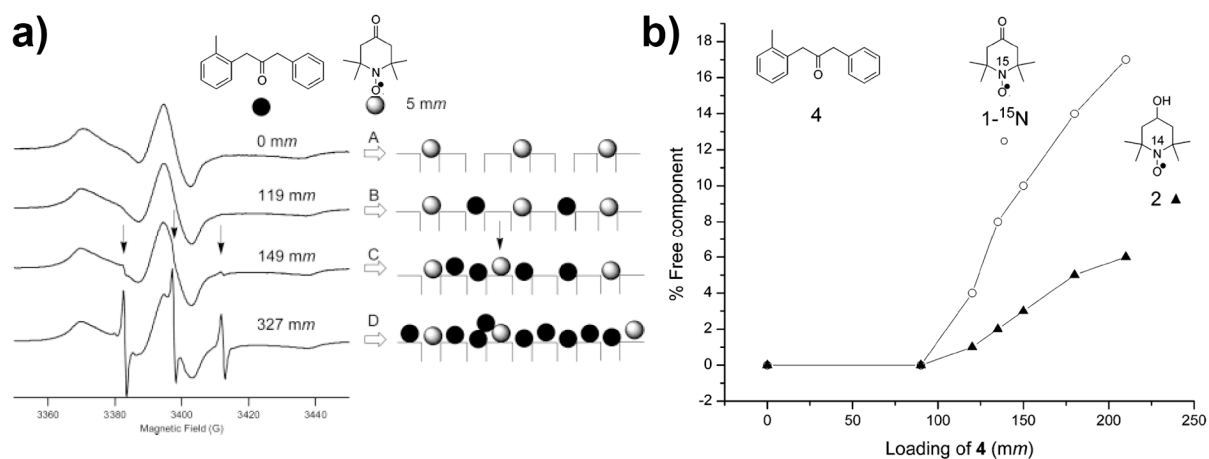


Abbildung 11. Adsorption von 4-Oxo-TEMPO auf der äußeren Oberfläche eines MFI-Zeoliths. a) Ohne Lösungsmittel besetzt 4-Oxo-TEMPO die stärksten Adsorptionsstellen. Erst wenn große Mengen ortho-methyl-dibenzylketon (schwarze Kugeln in a); Molekül 4 in b)) zugegeben werden, so dass die gesamte Oberfläche bedeckt ist wird es von den Adsorptionsstellen verdrängt (erkennbar an dem mit Pfeilen gekennzeichneten, schmalen Drei-Linienspektrum). b) Anteil freier 4-Oxo-TEMPO und 4-Hydroxy-TEMPO-Radikale in Bezug auf die zugegebene Menge des Lösungsmittels (Adapted with permission from Ref.¹¹⁷. Copyright (2004) American Chemical Society).

von der funktionellen Gruppe des Nitroxids (**Abbildung 11**) und dem verwendeten Lösungsmittel abhängt.¹¹⁷

Vorreiter für die Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf Nitroxide in mesoporösen Silikaten ist die Gruppe um Okazaki. Es wurde gezeigt, dass die Dynamik von Nitroxid-Spinsonden in MCM-41 von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der chemischen Struktur der Nitroxide abhängt.¹²⁰⁻¹²² Anhand der Rotationskorrelationszeit konnten die Spinsonden in zwei verschiedene Zustände unterteilt werden: zum Einen immobile Moleküle in der Nähe der Porenoberfläche, die sich in einer ungeordneten Lösungsmittelphase befinden, und zum Anderen Moleküle im zentralen Bereich der Pore in dem das Lösungsmittel geordnet ist.¹²⁰ Eine thermodynamische Auswertung der ESR-Experimente zeigte, dass die Adsorptionenthalpie von der chemischen Natur der Spinsonde und dem Porendurchmesser abhängt.¹²³ Intermolekulare Wechselwirkungen der Nitroxid-Spinsonden untereinander führen zu einer konzentrationsabhängigen Linienverbreiterung.^{32, 65} In nicht eingeschränkten Lösungen führen Molekülkollisionen zu Spinaustausch zwischen den Radikalen und der Linienverbreiterung.¹²⁴ Eine solche Linienverbreiterung wurde in MCM-41 gar nicht, in SBA-15 und porösen pyrogenem SiO₂ nur in einem sehr geringen Maße beobachtet.³² Dies wurde auf eine Unterdrückung der Molekülkollisionen und einen kollektiven Fluss des Lösungsmittels mit den Spinsonden zurückgeführt.

Die Methode der Analyse der konzentrationsabhängigen Linienverbreiterung eignet sich zur Charakterisierung molekularer Diffusionskonstanten (auf Längenskalen kleiner 10 nm), und wurde im Kontext poröser Substanzen bisher nur für Kanäle in biologischen Membranen verwendet.¹²⁵ Mit gepulsten Spin-Echo ESR-Experimenten ist es möglich, Diffusion auf einer vergleichbaren Größenskala zur PFG-NMR zu untersuchen.¹²⁶ Aufgrund der hohen technischen Anforderungen wurde die Technik bisher nur einmal für das Studium der Diffusion in einer Matrix aus Silikat Glaskugeln eingesetzt.¹²⁷ Größere Diffusionslängen sind mit der ESR-Bildgebung zugänglich. Auch diese Technik wurde bisher erst einmal eingesetzt um die Diffusion einer Nitroxid-Spinsonde in zwei verschiedenen porösen Aluminiumoxid Materialien unterschiedlicher Porengröße zu messen.¹²⁸ Die Verringerung der Diffusionskonstante in den Materialien konnte dort auf die Gewundenheit der Porenkanäle zurückgeführt werden.

2.3. Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe

Die Grundlage für diese Dissertation bilden die Vorarbeiten von Polarz et al. zu mesoporösen Organosilikaten des UKON-Typs. Der Name dieser Verbindungsklasse leitet sich in Anlehnung an eine Tradition im Bereich poröser Materialien vom Ursprungsort ab, an dem diese Materialien entwickelt wurden (z.B. wurden die „SBA“-Materialien an der Universität von Kalifornien in Santa Barbara oder die „KIT“-Materialien am Karlsruher Institut für Technologie entwickelt) und steht für die Universität Konstanz. Hierbei kommen 1,3-Bis-triisopropylsilyl-benzol-Derivate zum Einsatz, die durch Ausnutzung der reichhaltigen Aromatenchemie in 5-Position eine Vielzahl verschiedener Substituenten tragen können (**Abbildung 12**). Den Ausgangspunkt für alle Materialien der UKON-Familie, von dem sich ebenfalls die Nomenklatur der weiteren Materialien ableitet, bildet der Precursor 1,3-Bis-triisopropylsilyl-5-brombenzol. Die auf die „UKON“-Abkürzung folgende Ziffer gibt die Syntheseschritte bis zum fertigen mesoporösen Material ausgehend von 1,3-Bis-triisopropylsilyl-5-brombenzol an, darauf folgende Buchstaben werden in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Precursordarstellung vergeben und dienen der Unterscheidbarkeit bei einer identischen Zahl an Syntheseschritten. Die Umsetzung

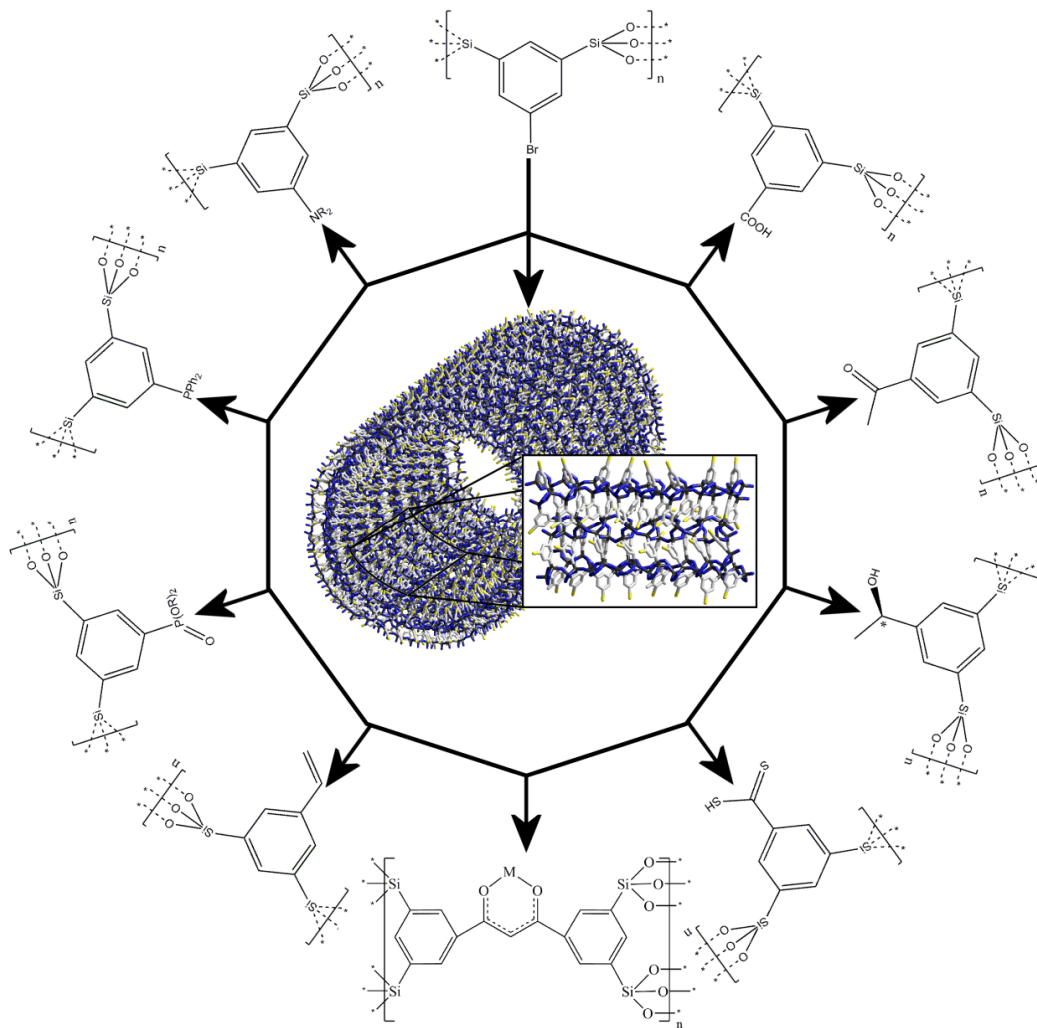


Abbildung 12. Ausgewählte UKON-PMOs mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (mit Genehmigung von S. Polarz).

von 1,3-Bis-triisopropylsilyl-5-brombenzol zum mesoporösen Organosilikat erfordert einen Syntheseschritt. Folglich wird aus dem Precursor das Material UKON1 gebildet. Wird der Precursor 1,3-Bis-triisopropylsilyl-5-brombenzol in einer, zwei, drei... weiteren Reaktionen derivatisiert und anschließend erst zum Material umgesetzt wird ein UKON2-, UKON3-, UKON4-...Material erhalten. Die mögliche Vielfalt funktioneller Gruppen (**Abbildung 12**) macht sie ideal für systematische Untersuchungen von Oberflächenwechselwirkungen und Einschränkungseffekten (engl. „confinement“), da Variationen gezielt an der 5-Position vorgenommen werden. Auf diesem Weg sind Materialien mit einheitlichen Porengrößen, Kondensationsgraden und Mesostruktur zugänglich, ohne die Synthesebedingungen oder das Materialrückgrat anpassen zu müssen, so dass systematische Untersuchungen von Einschränkungseffekten deutlich vereinfacht werden. Zu Beginn dieser Arbeit existierten bereits verschiedene Precursoren mit sauren, basischen, polaren, unpolaren, chiralen oder komplexierenden Substituenten.¹²⁹⁻¹³⁵

Erste Untersuchungen zu Oberflächenwechselwirkungen und Einschränkungseffekten von Gästen in Poren an dem aus L-3,5-Bis-(tri-iso-propoxysilyl)-benzoyl-Alanine-OH synthetisierten, chirale UKON3C durchgeführt, dass als chirales Adsorbens für die Adsorption von (*R*)- und (*S*)-Propylenoxid verwendet wurde. Separate Physisorptionsmessungen der beiden Gase zeigten, dass UKON3C mehr (*R*)-Propylenoxid als (*S*)-Propylenoxid adsorbiert. Besonders groß waren die Unterschiede bei niedrigen Drücken als die Oberfläche nur von einer Monolage bzw. wenigen Multilagen der entsprechenden Gase bedeckt war.¹³⁰

Thomas et al. beobachteten die Einschränkungs- und Oberflächeneffekte auf die Fluoreszenzeigenschaften und Excimerenbildung von Pyren innerhalb mesoporöser Silikate.³⁰ Die räumliche Einschränkung des Pyrens in den Poren der mesoporösen Silikate führt zu einer geringeren Excimerenbildung, die zudem vom Porendurchmesser der Materialien abhängt. Pyren-Excimere werden nur in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol oder Butanol, jedoch, aufgrund der starken Oberflächenadsorption von Pyren in unpolaren Lösungsmitteln, nicht in unpolarem Heptan gebildet. Darüber hinaus wurden verlängerte Fluoreszenzlebenszeiten für einzelne Pyren-Moleküle und die Excimere nachgewiesen und darüber spekuliert ob dies aufgrund eingeschränkter entropischer Zerfallswege oder durch Adsorption der Excimere an der Silikatoberfläche verursacht wird.

Erste Einblicke in Wirt-Gast-Wechselwirkungen mittels ESR-Spektroskopie konnte an mesoporösen UKON-Materialien gewonnen werden, auf deren Porenoberfläche verschiedene Übergangsmetallionen (Mn^{2+} , Co^{2+} , VO^{2+} , Fe^{3+}) komplexiert wurden. Als Beispiele sollen hier die Materialien mit Mangan und Kobalt genauer besprochen werden. Die verbrückenden Benzoessäuregruppen von UKON2A dienten als Ligandenmaterial für die Komplexierung von Mn^{2+} bzw. Co^{2+} -Ionen. Durch eine Cokondensation des UKON2A-Precursors mit einem nicht komplexierenden Precursor konnte die Dichte der Carboxy-Gruppen und damit auch die magnetische Wechselwirkung

der komplexierten Metalle in dem Material variiert werden. Im Falle von Mn^{2+} konnte oberhalb eines Komplexierungsgrades von 40 %, entsprechend einem Anteil von 40 % Benzoessäuregruppen, eine Zunahme der Linienbreite aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen beobachtet und daraus der mittlere Abstand der Mangan Zentren untereinander bestimmt werden. Im Fall von Co^{2+} veränderte sich oberhalb eines Komplexierungsgrades von 40 % die Linienform drastisch. Dies konnte auf starke magnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren zurückgeführt werden, die Ursache war jedoch eine andere als bei Mn^{2+} . Temperaturabhängige Messungen der Suszeptibilität zeigten, dass die magnetischen Wechselwirkungen unterhalb von 100 K zunächst zu einer ferromagnetischen Kopplung der Zentren führen, die unterhalb von 15 K von einer antiferromagnetischen Kopplung der Co^{2+} -Ionen abgelöst wird.

Darauf aufbauend wurde in meiner Masterarbeit ein umfassenderer Ansatz zur Charakterisierung von Oberflächenwechselwirkungen und Einschränkungseffekten in mesoporösen Organosilikaten gesucht und mit der ESR-Spektroskopie gefunden.¹³⁶ Eine hohe Empfindlichkeit und selektive Anregung paramagnetischer Substanzen, erwies sich aufgrund der geringen Substanzmengen in den Poren funktionalisierter Organosilikate als besonders vorteilhaft.

Durch photochemische Anregung des Charge-Transfer-Komplexes aus 4,4'-Bipyridyl mit Chloridionen konnten in den Poren verschiedener mesoporöser Organosilikate Radikale erzeugt und deren Zerfall mit ESR-Spektroskopie beobachtet werden.¹³⁶ Anhand der ESR-Spektren konnten zwei verschiedene Radikalspezies - auf der Porenoberfläche immobilisierte und frei bewegliche Radikale im Poreninnern – identifiziert werden. Eine Zuordnung der Komponenten wurde durch Oberflächenpassivierung mit Trimethylsilyl-chlorid (TMS-Cl) erreicht, welche die Oberflächenadsorption fast vollständig unterdrückte und zum Verschwinden der entsprechenden Radikalspezies führte. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Pyren-Excimerenbildung zeigte sich eine drastisch verkürzte Lebensdauer der 4,4'-Bipyridyl-Radikale in den Poren der Materialien verglichen mit einer nicht eingeschränkten Lösung, die auf starke Einschränkungseffekte zurückgeführt werden können. Die frei beweglichen Radikale zerfielen mit einer Zerfallskonstante von 3.35 min, die oberflächenadsorbierten Radikale mit einer Zerfallskonstante von 37 min, beides sehr kleine Werte im Vergleich zu 150 min in einer reinen 4,4'-Bipyridyl-Lösung ohne einschränkendes Material. Die extrem kurze Lebensdauer der freien Radikale wurde auf einen Käfig-Effekt der erzeugten 4,4'-Bipyridyl- und Chlorid-Radikale, infolge unzureichender Dissoziation und schneller Rekombination des Radikalpaares, in den Mesoporen der Materialien zurückgeführt. Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenfunktionalität zeigten nur einen sehr geringen Effekt auf die Lebensdauer der Radikale. In gewissen Grenzen konnte durch Verringerung der Lösungsmittelpolarität (von Ethanol über Propanol zu Butanol) eine Stabilisierung der frei beweglichen Radikalkomponente erreicht werden.

Die größere Bedeutung für diese Promotionsschrift hatten die ESR-spektroskopischen Untersuchungen an 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (3CP), einem persistenten organischen Nitroxid-Radikal („Spinsonde“) in UKON1, UKON2A und einem mit TMS-Cl postfunktionalisierten Silikat.¹³⁶ Nitroxide, wie das 3CP-Molekül, reagieren sehr sensitiv auf ihre Mikroumgebung – erkennbar an der Rotationskorrelationszeit τ_r oder der Hyperfeinaufspaltung A , die ein Maß für die Umgebungspolarität darstellt.^{137, 138} Anhand der ESR-Spektren von 3CP konnten zwei Komponenten in unterschiedlichen physikalischen Zuständen in den Materialien - auf der Oberfläche adsorbiertes 3CP mit langsamer Rotationskorrelationszeit τ_r , und 3CP im Porenvolumen mit schneller τ_r - identifiziert werden. Eine Analyse der Hyperfeinaufspaltung bestätigte die Zuordnung der beiden Komponenten. Für die frei rotierende Spezies im Porenvolumen wurde die gleiche Hyperfeinaufspaltung gefunden wie im reinen Lösungsmittel, die Hyperfeinaufspaltung der langsam rotierenden Komponente unterschied sich je nach Lösungsmittel deutlich, da die Porenoberfläche eine andere Polarität als das Lösungsmittel besitzt. Die Wechselwirkung mit der Porenoberfläche und die Polaritätsdifferenz zwischen Porenoberfläche und Lösungsmittel bestimmten das Verhalten der Spinsonde. In unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Chloroform) wurde über den ganzen untersuchten Temperaturbereich annähernd vollständige Adsorption beobachtet. In Ethanol war die Oberflächenwechselwirkung geringer und zeigte eine starke Temperaturabhängigkeit. Ein vorläufiges Bewegungsmodell führte das Verhalten von 3CP auf Polaritätsunterschiede zwischen der Spinsonde, dem Lösungsmittel und der Oberfläche zurück: für kleine Polaritätsdifferenzen zwischen dem Lösungsmittel und der Porenoberfläche ist Oberflächenadsorption schwach, und es werden bereits bei tiefen Temperaturen größere Anteile an schnell rotierendem, frei beweglichen 3CP gefunden. Für große Polaritätsdifferenzen zwischen dem Lösungsmittel und der Porenoberfläche kann die Oberflächenadsorption erst bei sehr hohen Temperaturen überwunden werden. Die Ergebnisse waren in dem Sinne vorläufig, dass im Rahmen der Masterarbeit die erhaltenen Spektren nur qualitativ diskutiert werden konnten bzw. Näherungsformeln für die Auswertung benutzt wurden. Dies ist insofern kritisch, da aufgrund der verschiedenen spektroskopischen Eigenschaften von freien und Oberflächenadsorbierten Spinsonden deren Anteil auf das Gesamtspektrum leicht missinterpretiert werden kann und deshalb detaillierte Simulationen nötig macht. Eine detailliertere Auswertung wurde erst im Rahmen dieser Doktorarbeit angegangen.

2.4. Zentrale analytische Techniken

2.4.1. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)

Die Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie ist eine Technik zur Charakterisierung von Substanzen, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten. Aufgrund der Bedeutung der ESR Spektroskopie für diese Arbeit sollen hier die wichtigsten Grundzüge mit Bezug zu dieser Arbeit wiedergegeben werden. Für eine ausführlichere Behandlung sei auf die gängige Fachliteratur verwiesen.¹³⁹⁻¹⁴¹

2.4.1.1. Grundlagen

Die beiden Zustände eines Elektronenspins im Magnetfeld werden durch die zwei Zustände mit der Spinquantenzahl $m_s = \frac{1}{2}$ (Zustand $|\alpha\rangle$) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (Zustand $|\beta\rangle$) beschrieben. Die Energieeigenwerte E können durch einen Spin-Hamilton-Operator \hat{H} berechnet werden:

$$\hat{H} = g\mu_B B_z \hat{S}_z \quad (1)$$

$$E = g\mu_B B_z m_s \quad (2)$$

mit g dem g -Wert oder g -Faktor ($g_e = 2.0023$ für freie Elektronen im Vakuum), μ_b dem Bohr'schen Magneton, dem Eigendrehimpuls \mathbf{S}_z und dem Magnetfeld B_z . Für die beiden Zustände beträgt die Energiedifferenz:

$$\Delta E = E_{|\alpha\rangle} - E_{|\beta\rangle} = g\mu_b B_z = h\nu \quad (3)$$

Entsprechend der Energie $h\nu$, die ein Photon benötigt, um einen Übergang zwischen den beiden Zuständen zu erzeugen. Da der g -Wert organischer und organometallischer freier Radikale zumeist im Bereich zwischen 1.9 und 2.1 liegt, ist das freie Elektron ein guter Startpunkt zur Beschreibung eines Experiments.

In einer realen Probe werden weitere Wechselwirkungen mit der Umgebung beobachtet, die die energetischen Zustände der Elektronenspins beeinflussen und im Abragam-Pryce-Spin-Hamiltonoperator¹⁴² zusammengefasst sind:

$$\hat{H}_{AP} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_{EXCH} + \hat{H}_{HFI} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_{NQ} \quad (4)$$

Hierbei steht \hat{H}_{EZ} für den Operator der Elektron-Zeemann-Wechselwirkung, \hat{H}_{DD} für den der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, \hat{H}_{EXCH} für den der Austausch-Wechselwirkung, \hat{H}_{HFI} für den der Hyperfein-Wechselwirkung, \hat{H}_{NZ} für den der Kern-Zeeman-Wechselwirkung und \hat{H}_{NQ} für den der Kern-Quadrupol-

Wechselwirkung. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Austausch-Wechselwirkung, auf die im Folgenden nochmal etwas genauer eingegangen werden soll.

2.4.1.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolen μ_1 und μ_2 hängt vom Winkel θ_i zwischen dem Dipol μ_i und der Verbindungsachse zwischen den beiden Dipolen sowie vom Diederwinkel ϕ ab und kann durch Gleichung 5 beschrieben werden:

$$E = \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi} \cdot \frac{1}{r^3} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi) \quad (5)$$

mit dem Abstand $r = |\mathbf{r}_{12}|$ zwischen den magnetischen Momenten und μ_0 , der Vakuumpermeabilität. Dominiert die Wechselwirkung zweier Dipole mit dem Magnetfeld alle anderen Wechselwirkungen, sind die beiden Dipole näherungsweise parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet, und die Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergibt sich zu:

$$E = \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi} \cdot \frac{1}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (6)$$

Die Abstandsabhängigkeit der Gleichung kann zur Abstandsmessung genutzt werden. Für $g_1 = g_2 = g_e$ gilt näherungsweise:

$$v_{dd} = \frac{52.04}{r^3} \text{ MHz nm}^3 \quad (7)$$

und die dipolare Kopplungsfrequenz v_{dd} kann für Abstände kleiner als 2 nm aus der Linienverbreiterung eines cw-ESR Spektrums erhalten werden kann.

2.4.1.3. Die Austausch-Wechselwirkung

Kommen sich zwei Elektronen sehr nahe, besitzen sie eine endliche Wahrscheinlichkeit, sich im gleichen Orbital aufzuhalten. Ist der Orbitalüberlapp groß genug (Bindungsbildung), ist die Spinquantenzahl des Systems Null und es kann kein ESR-Signal beobachtet werden. Besteht allerdings nur ein schwacher Orbitalüberlapp, kann es zum Spinaustausch zwischen den Orbitalen kommen, der Quantenmechanisch durch einen Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{EXCH}} = J \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (8)$$

Der Parameter J beschreibt die Stärke der Austausch-Wechselwirkung.

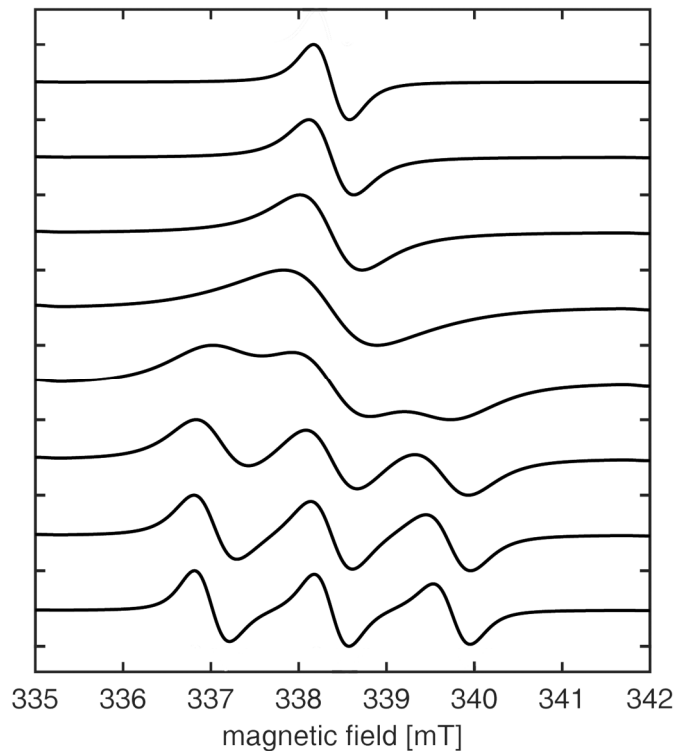


Abbildung 13. Simulierte Nitroxid-Spektren mit zunehmendem Spinaustausch von 40 MHz (unten) nach 300 MHz (oben). (Die Simulationen wurden mit EasySpin¹⁴³ unter Verwendung von $g = [2.0088 \ 2.0061 \ 2.0027]$, $A = [16 \ 16 \ 86]$, $\tau_r = 2 \text{ ns}$ und kontinuierlicher Zunahme der Austauschwechselwirkung durchgeführt.)

gelösten Radikale durch die wiederholte Begegnung der Moleküle untereinander. **Abbildung 13** zeigt zur Illustration mit EasySpin¹⁴³ simulierte Nitroxid-Spektren mit zunehmenden Spinauschausch von unten nach oben. Für kleine Werte wird zunächst nur eine Verbreiterung des Spektrums beobachtet, bevor die Linien beginnen zu überlagern, bevor schließlich ein isotrop gemitteltes Signal bei mittlerem Feld beobachtet wird.

2.4.1.4. ESR-Spektroskopie an Nitroxiden

Nitroxide besitzen als charakteristisches Strukturelement eine sp^2 -hybridisierte N-O-Bindung, in deren p_z - bzw. p_π -Orbitalen ein ungepaartes Elektron delokalisiert ist (**Schema 2**).



Schema 2. Mesomere Grenzstrukturen von Nitroxiden.

Aufgrund der Hyperfein-Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kernspin des Stickstoffs ($I = 1$; $m_I = -1, 0, 1$) kann der Hamiltonoperator vereinfacht durch die Beiträge aus Elektron-Zeeman- und Hyperfein-Wechselwirkung beschrieben werden.

Für gut lokalisierte Elektronen oder gut abgeschirmte Elektronen wie sie in Nitroxiden zu finden sind, resultiert die Austausch-Wechselwirkung aus dem Überlapp der äußeren Orbitalbereiche. Dort fällt die Austausch-Wechselwirkung mit dem Abstand r exponentiell ab. Der exponentielle Abfall ist deutlich schneller als der $1/r^3$ Abfall der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Dementsprechend hat die Austausch-Wechselwirkung nur bei sehr kurzen Abständen einen Einfluss.

In der Praxis äußert sich der Spinaustausch nur unter zwei Umständen merklich: entweder bei sehr hohen Konzentrationen der paramagnetischen Substanzen in Lösung, da dort die mittleren Abstände zwischen den Molekülen sehr klein werden, oder im Falle sehr schneller Diffusion der

$$\hat{H} = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} \hat{S} + \hat{S} \mathbf{A}_{14N} \hat{I} \quad (9)$$

Im Falle isotroper Mittelung, beträgt die Energiedifferenz zwischen den Kernspinzuständen

$$\Delta E = g\mu_B S + A_{iso} m_I \quad (10)$$

Der Kernspin des Stickstoffs führt also zu einer Aufspaltung in ein drei Linienspektrum. Da der Hyperfein- und g-Tensor anisotrop ist, wird das Spektrum im nicht isotrop gemittelten Fall komplizierter.

Aufgrund der polaren Natur der Nitroxid-Gruppe reagieren sowohl A- als auch g-Tensor sensitiv auf ihre Mikroumgebung. Dies kann an den beiden Grenzformeln erklärt werden (**Schema 2**). Je mehr Spindichte am Stickstoffatom lokalisiert ist, umso größer ist das Bindungsdipolmoment. Eine polare Umgebung stabilisiert größere Bindungsdipolmomente und führt daher zu einer größeren Stickstoff-Hyperfeinkopplung. Diese wirkt sich am stärksten entlang der π -Bindung auf das p_z -Orbital und somit auf A_{zz} aus (Das Molekülkoordinatensystem eines Nitroxids in **Abbildung 14a** wiedergegeben). Der g_x -Wert hingegen ist proportional zur Spindichte am Sauerstoffatom und nimmt mit zunehmender Polarität der Umgebung ab. Nitroxide eignen sich daher sehr gut zur Charakterisierung der Mikroumgebung in mesoporösen Materialien (siehe Kapitel 4.1).

Die individuellen Beiträge von A- und g-Tensor bestimmen auch die Linienform eines Nitroxidspektrums (**Abbildung 14b**). Aufgrund experimenteller Besonderheiten wird normalerweise die erste Ableitung des Absorptionsspektrums aufgezeichnet. Bei der Standardmessfrequenz um 9,5 GHz, dem sogenannten X-Band, dominiert die Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung die dynamischen Effekte und die Linienform. **Abbildung 14b** zeigt das Tieftemperatur-Pulverspektrum.

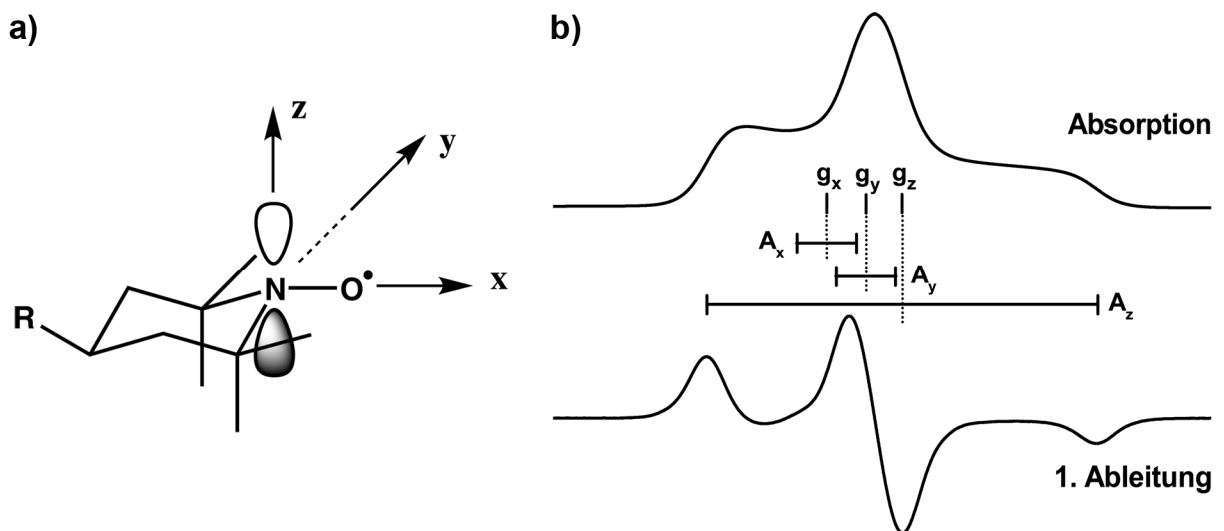


Abbildung 14. a) Molekülkoordinatensystem eines typischen Nitroxids. Die x-Achse liegt entlang der N-O-Bindung, das p_π -Orbital am Stickstoff liegt entlang der z-Achse. Die y-Achse wird entsprechend einem rechtshändigen Koordinatensystem ergänzt. b) X-Band ESR-Absorptionsspektrum (oben) und deren erste Ableitung (unten) für ein typisches Nitroxid.

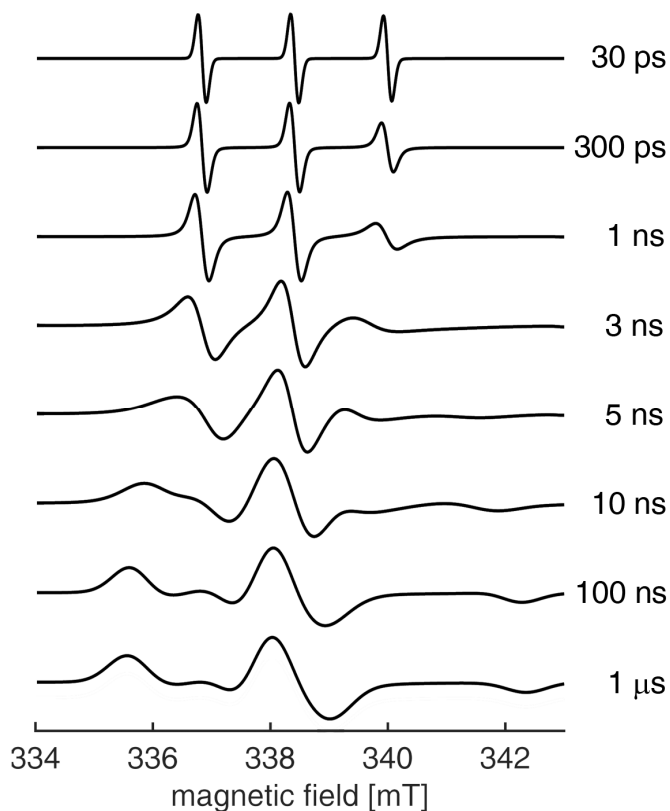


Abbildung 15. cw-ESR-Spektren eines Nitroxids für verschiedene Rotationskorrelationszeiten τ_r . (Die Spektren wurden mit EasySpin unter Verwendung von $g = [2.0088 \ 2.0061 \ 2.0027]$, $A = [16 \ 16 \ 86]$ und der angegebenen τ_r -Werte simuliert.)

Führt das Molekül Rotationsbewegungen durch, ändert sich die Linienform in Abhängigkeit von der Rotationskorrelationszeit τ_r (**Abbildung 15**). Diese Abhängigkeit ist am größten wenn das Produkt aus anisotroper Linienverbreiterung und Rotationskorrelationszeit circa eins beträgt. Im X-Band ist das für Korrelationszeiten um 3.5 ns der Fall. Ist die Rotation langsamer, können die Spektren am einfachsten anhand der äußeren Extremaseparation charakterisiert werden. Für Rotationskorrelationszeiten unterhalb etwa 30 ps wird der isotrop gemittelte Grenzfall mit drei Linien gleicher Breite erreicht.

2.4.2. Festkörper NMR Spektroskopie

Die Grundlagen der Festkörper NMR-Spektroskopie sind weitestgehend identisch mit denen der NMR-Spektroskopie in flüssiger Phase oder der ESR-Spektroskopie. Im Unterschied zur ESR-Spektroskopie betrachtet die NMR jedoch Kernspins und deren Ausrichtung in einem Magnetfeld. Für eine ausführliche Beschreibung der Theorie kann eine Vielzahl an Festkörper- und Flüssig-NMR Lehrbüchern herangezogen werden.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶

2.4.2.1. Grundlagen der magic angle spinning (MAS) NMR

Moleküle in einer Lösung können sich frei drehen. Unter der Voraussetzung, dass die Änderungsrate der Molekülorientierungen schnell ist in Bezug auf Anisotropie der beobachteten Wechselwirkungen (chemische Verschiebungsanisotropie, Dipol-Dipol-Wechselwirkung, ...) wird die Anisotropie ausgemittelt.

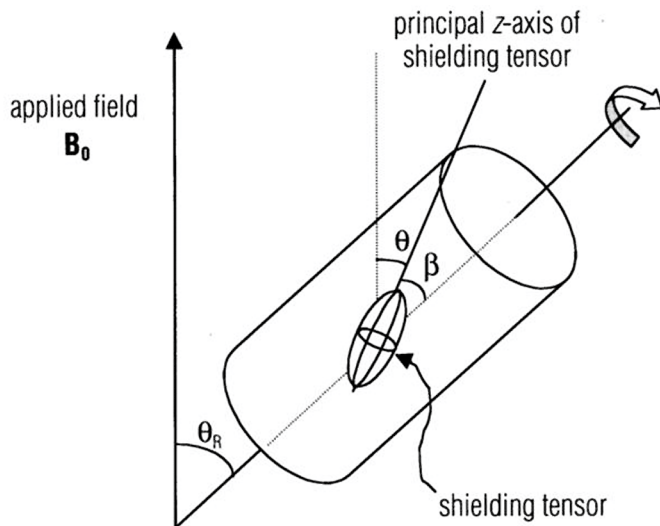


Abbildung 16. Aufbau eines MAS-Experiments. Die Probe, in Form eines Zylinders, wird schnell um den magischen Winkel von $\theta_R = 54.74^\circ$ in Bezug auf das angelegte Magnetfeld rotiert um chemische Verschiebungsanisotropie und heteronukleare dipolare Kopplungen zu eliminieren.

Information, die die Spektren enthalten, verschleiert wird.

Durch die Rotation um den magischen Winkel (magic angle spinning) kann dieses Problem gelöst und Resultate vergleichbar mit Flüssigkeiten erzielt werden (**Abbildung 16**). Wird die Probe um einen Winkel θ_R in Bezug auf das angelegte Feld rotiert, ändert sich der Winkel θ mit der Zeit, der die (anisotrope) chemische Abschirmung eines fixierten Moleküls innerhalb der Probe beschreibt. Der Mittelwert von $(3\cos^2\theta - 1)$ kann unter diesen Umständen beschrieben werden als

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_R - 1)(3\cos^2\beta - 1) \quad (11)$$

Mit dem Winkel β wie in **Abbildung 16** beschrieben. β und θ können alle möglichen Orientierungen einnehmen, θ_R ist allerdings unter der Kontrolle des Experimentators. Wird für θ_R der magische Winkel von 54.74° gewählt, ist $(3\cos^2\theta_R - 1) = 0$ und $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ ist ebenfalls Null. Ist die Rotationsgeschwindigkeit groß genug, können alle anisotropen Wechselwirkungen zu Null gemittelt und hochaufgelöste Spektren erhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit stellt die Rotation um den Magischen Winkel eine Grundvoraussetzung für die in Kapitel 4.2 durchgeführten Diffusionsmessungen mit gepulsten Magnetfeldgradienten (PFG MAS NMR) in verdünnten Lösungen innerhalb mesopröser Materialien dar.

In der Festkörper-NMR wird hauptsächlich mit Pulverproben gearbeitet, die aus vielen Kristalliten zufälliger Orientierung bestehen. In einem statischen Experiment führen verschiedenen Molekülorientierungen zu verschiedenen Übergangsfrequenzen, da keine Orientierungsmittelung stattfindet. So können zusätzliche Informationen aus den Spektren gewonnen werden. Enthält die Probe allerdings verschiedene, nicht äquivalente Kernspinzentren, können sich die individuellen Spektren überlagern, wodurch jegliche

2.4.2.2. Diffusionsmessungen mit gepulster Feldgradienten (PFG) MAS NMR

Das Studium der Diffusion in Lösung ermöglicht den Einblick in eine Vielzahl von physikalischen, molekularen Eigenschaften wie die Molekülgröße und Form, Aggregation, Lösungsmittel-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder Wirt-Gast-Komplexierung bzw. Einschließung, um nur einige zu nennen.^{147, 148} In nanoporösen Materialien können durch Diffusionsstudien Aspekte wie Massentransfer und Trennung, Katalytische Umsetzungen oder selektive Adsorption im Hinblick auf Porengröße, Anordnung, Konnektivität, Oberflächen Wechselwirkung, etc. untersucht werden.^{39, 149} Die PFG NMR besitzt große Bedeutung für die fundamentale Grundlagenforschung und industrielle Anwendungen, was an der großen Zahl von Übersichtsartikeln zur Diffusion in nanoporösen Materialien mit Bezug zur NMR Diffusometrie in den letzten vier Jahren deutlich wird.^{39-41, 111, 150-154} NMR-Diffusionsstudien charakterisieren die zufällige Brown'sche Translationsbewegung von Molekülen in Lösung, die durch die thermische Energie des Systems angetrieben wird. Ihre quantitative Größe ist der Selbstdiffusionskoeffizient D (im Gegensatz zur Transportdiffusion wenn ein Konzentrationsgradient vorliegt). Selbstdiffusion beschreibt die Bewegung von Molekülen im thermodynamischen Gleichgewicht (**Abbildung 17a**). In einem isotropen System ist die mittlere Verschiebung aller Moleküle in den drei Raumrichtungen gleich null, das mittlere Verschiebungs-

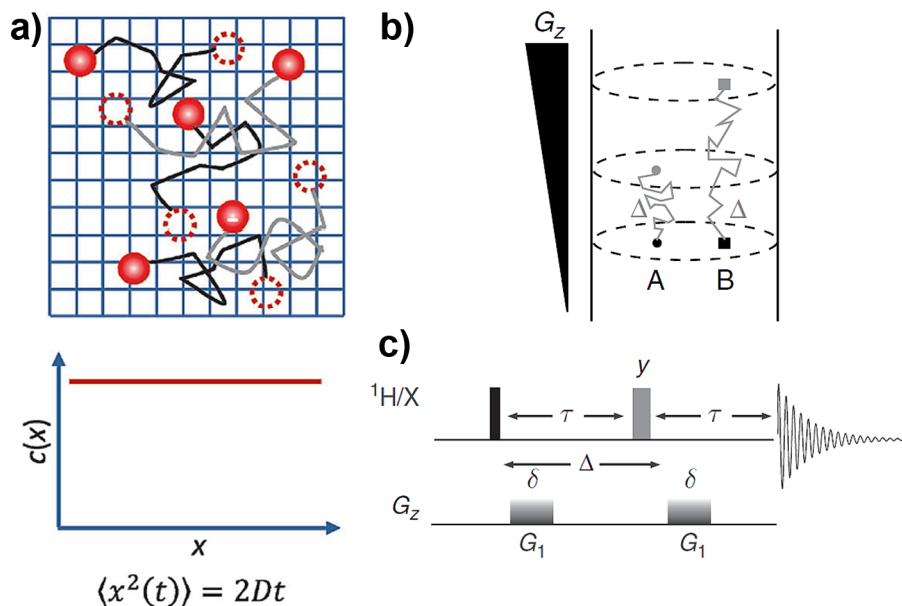


Abbildung 17. a) Diffusion von Molekülen in Lösung. Obwohl sich die Positionen der einzelnen Moleküle ändern, bleibt die Konzentration konstant (entnommen aus Ref.³⁹ mit Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc.). b) Diese Bewegung kann in einem NMR-Experiment mit einem Magnetfeldgradienten der detektiert werden. Das lokale Feld das die Moleküle während des ersten Gradientenpulses erfahren (schwarze Punkte) entspricht nicht demjenigen während des zweiten Gradientenpulses nach der Diffusionszeit Δ . Das Signal wird unvollständig refokussiert und abgeschwächt. Die Abschwächung ist umso größer je schneller das Molekül diffundiert. c) PFG Spin-Echo Pulssequenz als einfachstes Experiment zur Beobachtung von Diffusion mit NMR-Spektroskopie. (b) + c) entnommen aus ¹⁴⁷.

quadrat $\langle x^2 \rangle$, ist von Null verschieden:

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad (12)$$

Durch eine Ortsmarkierung der Moleküle zum Zeitpunkt t_0 , z.B. durch einen magnetischen Feldgradienten in der NMR-Spektroskopie, kann nach der Zeit t das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle gemessen werden (**Abbildung 17b**).

Das einfachste Experiment zur Messung der Diffusion ist das pulsed field gradient (PFG) Spin-Echo Experiment (**Abbildung 17c**). Die Signalintensität des Spin-Echo Experiments kann durch eine Erhöhung der Gradientenstärke G , die Verlängerung der Gradientendauer δ oder der Diffusionszeit Δ verringert werden. Zur Vermeidung von Relaxationszeiteffekten auf die Signalintensität hat sich bewährt, dass Δ während der Experimente konstant gehalten und nur G variiert wird. Die Signalintensität I_G des Spin-Echo Experiments ergibt sich zu

$$I_G = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-(\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (13)$$

mit T_2 der transversalen Relaxationszeitkonstante und I_0 der Signalintensität zum Zeitpunkt $\tau = 0$ ohne Magnetfeldgradient. Der Diffusionskoeffizient wird durch eine Serie von Experimenten mit zunehmender Gradientenstärke bestimmt, in denen (für eine möglichst genaue Auswertung) das Signal auf 5 – 10 % der ursprünglichen Signalstärke abgeschwächt wird. Die Auftragung der gemessenen Signalintensitäten gegen die Gradientenstärke und eine Regressionsanpassung nach Gleichung 13 liefert den Diffusionskoeffizienten.

Das einfache Spin-Echo Experiment hat allerdings einige Nachteile, die durch speziell angepasste Pulssequenzen kompensiert werden können. Dies sind Signalverluste durch T_2 -Relaxation, durch Gradientenpulse induzierte elektrische Ringströme (Eddy-Ströme) oder Konvektion. Hier wurde die BPP-DSTE Pulssequenz, englisch für double stimulated echo with bipolar pulses) verwendet, das diese Probleme berücksichtigt (**Abbildung 18**):

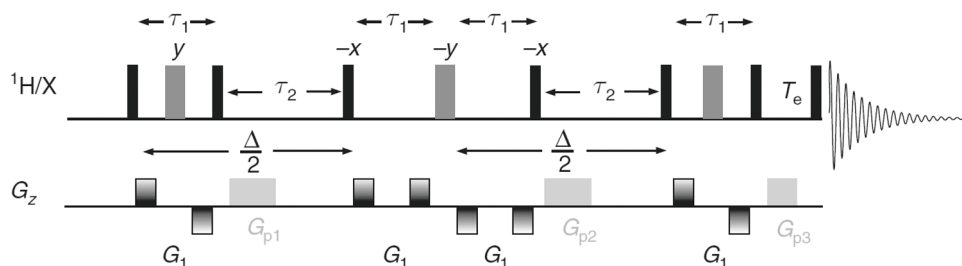


Abbildung 18. BPP-DSTE Experiment zur Messung transversaler Diffusion mit NMR-Spektroskopie (entnommen aus ¹⁴⁷).

Die Signalintensität I_G des BPP-DSTE Experiments folgt:

$$I_G = I_{G=0} \exp\left((- \gamma \delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau_g}{2}\right)\right) \quad (14)$$

Hier ist τ_g die Wiederherstellungsverzögerung der bipolaren Feldgradientenpulse.

Für Diffusionsstudien von Gästen in mesoporösen Wirtsmaterialien müssen die Parameter des BPP-DSTE Experiments einzeln optimiert und die deutlich kürzere Relaxationszeit unter einschränkenden Bedingungen beachtet werden, die die Signalintensität reduziert. Damit das Magnetfeld während der Feldgradientenpulse an jedem Ort stets gleich groß ist und die Magnetisierung korrekt refokussiert wird, muss die Pulssequenz mit der MAS-Rotation synchronisiert werden.

2.4.3. Weitere Techniken

Neben der ESR- und NMR-Spektroskopie kamen in der Arbeit noch zahlreiche etablierte analytische Methoden zum Einsatz, die hier nur mit Verweis auf entsprechende Fachliteratur aufgeführt werden. Zur Charakterisierung von Porenvolumen, Oberfläche und Porengröße (< 100 nm) der porösen Materialien wurde N₂-Physisorption verwendet.¹⁵⁵ Für Materialien mit größeren Poren bis circa 950 µm ist die Quecksilber-Pososimetrie verwendet werden.¹⁵⁶ Die Röntgenkleinwinkelstreuung wurde zur Charakterisierung periodischer Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern verwendet, wie sie für die Porenabstände mesoporöser Materialien erwartet werden.¹⁵⁷ Zur Abbildung der Materialstruktur wurden je nach untersuchter Strukturgröße Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie verwendet.^{158, 159} Im weiteren wurden IR und Flüssig-NMR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Massenspektrometrie zur Charakterisierung der synthetisierten Substanzen verwendet.^{147, 160-163} Eine detaillierte Messmethodik aller analytischer Techniken kann im Anhang gefunden werden.

3. Aufgabenstellung

Poröse Organosilikate, allen voran periodisch mesoporöse Organosilikate (PMOs), stehen seit einigen Jahren im Fokus aktueller Forschung.^{43, 50, 74, 164-167} Die Bandbreite reicht von einfachen, organischen Brücken bis hin zu hoch spezialisierten funktionellen Gruppen mit Heteroelementen (S, P, N, ...), Metall Komplexen, chiralen Gruppen, etc. Die Materialien werden heute für hochspezialisierte Anwendungen entwickelt, wie zum Beispiel als spezifische Adsorbentien, für die Chromatographie oder chirale Katalyse. Die Leistungsfähigkeit der Materialien beruht nicht nur auf ihrer chemischen Zusammensetzung. Vielmehr ist ein komplexes Wechselspiel zwischen den Gastmolekülen, dem Lösungsmittel, der Porenstruktur (Größe, Anordnung, Form, Konnektivität, ...) und chemischen Zusammensetzung der Wirtsmaterialien entscheidend. Viele aktuelle Arbeiten gehen jedoch von der Synthese spezialisierter Materialien direkt zu anwendungsbezogenen Untersuchungen über und eine Auseinandersetzung mit bzw. Charakterisierung der elementaren Wirt-Gast-Wechselwirkungen innerhalb der Materialien findet nur indirekt oder unzureichend statt und bleibt auf einem niedrigen Niveau.

Das Ziel dieser Arbeit ist es Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen gelösten Gastmolekülen, in den Poren meso- und makroporöser Silikate und Organosilikate, und porösen Wirtsmaterialien zu charakterisieren und zu verstehen. Ein essentieller Punkt soll in der Trennung von Porenflächenwechselwirkungen der Gäste und Einschränkungseffekten durch die Nanoporen liegen. Für ein systematisches Verständnis soll ein besonderer Fokus auf chemisch funktionalisierten Organosilikaten liegen. Die in der Arbeitsgruppe entwickelten UKON-Materialien stellen daher den perfekten Ausgangspunkt für ein systematisches Verständnis der Wirt-Gast-Wechselwirkungen in porösen Materialien dar, da sie den Einsatz einer Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen ermöglichen ohne das Materialrückgrat zu verändern. Als Gastmoleküle sollen Nitroxide verwendet werden, da sie aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften in der ESR-Spektroskopie, ideal für die Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen geeignet sind. ESR-Spektren von Nitroxiden reagieren sensitiv auf Dynamikänderungen der Nitroxidmoleküle und deren Mikroumgebung. Entscheidend hierfür ist die Wahl des Sondenmoleküls und welche funktionellen Gruppen es trägt. Das Nitroxidmolekül und dessen funktionelle Gruppe soll anhand der Empfindlichkeit für Änderungen in der Porenstruktur und der chemischen Zusammensetzung der Materialien ausgewählt werden. Besonders geeignet sind zyklische Fünfring-Nitroxide (2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-1-oxyl bzw. PROXYL-Derivate) und Sechsring-Nitroxide (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl bzw. TEMPO-Derivate) für die eine Vielzahl funktioneller Gruppen etabliert sind.

Aufbauend auf den ersten Ergebnissen der Masterarbeit soll im ersten Kapitel eine grundlegende Methodik zur Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen in mesoporösen Silikaten und Organosilikaten entwickelt werden. Hierfür soll die Nitroxid-Spinsonde 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (3CP) verwendet werden, deren Carboxy-Gruppe stark auf Änderungen der Umgebungspolarität reagieren sollte. Die detaillierte Auswertung der Rotationskorrelationszeit und der Hyperfeinwechselwirkung soll den Zugang zu verschiedenen Aspekten der Wirt-Gast-Wechselwirkungen ermöglichen, da sich diese durch den Einschluss der Spinsonde in Nanoporen oder der Adsorption auf der Porenoberfläche drastisch ändern sollten. Es werden Spektren bestehend aus zwei Komponenten erwartet – eine langsam rotierende Komponente, die auf der Oberfläche adsorbiert ist und eine schneller rotierende Komponente die sich frei in den Poren bewegen kann. Für detaillierte und quantitative Aussagen sollen die Spektren möglichst präzise simuliert werden. Im Zusammenspiel mit temperaturabhängigen Untersuchungen sollen daraus Aktivierungsenergien und Adsorptionenthalpien abgeleitet werden. An mesoporösen Silikaten mit systematisch veränderten Porendurchmessern sollen Einschränkungseffekte der Poren auf die Spinsonden abgeleitet werden, für ein detailliertes Verständnis der Oberflächenwechselwirkungen sollen Organosilikate unterschiedlicher Polarität und Funktionalität bei konstanter Porengröße verwendet werden. Anhand gezielt ausgewählter Materialien sollen die Unterschiede zwischen spezifischen und unspezifischen Oberflächenwechselwirkungen auf die Dynamik von 3CP untersucht werden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen des ersten Kapitels sollen im zweiten Kapitel die gleichen Materialien für komplementäre Studien zur Diffusion auf verschiedenen Größenskalen verwendet werden. Ziel ist die Beobachtung von Diffusion auf der molekularen Skala (< 10 nm), der Mesoskala (10 nm – 10 μ m) und der Makroskala (> 10 μ m) für einen tieferen Einblick in die Materialeigenschaften und Einschränkungseffekte auf den verschiedenen Größenskalen. Die molekulare Diffusion soll mit cw-ESR, die makroskopische Diffusion mit zeitabhängiger ESR-Bildgebung beobachtet werden. Beide Techniken wurden bisher nicht für Diffusionsmessungen unter einschränkenden Bedingungen etabliert. Die MAS PFG NMR (magic angle spinning pulsed field gradient NMR) soll deshalb als Referenztechnik dienen, die gleichzeitig zur Beobachtung der Diffusion auf der Mesoskala verwendet werden kann. Aufgrund der verschiedenen Anforderungen von ESR- (paramagnetische Sonden) und NMR-Spektroskopie (diamagnetische Sonden) müssen zwei Sondenmoleküle gefunden werden, die abgesehen von ihrem Magnetismus, möglichst identisch in Bezug auf Molekülgröße, Oberflächen- und Lösungsmittel-Wechselwirkung und ihre Diffusionseigenschaften sind. Die molekularen Diffusionskoeffizienten werden durch eine Auswertung der konzentrationsabhängigen Linienverbreiterung der cw-ESR-Spektren erhalten. Die Linienverbreiterung beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen in Form von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch.

Durch eine besonders sorgfältige Auswertung der Experimente sollen daraus weitere Einblicke in die Einschränkungseffekte durch mesoporöse Materialien gewonnen werden.

Im dritten Kapitel sollen die Erkenntnisse aus den beiden vorigen Kapiteln zusammengeführt und die Wirt-Gast-Wechselwirkungs- und Diffusionsstudien an chiralen Systemen fortgesetzt werden. Hierfür sollen die zwei 3CP-Enantiomere enantiomerenrein dargestellt und deren diastereotope Wechselwirkungen mit enantiomerenreinen chiralen Organosilikaten charakterisiert werden. Für die Synthese der chiralen Organosilikate sollen Precursoren mit Aminosäuregruppen auf UKON-Basis verwendet werden. Auf diesem Weg können verschiedene chirale Gruppen, durch Verwendung verschiedener Aminosäuren, in die Materialien eingeführt werden, ohne Veränderungen am übrigen Precursormolekül oder der Syntheseroute vornehmen zu müssen. Es soll untersucht werden, wie sich die Temperatur, die Anzahl und chemische Natur der chiralen Gruppe auf die diastereotopen Wechselwirkungen von 3CP mit den Materialien auswirkt und ob ein Enantiomer selektiv adsorbiert wird. Auf dem Weg zu einer potentiellen Anwendung von UKON-Materialien als chirale Trennmedien in der Chromatographie sollen neben den mesoporösen Materialien auch monolithische Aerogele synthetisiert werden. Aus dem Vergleich der diastereotopen Wechselwirkungen in mesoporösen Materialien und entsprechenden Aerogelen sollen Rückschlüsse auf Einschränkungseffekte gewonnen werden. Anschließend Diffusionsstudien mittels zeitaufgelöster ESR-Bildgebung sollen einen Einblick in die Trennleistung der Materialien geben und ermöglichen die Verknüpfung von Diffusionskoeffizienten mit der Adsorptionsselektivität.

Im letzten Kapitel sollen die magnetischen Eigenschaften mesoporöser Organosilikate untersucht werden, deren Oberfläche mit Nitroxiden funktionalisiert wurde. Im Gegensatz zu den vorherigen Kapiteln steht nicht die Oberflächenwechselwirkung mit anderen Substanzen im Mittelpunkt, sondern die Wechselwirkung der Oberflächengruppen untereinander (Nachbargruppeneffekte). Die Wechselwirkungsstärke der Nitroxide soll von der dipolaren Verbreiterung der cw-ESR-Spektren abgeleitet werden. Da die Stärke dipolarer Wechselwirkungen stark von Abstand und Beweglichkeit der Nitroxidgruppen abhängt, sollen Materialien mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden, durch Zugabe eines zweiten (diamagnetischen) Precursors, synthetisiert werden. Davon ausgehend soll geklärt werden, wie hoch die Funktionalisierung mesoporöser Organosilikate mindestens sein muss, damit (magnetische) Wechselwirkungen funktioneller Gruppen untereinander beobachtet werden können. Dies soll für cokondensierte PMOs auf UKON-Basis und für Organosilikate auf Basis der Cokondensation von 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) und Tetraethoxysilan (TEOS) untersucht werden. Die Größenunterschiede der Monomer-Einheiten in den beiden Materialklassen sollten hier zu deutlichen Unterschieden im benötigten Funktionalisierungsgrad führen.

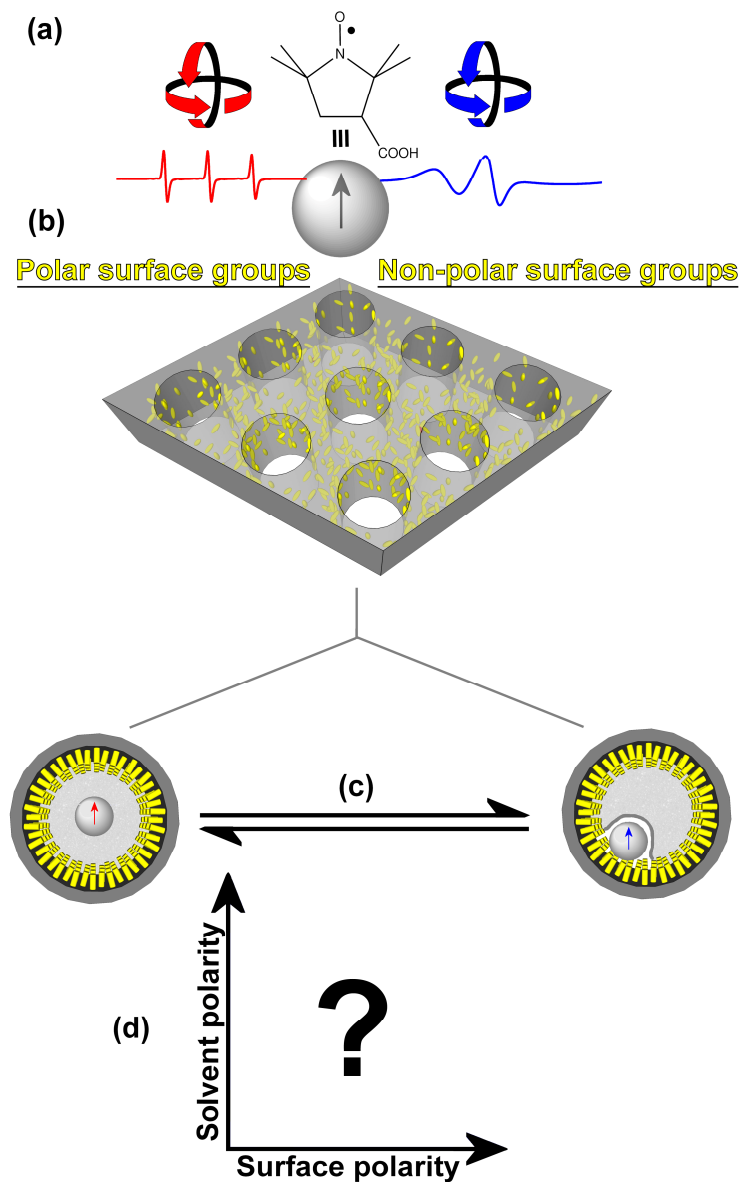
4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Spezifische Oberflächenwechselwirkungen und Einschränkungseffekte in PMOs und mesoporösen Silikaten

Die Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen soll im Rahmen dieser Arbeit an organischen Nitroxid-Radikalen vorgenommen und mit ESR-Spektroskopie detektiert werden. Im Rahmen dieses Kapitels ist das zyklische Nitroxid 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpiperidin-1-oxyl (3CP) als Gastmolekül ausgewählt worden, dessen ESR-Spektrum sensitiv auf die Mikroumgebung des Radikals reagiert. Veränderungen der Mikroumgebung, durch Adsorption oder eine Änderung der Lösungsmittelviskosität, können durch eine Änderung der Rotationsgeschwindigkeit, Veränderungen der Umgebungspolarität durch eine Änderung der Hyperfeinaufspaltung detektiert werden – beides Größen die sich durch die Einschränkung in mesoporöse Materialien verändern sollten. Durch die Carboxy-Gruppe werden starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche erwartet, die sich durch die Wahl der Oberflächengruppen in den Materialien oder das Lösungsmittel steuern lassen. Erste qualitative Ergebnisse während meiner Masterarbeit zeigten, dass für die Einschränkung von 3CP in UKON-Materialien die Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel besonders vielversprechend ist.¹³⁶ Darauf aufbauend sollen jetzt umfassende quantitative Studien zu Wirt-Gast-Wechselwirkungen durchgeführt werden. Ein essentieller Punkt, auch im Hinblick auf die weiteren Kapitel, ist die Trennung der Oberflächen- von den Einschränkungseffekten. Dieser Punkt ist besonders kritisch, da beide Effekte meistens gemeinsam auftreten.

Einschränkungseffekte auf die Mobilität von Molekülen in Nanoporen können sehr gut anhand einer Variation des Porendurchmessers charakterisiert werden. Aufgrund der einfacheren Zugänglichkeit wurden hierfür mesoporöse, kalzinierte Silikate gewählt. Durch Zugabe von Quellungsmitteln oder eine Variation der Templatmenge kann der Porendurchmesser mesoporöser Silikate sehr leicht gesteuert werden. Zudem besitzen sie eine begrenzte Anzahl freier Silanolgruppen auf der Oberfläche, die deutlich unter derjenigen der UKON-Materialien liegt, womit Wechselwirkungen zwischen der Carboxy-Gruppe von 3CP mit der Oberfläche und somit die Oberflächenadsorption reduziert werden. Dies ermöglicht einen leichteren Zugang zu reinen Einschränkungseffekten.

Oberflächeneffekte auf die Mobilität der 3CP-Moleküle in den Poren mesoporöser Materialien sollen durch eine systematische Variation funktioneller Oberflächengruppen bei einem konstanten Porendurchmesser untersucht werden. Hierfür können gleichermaßen postfunktionalisierte mesoporöse Silikate und PMOs verwendet werden. Bevorzugt werden verschiedene UKON-Materialien eingesetzt werden, da für diese bereits viele funktionelle Gruppen etabliert sind. Die Auswahl der Materialien erfolgte in Bezug auf eine unterschiedliche Oberflächenpolarität und



Schema 3. Überblick über die Dynamik von 3CP in mesoporösen Materialien a) Die Rotationsdynamik von 3CP bestimmt die Linienform des ESR-Spektrums: schnelle Rotation ist in rot, langsame Rotation in blau gezeigt. b) 3CP soll in mesoporöse Materialien als einschränkende Umgebungen infiltriert werden. Besonderer Wert wird auf den Einfluss der Oberflächenpolarität zur Steuerung des Verhaltens von 3CP gelegt. c) Hierbei wird ein Gleichgewicht zwischen frei beweglichen, schnell rotierenden 3CP (rot) und oberflächenadsorbierten, langsam rotierenden 3CP (blau) erwartet. d) Schließlich soll die Mobilität der Spinsonde anhand des Wechselspiels der Oberflächen- und Lösungsmittelpolarität interpretiert werden.

spezifische vs. unspezifische Oberflächenwechselwirkungen zur Steuerung der Mobilität von 3CP über einen möglichst großen Bereich.

Das folgende Kapitel gliedert sich folgt: zuerst wird die Synthese der mesoporösen Silikate (Kapitel 4.1.1.1), anschließend die Synthese der verschiedenen PMOs dargestellt werden (Kapitel 4.1.1.2).

Darauf folgt die Untersuchung der Einschränkungseffekte auf Lösungen von 3CP in Ethanol in den mesoporösen Silikaten mit variablen Porengrößen (Kapitel 4.1.2). Anschließend werden die Oberflächeneffekte auf die Mobilität von 3CP chemisch funktionalisierten Materialien untersucht werden (Kapitel 4.1.3). **Schema 3** gibt einen grafischen Überblick über die Ergebnisse dieses Kapitels.

Teile dieses Kapitels, wie auch **Schema 3**, wurden zusammen mit M. Drescher und S. Polarz veröffentlicht und sind daraus entnommen.¹²

4.1.1. Synthese der mesoporösen Silikate und Organosilikate

4.1.1.1. Synthese mesoporöser Silikate als Modellsysteme für Einschränkungseffekte

Die Mesoporösen Silikate mit variablem Porendurchmesser (Für die Benennung werden die in der Veröffentlichung gewählten Bezeichnungen gewählt: MPS-X.Y, für mesoporöses Silikat mit einem mittleren Porendurchmesser von X.Y in nm) sind nach einer modifizierten Synthese von Smarsly et al. hergestellt worden.¹⁶⁸ Eine Besonderheit der Synthese ist die hohe Konzentration der lyotropen flüssigkristallinen Templatphase. In einer typischen Synthese werden zu 10 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) eine Lösung aus 6 g Pluronic P123 (ein Triblockcopolymer bestehend aus Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid der nominalen Zusammensetzung EO₁₉PO₆₉EO₁₉) in 5 g wässriger Salzsäure (pH = 0) gegeben. Entstehendes Ethanol wird im Vakuum entfernt, bis ein viskoses Gel erhalten wird. Das Gel wird für zwei Tage bei 60°C im Trockenschrank gealtert und anschließend kalziniert.

Zur Charakterisierung des erhaltenen Materials MPS-5.4 wurde eine Kombination verschiedener analytischer Techniken verwendet (**Abbildung 19**). Die N₂-Physisorptionsmessung bestätigt die Bildung

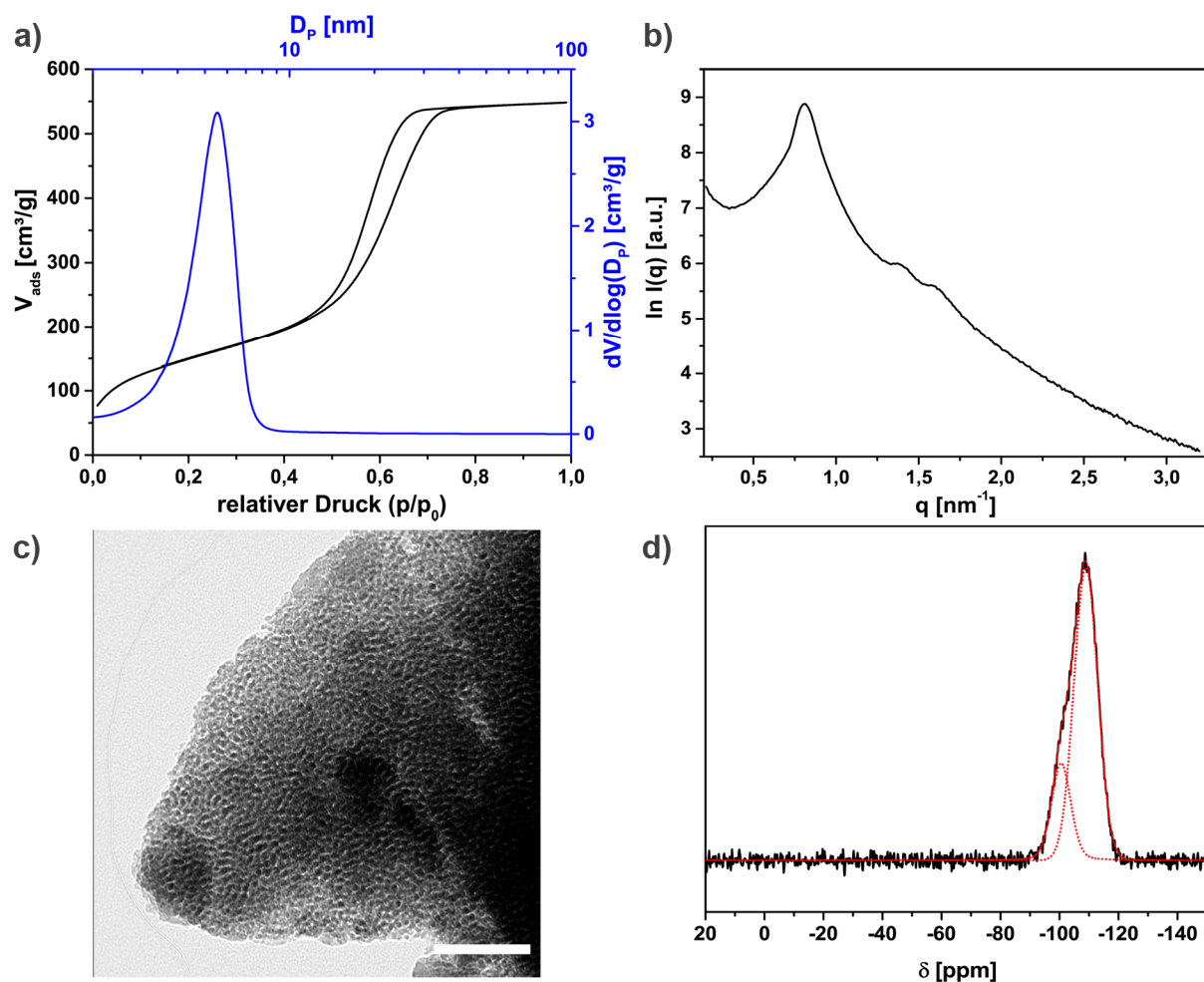


Abbildung 19. Strukturanalyse von MPS-5.4: a) N₂-Physisorption b) SAXS-Diffraktogramm c) TEM Aufnahme (Maßstab 100 nm) und d) ²⁹Si-FK-NMR (schwarz) inkl. Simulation der Q³ und Q⁴ Zentren (rot gepunktet) und deren Addition (rote Linie)

eines mesoporösen Silikats. Die Isotherme entspricht dem Typ IVa und ist für einen mesoporösen Festkörper charakteristisch.⁹² Die BJH-Analyse liefert einen mittleren Porendurchmesser von 5.4 nm. Dies ist im Einklang mit der beobachteten Hysterese, da diese nur für Porendurchmesser größer 4 nm auftritt.⁹² Die Anordnung der Poren kann aus dem SAXS-Diffraktogramm abgelesen werden. Ein intensiver Hauptreflex bei $q_{[100]} = 0.81 \text{ nm}^{-1}$ wird begleitet von Signalen höherer Ordnung bei $q_{[110]} = 1.38 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{[200]} = 1.60 \text{ nm}^{-1}$. Das Reflexmuster ist charakteristisch für ein zylindrisches Porensystem mit hexagonaler Anordnung der Poren. Die Berechnung des Porenabstandes aus dem $q_{[100]}$ -Reflex liefert $D_{p-p} = 7.7 \text{ nm}$. Zudem zeigt das SAXS einen breiten Untergrund, der auf einen Porenanteil mit niedriger Ordnung hinweist. Das stimmt mit den Beobachtungen der TEM Bilder überein, die hauptsächlich eine wurmförmige Porenanordnung zeigen. Der Kondensationsgrad Q_x des Materials wurde aus dem ^{29}Si -NMR bestimmt. Q steht für die quartären $\text{Si}(\text{OR})_4$ -Zentrum und der Index für die Anzahl der Si-O-Si Bindungen und somit den Kondensationsgrad. Die Breite der einzelnen Si-NMR-Signale macht eine Simulation dieser, zur Bestimmung der verschiedenen Q -Anteile nötig. Es werden zwei verschiedene Silizium-Spezies mit einer mittleren chemischen Verschiebung von $\delta = -100.5 \text{ ppm}$ und $\delta = -108.9 \text{ ppm}$ entsprechend 22.8 % $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH}) \equiv Q_3$ -Zentren und 77.2 % $\text{Si}(\text{OSi})_4 \equiv Q_4$ -Zentren für das Material gefunden.

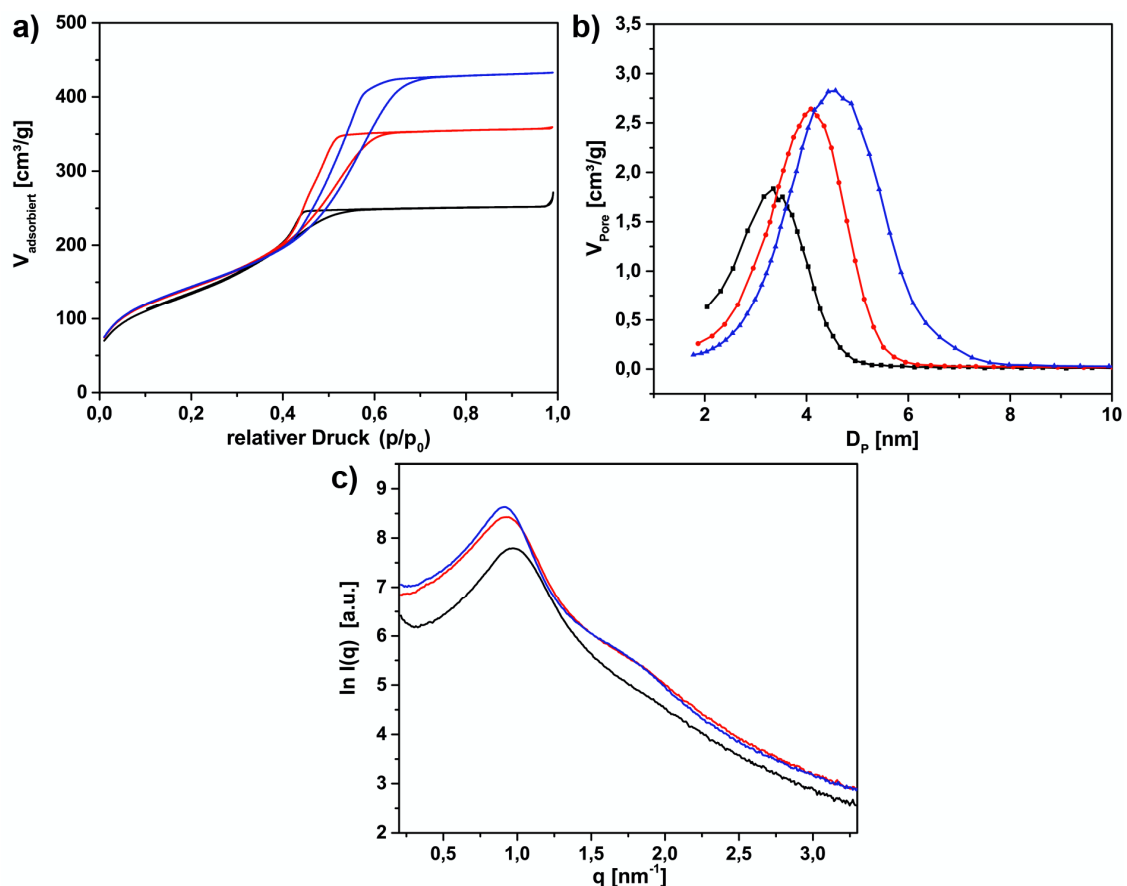


Abbildung 20. Strukturanalyse mesoporöser Silikate synthetisiert mit 30 Gew.-% (MPS-3.2, schwarz), 40 Gew.-% (MPS-4.1, rot) und 50 Gew.-% (MPS-4.6, blau) Pluronic P123 bezogen auf TEOS. a) N_2 -Physorptionsisothermen, b) BJH-Porengrößenverteilung und c) SAXS.

Kleinere Mesoporen konnten durch eine Verringerung der Templatmenge erzielt werden. Die untere Grenze stellten 30 Gew.-% Pluronic P123 bezogen auf die eingesetzte Menge TEOS dar. **Abbildung 20** zeigt die Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen für die Materialien MPS-3.2 (synthetisiert mit 30 Gew.-% Pluronic P123), MPS-4.1 (40 Gew.-% Pluronic P123) und MPS-4.6 (50 Gew.-% Pluronic P123). Mit zunehmender Templatmenge wird eine Zunahme der Porengröße und dem Porenvolumen beobachtet bei einem gleichbleibenden Mikroporenvolumen. Einzig die Ordnung der Mesoporen nimmt mit der reduzierten Templatmenge ab. Für MPS-4.1 und MPS-4.6 wird zwischen $q = 1,6 - 1,8$ nur noch ein breiter Reflex statt zwei scharfer Reflexe beobachtet und in MPS-3.2 ist dieser nochmals geringer ausgeprägt. Offensichtlich führt die geringere Templatmenge zu einer geringeren Ordnung der Flüssigkristallinen Phase. Die Ergebnisse fasst **Tabelle 1** nochmals quantitativ zusammen.

Tabelle 1. Ausgewählte analytische Daten der verwendeten mesoporösen Silikate

Material	Porenabstand ^{1,2} [nm]	Porengröße ^{1,3} [nm]	Porenvolumen ^{1,3} [cm ³ /g]	BET Oberfläche ^{1,3} [m ² /g]
MPS-3.2	6.2	3.2	1.85	516.80 ± 3.60
MPS-4.1	6.5	4.1	2.64	521.51 ± 1.25
MPS-4.6	6.8	4.6	2.78	529.22 ± 0.95
MPS-5.4	7.0	5.4	3.10	548.76 ± 0.89
MPS-5.8	7.9	5.8	3.34	482.76 ± 0.95
MPS-6.5	8.4	6.5	3.82	480.09 ± 1.04
MPS-8.0	10.0	8.0	3.89	454.66 ± 0.80
MPS-10.6	13.0	10.6	3.92	443.86 ± 1.02
MPS-12.2	13.5	12.2	3.94	421.09 ± 2.07

¹nach 12h Kalzination bei 550°C; ²aus $q_{[100]}$ des SAXS Diffraktogramms; ³ aus der N₂-Physisorption bei 77.3 K

Mit zunehmender Templatmenge nehmen Porengröße, Porenvolumen und die BET-Oberfläche zu. Das gleiche gilt für die Strukturgröße anhand der SAXS Messung. Im gleichen Maße nimmt die Wandstärke (in Form der Differenz aus Porenabstand und Porengröße) der Materialien ab. Die Erhöhung der Templatmenge bei gleichbleibender TEOS-Menge führt zwangsweise zu einem größeren Volumen und damit zu einer geringeren Wandstärke des gebildeten Materials.

Für größere Mesoporen wurde Pluronic F127 als Templat unter Zugabe von Mesitylen als Quellungsmittel verwendet. Der Mesitylen-Anteil wurde in mehreren Schritten von 25 Gew.-% auf bis zu 200 Gew.-%, bezogen auf die verwendete TEOS-Menge, erhöht. Auf diese Weise sind Porendurchmesser von 5.8 nm (MPS-5.8; 25 Gew.-% Mesitylen) bis 12.2 nm (MPS-12.2; 200 Gew.-% Mesitylen) erzielt worden. **Tabelle 1** zeigt die strukturellen Daten der damit synthetisierten Materialien MPS-5.8, MPS-6.5, MPS-8.0, MPS-10.6 und MPS-12.2. Die Zunahme des Porendurchmessers von MPS-5.8 bis MPS-12.2 geht auch hier mit der Zunahme des Porenvolumens

und einer kontinuierlichen Abnahme der Wandstärke einher. Trotz der Änderung des Templats (Pluronic F127 statt P123) ergibt sich ein konsistentes Bild für die verschiedenen Materialien.

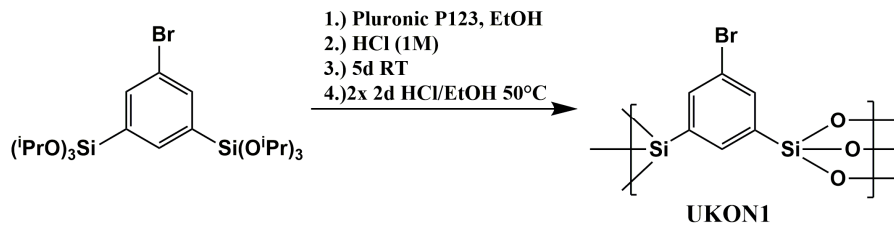
Zusammenfassend wurden mit obiger Syntheseroute 9 verschiedene mesoporöse Silikate für die Untersuchung von Einschränkungseffekten hergestellt, die sich hauptsächlich durch den Porendurchmesser unterscheiden. In Relation zur Größe von 3CP von 6.7 \AA ¹⁶⁹ ergeben sich relative Porendurchmesser zwischen 5:1 und 18:1 und die Möglichkeit die Stärke der Einschränkungseffekte über einen breiten Bereich zu steuern.

4.1.1.2. Synthese von PMOs zur Untersuchung von Oberflächeneffekten

Zur systematischen Untersuchung der Oberflächeneffekten innerhalb der Wirt-Gast-Wechselwirkungen von 3CP mit mesoporösen Materialien wurden verschiedene PMOs und postfunktionalisierte Materialien hergestellt. Hierfür wurde auf in der Arbeitsgruppe etablierte Precursoren und deren Einsatzmöglichkeit für systematische Studien zurückgegriffen. Das zentrale Auswahlkriterium war die systematische Variation der Oberflächenpolarität in Kombination mit einer systematischen Variation der funktionellen Gruppen. Daher wurden für die folgenden Einschränkungstudien von 3CP UKON1, UKON1B, UKON2A und UKON2D als Zielmaterialien ausgewählt.^{12, 131, 135}

UKON1 enthält verbrückende Brombenzol-Einheiten, die in Kombination mit unvollständig kondensierten Silanol-Zentren ein mäßig polares Material ohne spezifische Wechselwirkung mit 3CP ergeben. UKON1B wurde durch Postmodifikation von UKON1 mit 4-triethoxysilyl-brombenzol erhalten und besitzt folglich bei unveränderter Oberflächenfunktionalität keine Silanolgruppen mehr an der Porenoberfläche. Die Materialien UKON2A bzw. UKON2D besitzen verbrückende Benzoesäure-(UKON2A) bzw. Anilin-Einheiten (UKON2D), die in Kombination mit den Oberflächen-Silanolgruppen sehr polare Materialien darstellen, die komplett unterschiedliche Wechselwirkungen mit 3CP zeigen sollten. In UKON2A sind starke Oberflächenwechselwirkungen hauptsächlich aufgrund von Wasserstoffbrücken zu erwarten, während UKON2D zusätzlich Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Anilingruppen auf der Materialoberfläche und der Carboxy-Gruppe von 3CP zeigen sollte. Vervollständigt wird die Materialauswahl durch ein komplett unpolares Material, dass durch Postfunktionalisierung von MPS-5.4 mit Trimethylsilylgruppen (TMS-Gruppen) hergestellt wurde, und im Folgenden als MPS-TMS bezeichnet wird. Um die Oberflächeneffekte der Wirt-Gast-Wechselwirkungen von den Einschränkungseffekten möglichst einfach trennen zu können, sollten möglichst einheitliche Porendurchmesser für die verschiedenen Materialien erzielt werden. Im Folgenden sollen sei die Synthese und Charakterisierung der verwendeten Materialien im detaillierter wiedergegeben:

UKON1 wurde nach Literaturvorschrift mit Pluronic P123 als strukturdirigierendem Agens in einer Lösung aus 1M Salzsäure und Ethanol hergestellt (Schema 4).¹³¹



Schema 4. Synthese von UKON1

Abbildung 21 zeigt ausgewählte Analytische Daten von UKON1 nach der Extraktion. ES besitzt eine wurmförmige Porenstruktur mit einer mittleren periodischen Strukturgröße von 9.4 nm (Abbildung 21a). Für die ESR-Untersuchungen von 3CP in den Poren stellt die geringere Ordnung im Vergleich zu den mesoporösen Silikaten aus Kapitel 4.1.1.1 keinen Nachteil dar, da die Wirt-Gast-Wechselwirkungen nicht von der Anordnung der Poren auf der Mesoskala abhängen sollten. Viel wichtiger ist ein definierter Porendurchmesser mit schmaler Größenverteilung. Die N₂-Physisorption

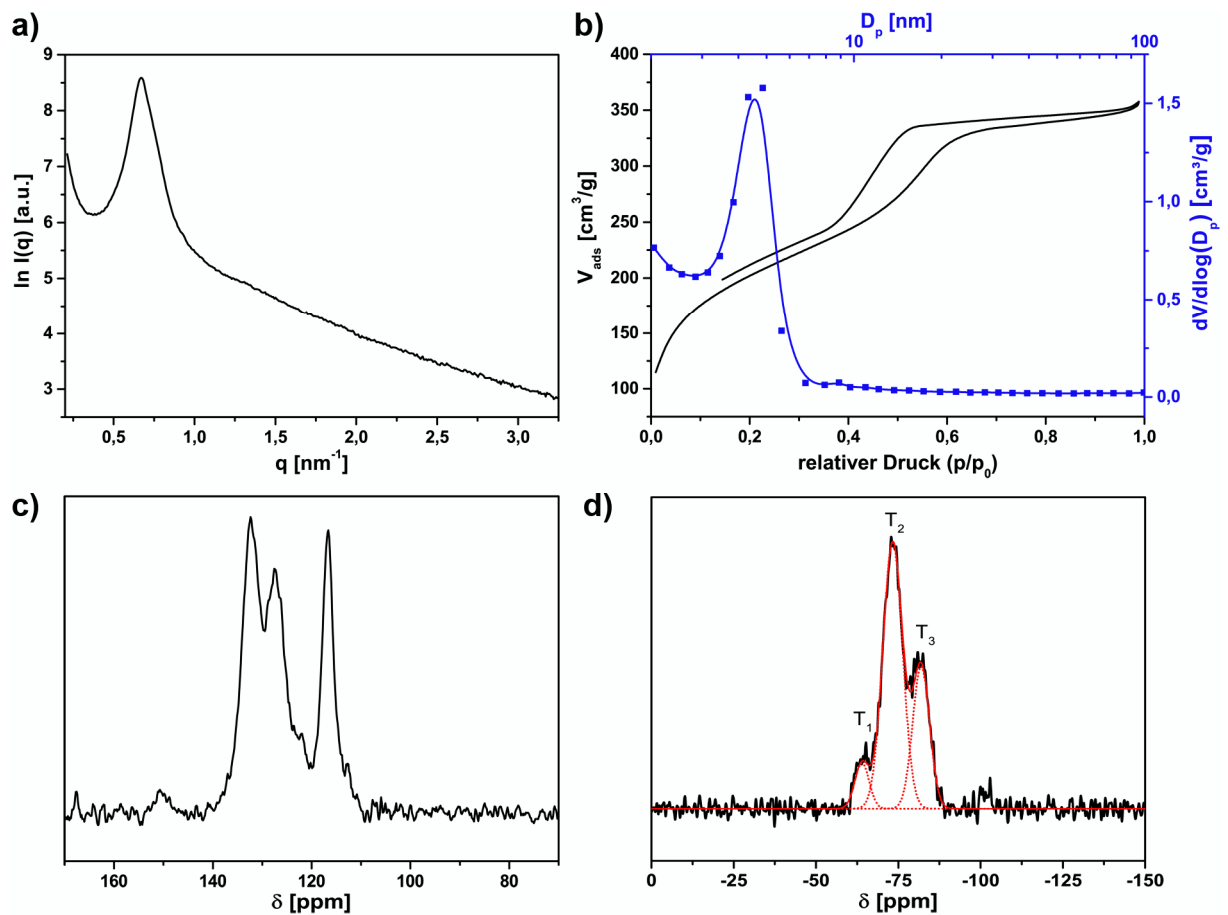
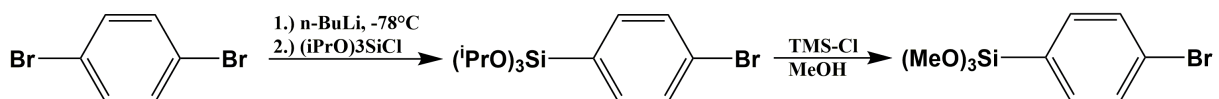


Abbildung 21. Ausgewählte analytische Daten von UKON1. a) SAXS, b) N₂-Physisorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau), c) ¹³C hpdec FK-NMR und d) ²⁹Si one pulse FK-NMR inklusive Simulation der T_x Zentren (rot). Der Index steht für die Anzahl an der ausgebildeten Si-O-Si Bindungen und charakterisiert den Kondensationsgrad. T₁ entspricht einer Si-O-Si Bindung und zwei Si-OH Bindungen usw.

zeigt, die für mesoporöse Materialien typische Typ-IVa-Isotherme mit einer mittleren Porengröße von 4.6 nm (**Abbildung 21b**). Die Zusammensetzung des Materials wurde mit Festkörper-NMR (FK-NMR) charakterisiert. Das nach der Extraktion aufgenommene ^{13}C -FK-NMR bestätigt, dass die organische Einheit des Hybridmaterials noch vollständig intakt ist (**Abbildung 21c**). Analog zum molekularen Precursor wird das mit dem Brom-Atom verknüpfte Kohlenstoffsignal bei 118 ppm und die restlichen Ring-Kohlenstoffatome zwischen 125 ppm und 135 ppm beobachtet. Das ^{29}Si -FK-NMR kann zur Charakterisierung des Kondensationsgrades herangezogen werden. Es wird ein breites Signal mit drei Maxima für unterschiedlich weit kondensierte Siliziumzentren beobachtet. Ihre Benennung folgt den gleichen Regeln wie der für reine Silikate, mit dem Unterschied, dass PMOs nur drei Si-O-Si-Bindungen ausbilden können und die ^{29}Si -NMR-Signale als T_x -Zentren bezeichnet werden (T steht für das tertiäre $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}$ -Zentrum; der Index für die Anzahl gebildeter Si-O-Si-Bindungen; **Abbildung 21d**). Die Simulation des Signals liefert $T_1 = 4.7\%$, $T_2 = 69.4\%$ und $T_3 = 25.9\%$. Der Kondensationsgrad von UKON1 ist geringer als in den mesoporösen Silikaten. Das Material enthält mehr Silanolgruppen und dementsprechend ist die Oberfläche, trotz verbrückender Brombenzol-Gruppen, polarer. Der Beweis kann mit ESR-Spektroskopie anhand der Hyperfeinaufspaltung von 3CP in den Materialien erbracht werden (Kapitel 4.1.3 bzw. Kapitel 7.4). Das Fehlen von Q_x -Signalen bestätigt, dass der Precursor unter den Synthesebedingungen stabil ist.

UKON1B wird durch Postfunktionalisierung der Oberflächen-Silanolgruppen von UKON1 mit 4-Trimethoxysilyl-brombenzol erhalten, um deren Effekt auf die Adsorption von 3CP zu untersuchen. Die Synthese des 4-Trimethoxysilyl-brombenzol folgt folgendem Schema:



Schema 5. Synthese von 4-Trimethoxysilyl-brombenzol zur Postfunktionalisierung von UKON1.

1,4-Dibrombenzol wird im ersten Schritt mit n-Butyllithium und Chlor-tri-isopropoxy-silan zu 4-Triisopropoxysilyl-brombenzol umgesetzt. Anschließend erfolgt die Umetherung zu 4-Trimethoxysilyl-brombenzol zur Erhöhung der Reaktivität in der Postfunktionalisierung (Analytik siehe Kapitel 7.3.1). Die Postfunktionalisierung von UKON1 zu UKON1B mit 4-Trimethoxysilyl-brombenzol erfolgte in Toluol bei 110°C.⁵³ **Abbildung 22** zeigt die analytischen Daten von UKON1B. Die Strukturierung des Materials hat sich durch die Postfunktionalisierung nicht verringert. Das SAXS zeigt eine unveränderte Periodizität von 9.4 nm (**Abbildung 22a**). Die N_2 -Physisorption zeigt durch die Postfunktionalisierung eine Abnahme des mittleren Porendurchmessers von 4.6 nm auf 4.3 nm und in Übereinstimmung dazu eine Abnahme der BET Oberfläche von $725.1 \pm 5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $512.0 \pm 3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Abbildung 22b**). Die Zusammensetzung des Materials wurde wieder mit FK-NMR charakterisiert. Aufgrund der Linienbreite eines FK-NMR können im ^{13}C NMR die einzelnen Signale des Postfunktionalisierungsreagenzes nicht

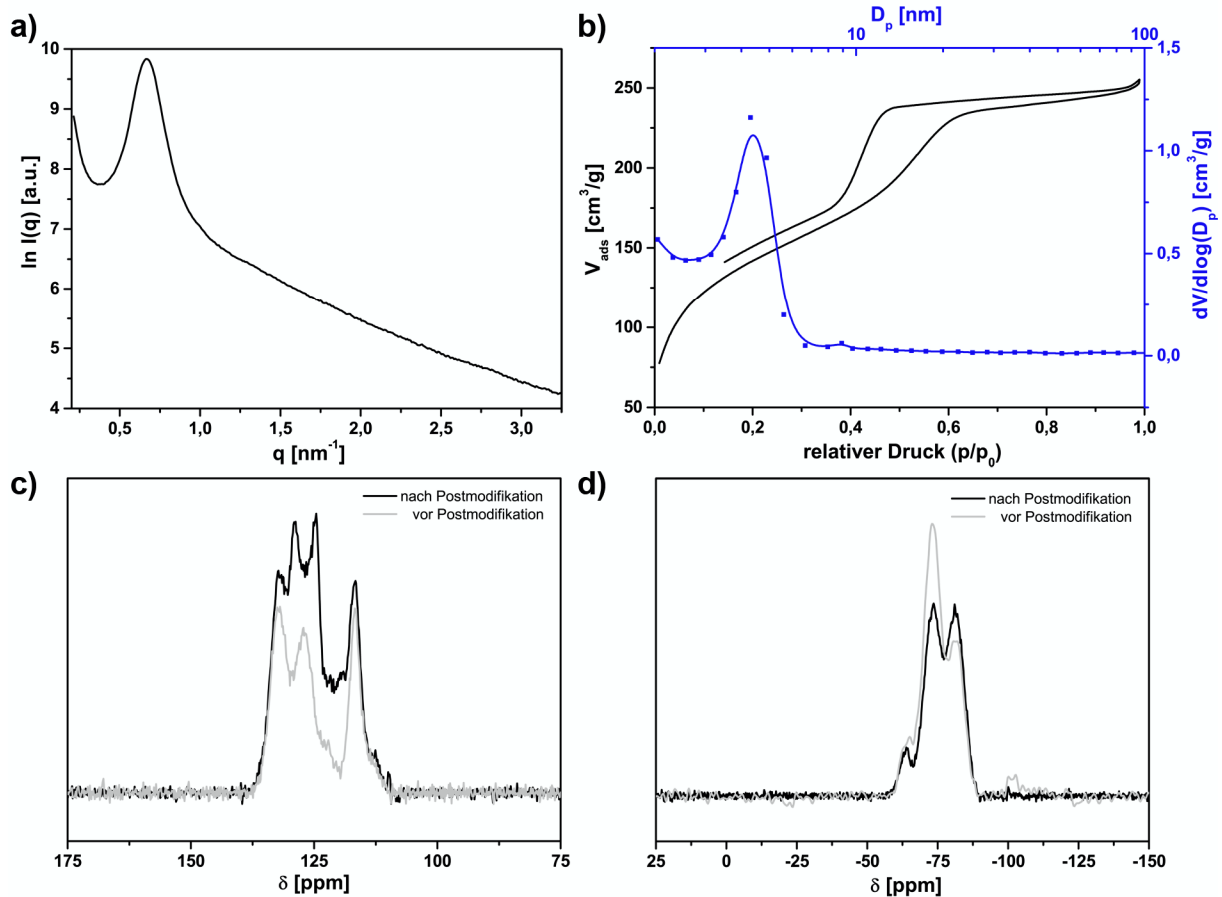
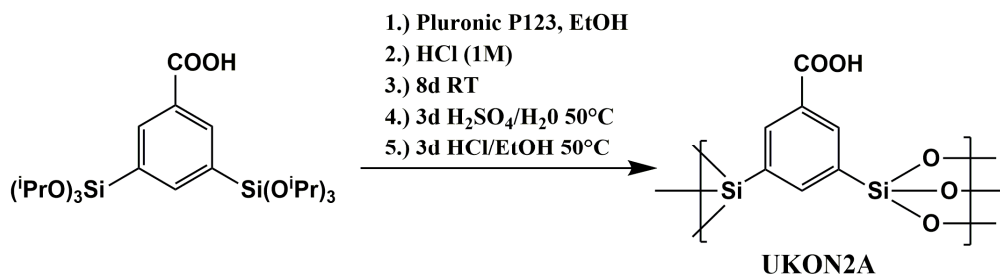


Abbildung 22. Ausgewählte Analytik zur Strukturaufklärung von UKON1B. a) SAXS, b) N_2 -Physorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau) sowie c) ^{13}C hpdcc FK-NMR und d) ^{29}Si one pulse FK-NMR vor (grau) und nach der Postfunktionalisierung (schwarz).

nachgewiesen werden, allerdings wird eine Zunahme der Gesamtintensität im entsprechenden Bereich beobachtet (**Abbildung 22c**). Passend dazu bestätigt das ^{29}Si FK-NMR die Signalabnahme nicht vollständig kondensierter T_1 - und T_2 -Zentren unter Zunahme der T_3 -Zentren (**Abbildung 22d**).

Das Material UKON2A mit verbrückenden Benzoesäure-Gruppen wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.¹³¹ Als Templat diente Pluronic P123 in einer Mischung aus 1M Salzsäure und Ethanol:



Schema 6. Synthese von UKON2A.

Nach der Extraktion wurde ein mesoporöses Material mit wurmförmiger Porengeometrie und einer mittleren periodischen Strukturgröße von 9.2 nm erhalten (**Abbildung 23a**).

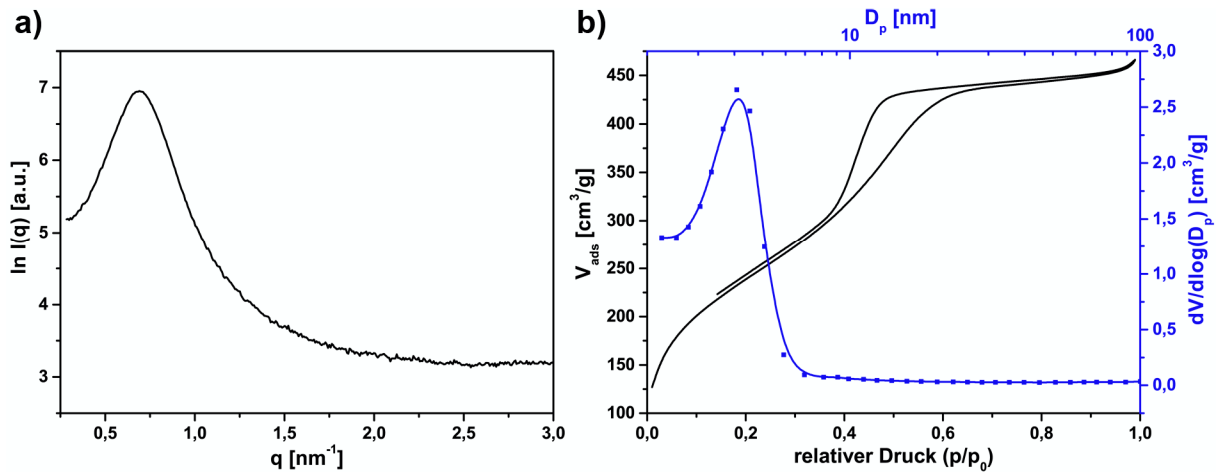
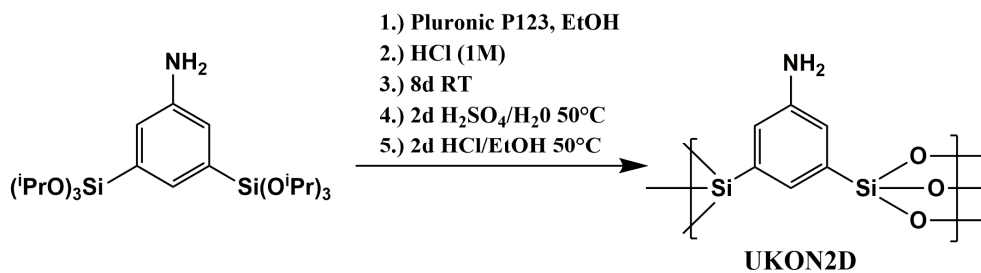


Abbildung 23. Ausgewählte Analytik zur Strukturaufklärung von UKON2A: a) SAXS, b) N_2 -Physorptionisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau).

Die N_2 -Physorption zeigt einen mittleren Porendurchmesser von $D_p = 4.1$ nm, vergleichbar mit UKON1 und gut geeignet für das Studium von Oberflächen- und Einschränkungseffekten (**Abbildung 23b**). Die BET Oberfläche des Materials beträgt 869.2 ± 1.7 m²/g.

Das letzte PMO zur Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist UKON2D mit verbrückenden Anilingroupen, das nach Literaturvorgabe mit Pluronic P123 hergestellt wurde:¹³⁵



In Übereinstimmung mit den vorigen Materialien, die mit Pluronic P123 synthetisiert wurden, wurde ein mesoporöses Material mit wurmförmiger Porengeometrie erhalten (**Abbildung 24a**).

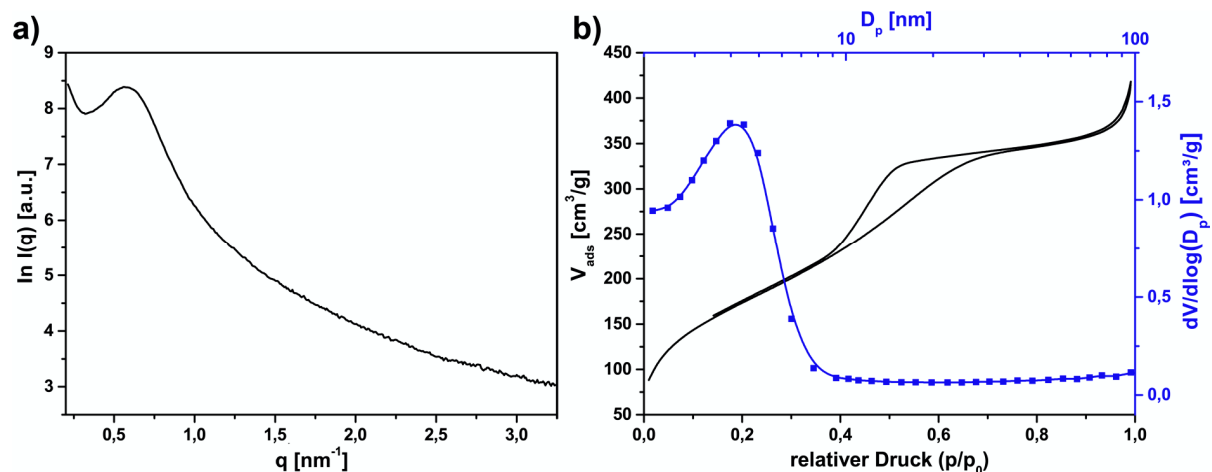


Abbildung 24. Ausgewählte Analytik zur Strukturaufklärung von UKON2D: a) SAXS, b) N_2 -Physorption Isotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau).

Die Ordnung der Mesoporen ist nicht sehr hoch ausgeprägt, und auch die N₂-Physisorption zeigt einen breiten Kondensationsschritt und Porengrößenverteilung. Der mittlere Porendurchmesser ist $D_p = 4.2 \text{ nm}$ und die BET Oberfläche beträgt $638.7 \pm 2.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zur Vervollständigung der Oberflächenstudie wurde das Material MPS-TMS, mit vollständig unpolarer Oberfläche, aus MPS-5.4 hergestellt. Hierfür wurde MPS-5.4 mit Trimethylchlorsilan (TMS-Cl) unter Rückfluss in Hexamethyldisiloxan postfunktionalisiert.¹⁷⁰ Das ²⁹Si FK-NMR bestätigt die erfolgreiche Synthese (**Abbildung 25a**). Die Intensität des Q₃-Signals hat gegenüber MPS-5.4 (vergleiche **Abbildung 19**) abgenommen und im Gegenzug wird ein neues Signal bei 11.8 ppm beobachtet. Chemische Verschiebung und Breite des neuen Signals ist charakteristisch für kovalent an der Oberfläche gebundenen Trimethylsilylgruppen.¹³²

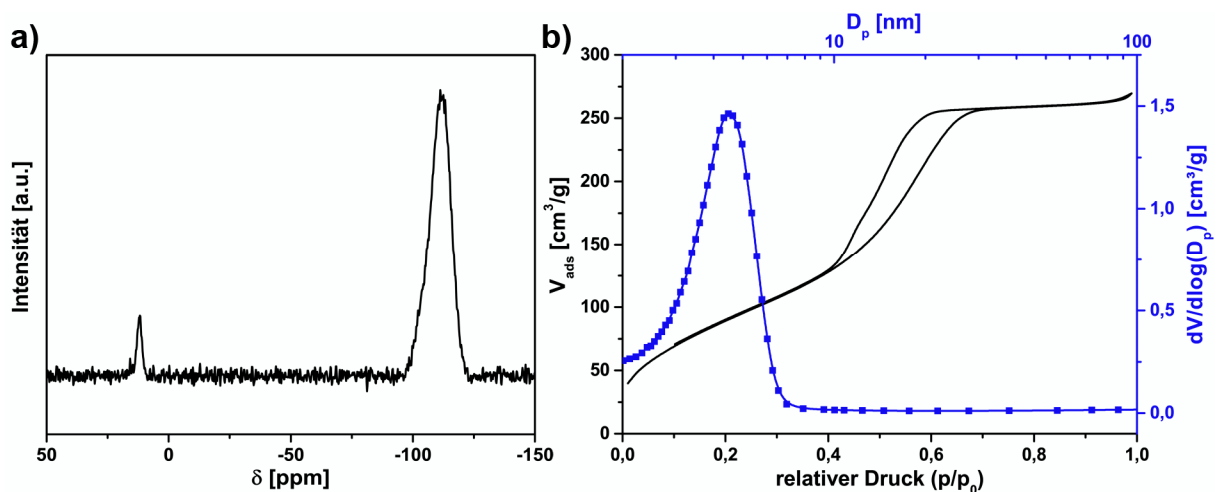


Abbildung 25. Ausgewählte analytische Daten von MPS-TMS: a) N₂-Physisorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau) und b) one-pulse ²⁹Si FK-NMR.

Unter Berücksichtigung, dass das Ausgangsmaterial nur 22.8 % Q₃-Zentren enthielt, ist der erhaltene Funktionalisierungsgrad von 5.2 % sehr gut, da sich der Großteil der Q₃-Zentren unzugänglich innerhalb der Porenwände befindet. Mittels CHN-Analyse konnte das Ergebnis bestätigt und der Funktionalisierungsgrad zu 1.18 mmol/g bzw. 1.80 Gruppen/nm² berechnet werden. Die N₂-Physisorption unterstützt die zeigt eine Abnahme der BET Oberfläche um 200 m²/g auf $342.0 \pm 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Abbildung 25b**) und des mittleren Porendurchmessers von 5.4 nm auf 4.4 nm (vergleiche **Tabelle 1**).

Zusammenfassend konnten die 4 gewünschten PMOs UKON1, UKON1B, UKON2A und UKON2D und das postfunktionalisierte Silikat MPS-TMS mit ähnlicher Porengeometrie und Porendurchmesser hergestellt werden (**Tabelle 2**). Das Hauptziel, Materialien mit einheitlicher Porengröße für die Einschränkungstudie zu synthetisieren konnte für Porengrößen von $D_p \approx 4.3 \text{ nm}$ erreicht werden.

Tabelle 2. Ausgewählte analytische Daten der verwendeten mesoporösen Organosilikate

Material	Funktionelle Gruppe	Porenabstand [§] [nm]	Porengröße [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]	BET Oberfläche [m ² /g]
UKON1*	Brombenzol	9.4	4.6	1.58	725.1 ± 5.6
UKON1B*	Brombenzol	9.4	4.3	1.16	512.0 ± 3.3
UKON2A*	Benzoessäure	9.1	4.1	2.65	869.2 ± 1.7
UKON2D*	Anilin	9.6	4.2	1.39	638.7 ± 2.4
MPS-TMS	Trimethyl	7.7	4.4	1.46	342.0 ± 4.0
UKON1†	Brombenzol	11.9	4.4	1.33	559.9 ± 4.9
UKON2A†	Benzoessäure	12.2	4.5	1.80	702.5 ± 5.1

wurmformige bzw. †kubische Porenanordnung; [§]aus $q_{[100]}$ des SAXS-Diffraktogramms für [] bzw. $\sqrt{2}a/2$ für [†]

Ein kritischer Punkt der UKON-Materialien im Vergleich zu anderen literaturbekannten PMO-Materialien ist die häufig geringe Ordnung der Mesoporen. Daher wurden zusätzliche Anstrengungen unternommen diese zu verbessern. Mit Pluronic F127 (Triblockcopolymer aus Propylenoxid (PO) und Ethylenoxid (EO) nominaler Zusammensetzung EO₁₀₀PO₆₅EO₁₀₀) statt Pluronic P123 (EO₁₉PO₆₉EO₁₉) konnten anstatt der wurmförmigen Phasen, hochgeordnete kubische Porenanordnungen in einem breiten Zusammensetzungsbereich, zwischen 70 % und 120 % Massenanteil Pluronic F127 bezogen auf die Precursormasse, erzielt werden. Die höchste Ordnung wurde reproduzierbar für 70 w% Pluronic F127 unter ansonsten unveränderten Synthesebedingungen beobachtet (**Abbildung 26**). Das SAXS zeigt fünf intensive Reflexe mit einem Streuvektor von $q = 0.522, 0.722, 0.883, 1.043$ und 1.270 , die den Reflexen (110), (200), (211), (220) und (310) einer kubisch innenzentrierten Im3m Anordnung der Poren mit dem Zellparameter $a = 16.9$ nm zugeordnet werden (**Abbildung 26a**).

Weiteren Einblick in die Struktur kann das TEM liefern (**Abbildung 26c**). Die Rechteckgeometrie der Poren bestätigt die kubische Anordnung und anhand einer Fourier Transformation des Bildes kann auf eine Im3m-Packung geschlossen werden. Eine Pm3m-Anordnung, die ein sehr ähnliches Streumuster aufweist, konnte damit ebenfalls ausgeschlossen werden. Darüber hinaus zeigen die Aufnahmen, dass die Struktur aus kugelförmigen Poren zusammensetzt ist, die durch annähernd gleich große Kanäle miteinander verbunden sein müssen. Andernfalls müssten die kugelförmigen Porenhohlräume deutlich ausgeprägter zu erkennen sein.^{54, 55, 57} In der Konsequenz führt dies je nach Blickrichtung zu einer Ansicht, die wie eine 2D-hexagonale p6mm Zylinderstruktur erscheinen kann. Die N₂-Physisorption vervollständigt die Charakterisierung des Materials (**Abbildung 26b**). Die N₂-Isotherme zeigt ein hochporöses Material mit 559.9 ± 4.9 m²/g BET-Oberfläche und einer H₂-Hysterese die für kugelförmige Poren charakteristisch ist, welche durch eine käfigartige kubische Struktur verbunden werden.⁵⁷ Die Porengrößenverteilung ist schmal mit einer mittleren Größe von $D_p = 4.4$ nm.

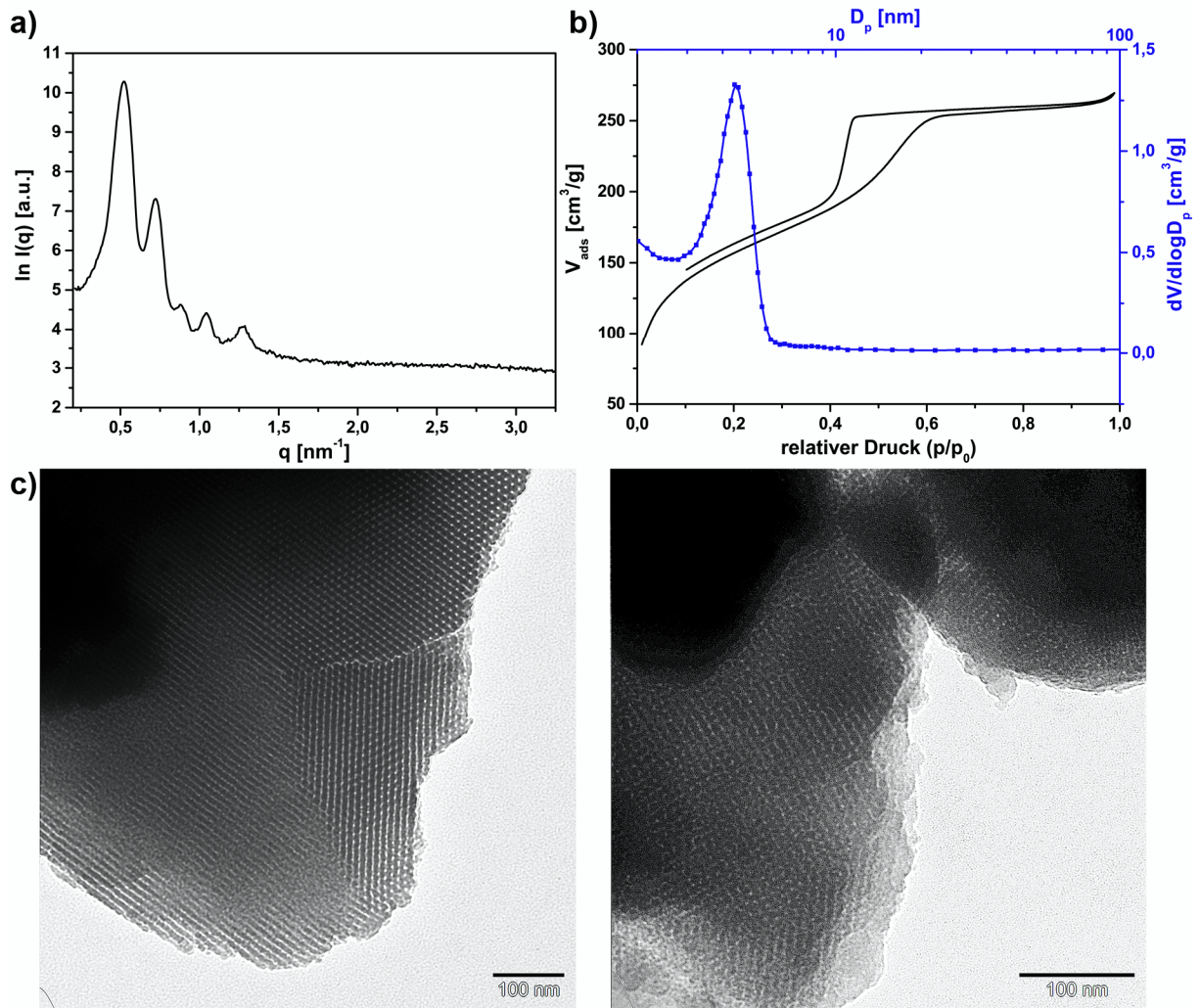


Abbildung 26. Ausgewählte Analytik zur Strukturaufklärung der kubischen UKON1-Struktur unter Verwendung von Pluronic F127 als strukturdirigierenden Templat. a) SAXS, b) N_2 -Physorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau) und c) TEM Aufnahmen.

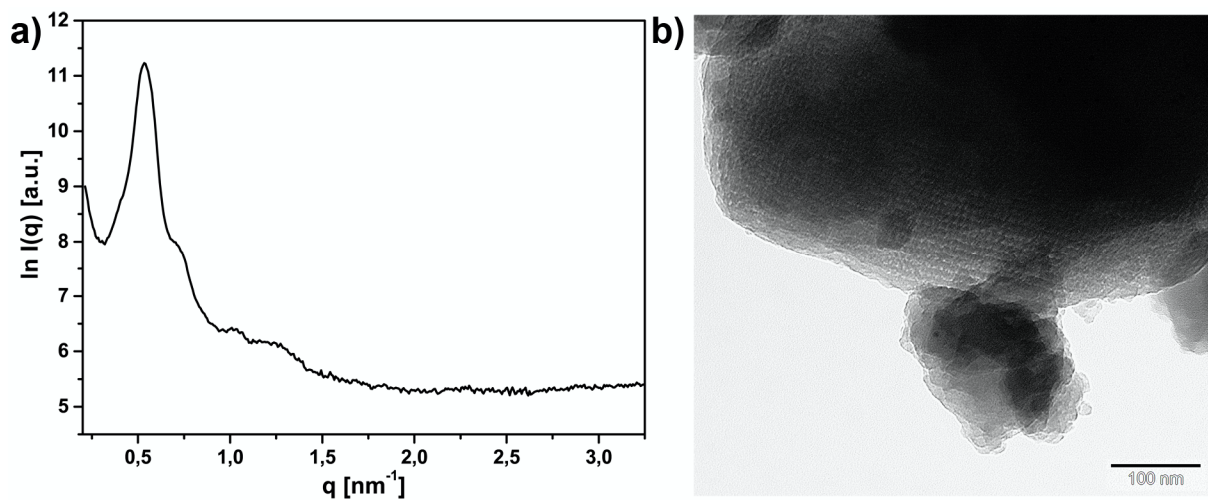


Abbildung 27. Ausgewählte Analytik zur Strukturaufklärung der kubischen UKON2A-Struktur unter Verwendung von Pluronic F127 als strukturdirigierenden Templat: a) SAXS und b) TEM Aufnahme.

Die Ergebnisse der Strukturierungsversuche zu UKON1 konnten direkt auf UKON2A übertragen werden (**Abbildung 27**). Unter Verwendung von 70 w% Pluronic F127 wird auch hier ein hochgeordnetes mesoporöses Material erhalten. Das SAXS zeigt einen intensiven Hauptreflex bei $q_{[110]} = 0.53 \text{ nm}^{-1}$ gefolgt von Reflexen höherer Ordnung bei $q_{[200]} = 0.72 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[220]} = 1.02 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{[310]} = 1.23 \text{ nm}^{-1}$ (**Abbildung 27a**). Die beobachteten Reflexe können wieder einer kubischen Packung mit $Im\bar{3}m$ -Symmetrie und einer Zellkonstanten von $a = 17.3 \text{ nm}$ zugeordnet werden. Die TEM-Aufnahme bestätigt die kubische Struktur des Materials und zeigt eine käfigartige Struktur die durch ähnlich große kugelförmige Poren verknüpft wird (**Abbildung 27b**).

Die Strukturierungsergebnisse zeigen, dass Pluronic F127 deutlich besser als Pluronic P123 geeignet ist, um aus den UKON-Precursoren geordnet mesoporöse Materialien zu synthetisieren. Die käfigartige Struktur wird durch ähnlich große kugelförmige Poren verknüpft, die ihre Einsetzbarkeit in den Einschränkungstudien ermöglicht. Abgesehen von der Mesostruktur besitzen die Materialien die gleichen Eigenschaften in Bezug auf Porengröße und Oberfläche wie ihre wurmförmig angeordneten Analoga (**Tabelle 2**).

4.1.2. Einschränkungseffekte mesoporöser Silikate auf 3CP-Lösungen

Zur Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen, im speziellen der Einschränkungseffekte, gelöster Gastmoleküle in mesoporösen Wirtsmaterialien wurden ESR-Untersuchungen an $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ Lösungen von 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidinyloxy (3CP) in Ethanol durchgeführt, die in mesoporöse Silikate mit Porengrößen zwischen 3.2 nm und 12.2 nm infiltriert wurden. Hierfür wurden die mesoporösen Silikate MPS-3.2 bis MPS-12.2 (Die Bezeichnung „MPS“ steht für mesoporöses Silikat; die Zahl dahinter für den Porendurchmesser in nm) verwendet, die sich ausschließlich in ihrem Porendurchmesser unterscheiden und einen systematischen Zugang zu den Einschränkungseffekten in mesoporösen Materialien ermöglichen.

Unabhängig von der Interpretation als Einschränkungs- oder Oberflächeneffekt, sind durch die Wirt-Gast-Wechselwirkungen innerhalb der mesoporösen Silikate ist ein verändertes physikalisches Verhalten für eine Lösung von 3CP in Ethanol zu erwarten. Diese Unterschiede sind zudem temperaturabhängig. Um die Unterschiede beurteilen zu können, wurden als Referenz, temperaturabhängig ESR-Spektren von 3CP in Ethanol (ohne eine Infiltration in die porösen Silikate) zwischen 103 K und 303 K aufgenommen (**Abbildung 28a**).¹³⁶

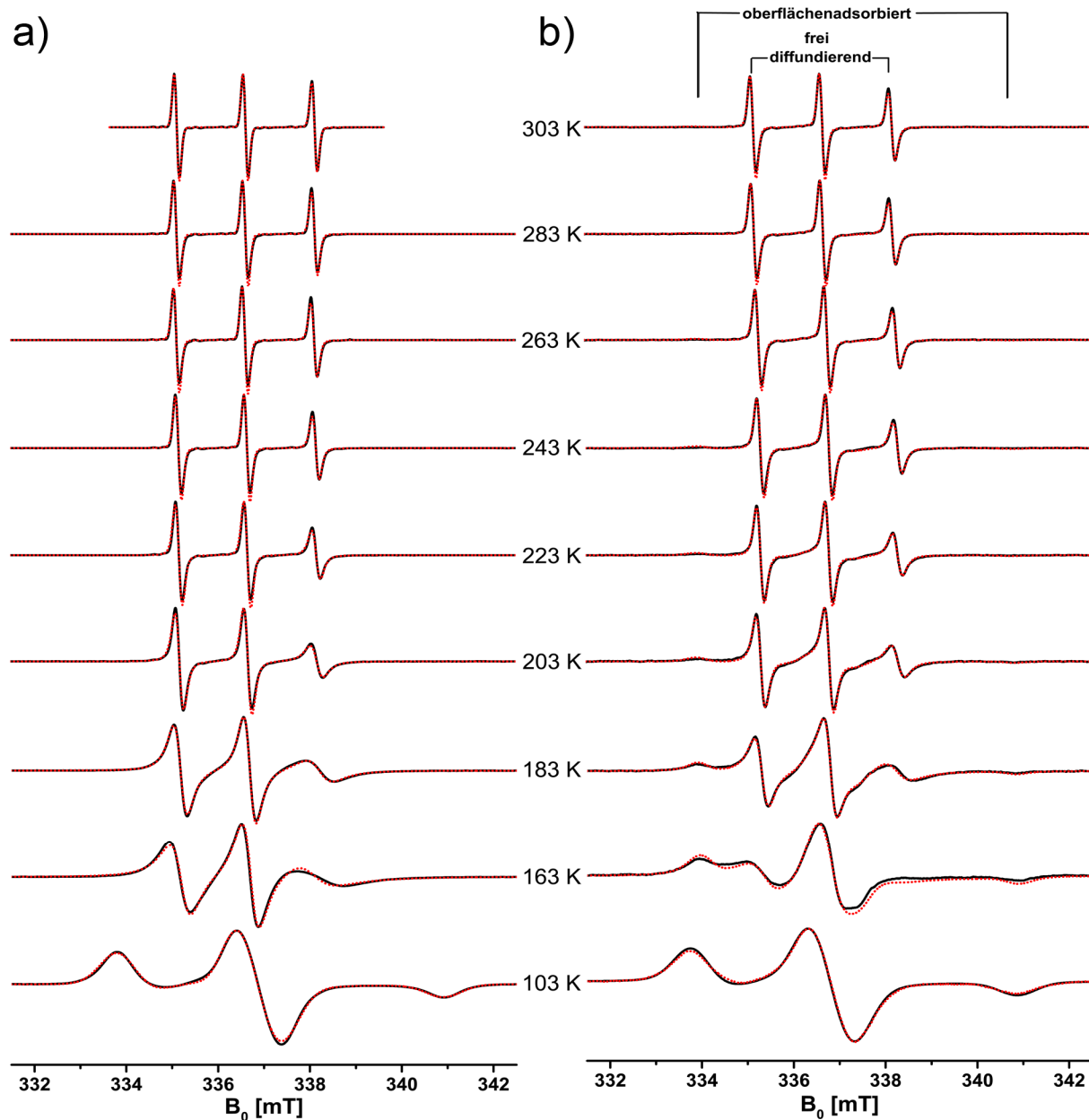


Abbildung 28. Ausgewählte ESR-Spektren (schwarz) und deren Simulationen (rot) von a) 3CP in Ethanol für eine nicht eingeschränkte Lösung und b) innerhalb der Poren von MPS-5.4. Innerhalb der Poren von MPS-5.4 lassen sich im Gegensatz zur nicht eingeschränkten Lösung bei tiefen Temperaturen zwei Komponenten erkennen: eine langsam rotierende Komponente (\equiv oberflächenadsorbiert) ähnlich dem Pulverspektrum bei 103 K und eine schnell rotierende Spezies bestehend aus drei schmalen Linien (\equiv frei im Porenzentrum). Die Spektren wurden mittels Easyspin simuliert, indem zuerst das Spektrum bei 103 K simuliert wurde. Die Parameter wurden für die höheren Temperaturen übernommen und dort nur noch die Rotationskorrelationszeit, die Linienbreite und in MPS-5.4 das Verhältnis der zwei Komponenten angepasst wurde (für die Simulationsparameter siehe Kapitel 7.4.1.1).

Die Spektren zeigen die für Nitroxide typischen drei Linien aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons mit dem ^{14}N Kern ($I = 1$). Die Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung bedingt, dass sich die Linienform der Spektren mit der Rotationskorrelationszeit τ_r ändert, da τ_r von der Viskosität des Lösungsmittels und somit von der Temperatur abhängt. Die Abnahme der Lösungsmittelviskosität

oberhalb des Schmelzpunktes von Ethanol ($T_m = 159 \text{ K}$) führt zu einer Zunahme der Rotationsgeschwindigkeit von 3CP (gleichbedeutend mit einer Abnahme von τ_r) und einer zunehmenden Mittelung der anisotropen Wechselwirkungen. Oberhalb von 203 K kann das qualitativ an der Linienverschmälerung der $m_l = -1$ Hochfeldlinie und deren relativer Signalzunahme gegenüber den beiden gleichintensiven Linien erkannt werden. Im Gegensatz dazu, besitzt die Rotationskorrelationszeit bei 103 K, weit unterhalb des Schmelzpunktes, keinen Einfluss mehr auf die Spektrenform und es wird ein „Pulverspektrum“ beobachtet.

Für Frequenzen um 9.5 GHz, dem sogenannten X-Band, dominiert die Hyperfeinaufspaltung A in z -Richtung, der A_{zz} -Wert die Linienform. Die Hyperfein-Wechselwirkung A_{zz} und die Rotationskorrelationszeit τ_r sind sensitive Parameter für die Mikroumgebung der Spinsonde. Aus der Hyperfeinwechselwirkung können Informationen über die Umgebungspolarität (höhere Polarität = größerer A_{zz} -Wert), aus der Rotationskorrelationszeit Informationen über die Dynamik der Spinsonde und die Dynamik des Lösungsmittels gewonnen werden, im Falle des Referenzsystems also über die Umgebungspolarität und Rotation von 3CP in Ethanol. Bevor jedoch die Dynamik von 3CP im Detail besprochen wird, soll zunächst ein erster Blick auf die Unterschiede zu einer eingeschränkten Lösung erfolgen.

Die ESR-Spektren einer ethanolischen 3CP-Lösung innerhalb des mesoporösen Silikats MPS-5.4 zeigen gegenüber der Referenz deutliche Unterschiede (**Abbildung 28b**). Der offensichtlichste Unterschied ist das Auftreten einer zweiten Komponente bei niedrigen Temperaturen zwischen 163 K und 203 K. Die Spektren bestehen aus einer schnell rotierenden Komponente, die der Referenz sehr ähnlich ist und einer breiten Komponente mit langsamer Rotation ähnlich dem Tieftemperaturspektrum bei 103 K. Die schnelle Komponente kann frei rotierenden 3CP-Molekülen in den Porenkanälen zugeordnet werden, deren Umgebung sich kaum von reinem Ethanol unterscheidet, die langsam rotierende Komponente 3CP-Molekülen in der Nähe der Porenoberfläche bzw. auf der Porenoberfläche adsorbiert sind.¹²⁰ Die Zuordnung wird durch die verschiedenen Hyperfeinaufspaltungen der Komponenten bestätigt. Die Rotation der schnellen Komponente führt zu einer isotropen Mittelung der Hyperfeinaufspaltung mit der charakteristischen Größe A_{iso} :

$$A_{iso} = \frac{1}{3}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) \quad (15)$$

In MPS-5.4 und für alle anderen untersuchten Porengrößen und Oberflächenfunktionalitäten ist A_{iso} der schnellen Komponente fast identisch zum Wert der Referenz (Ethanol). Die schnelle Komponente muss also hauptsächlich von Ethanol umgeben sein.

Die langsame Komponente kann durch die teilweise bewegungsgemittelte Hyperfeinkopplung in z -Richtung A'_{zz} beschrieben werden. Die Interpretation geschieht am einfachsten über die äußere Extremaseparation der Spektren, die $2A'_{zz}$ entspricht. Aufgrund einer veränderten Mikroumgebung der langsam rotierenden Komponente unterscheidet sich $2A'_{zz}$ deutlich von Ethanol. Dies kann

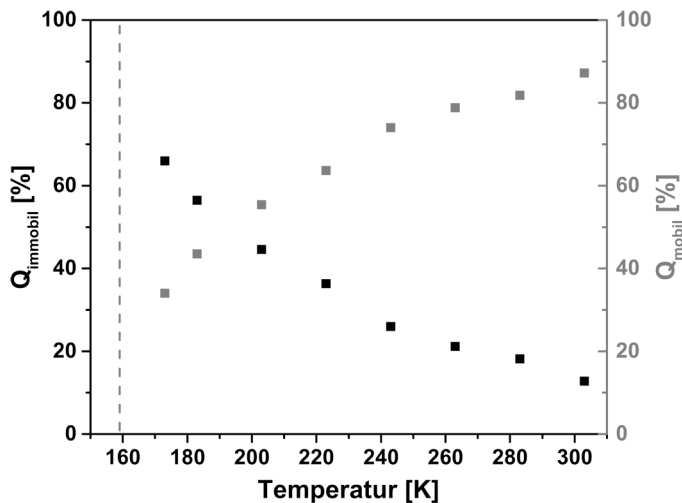


Abbildung 29. Adsorbierter Anteil Q_{immobil} und freier Anteil Q_{mobil} von 3CP in MPS-5.4 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die graue gestrichelte Linie markiert den Schmelzpunkt von reinem Ethanol. (Die Werte wurden durch Simulation mit Easyspin aus den Spektren in Abbildung 28 erhalten; Für Simulationsdetails siehe Kap. 7.4.1.1)

besprochen werden und sind für alle Experimente im Anhang, Kapitel 7.4, detailliert dargestellt.

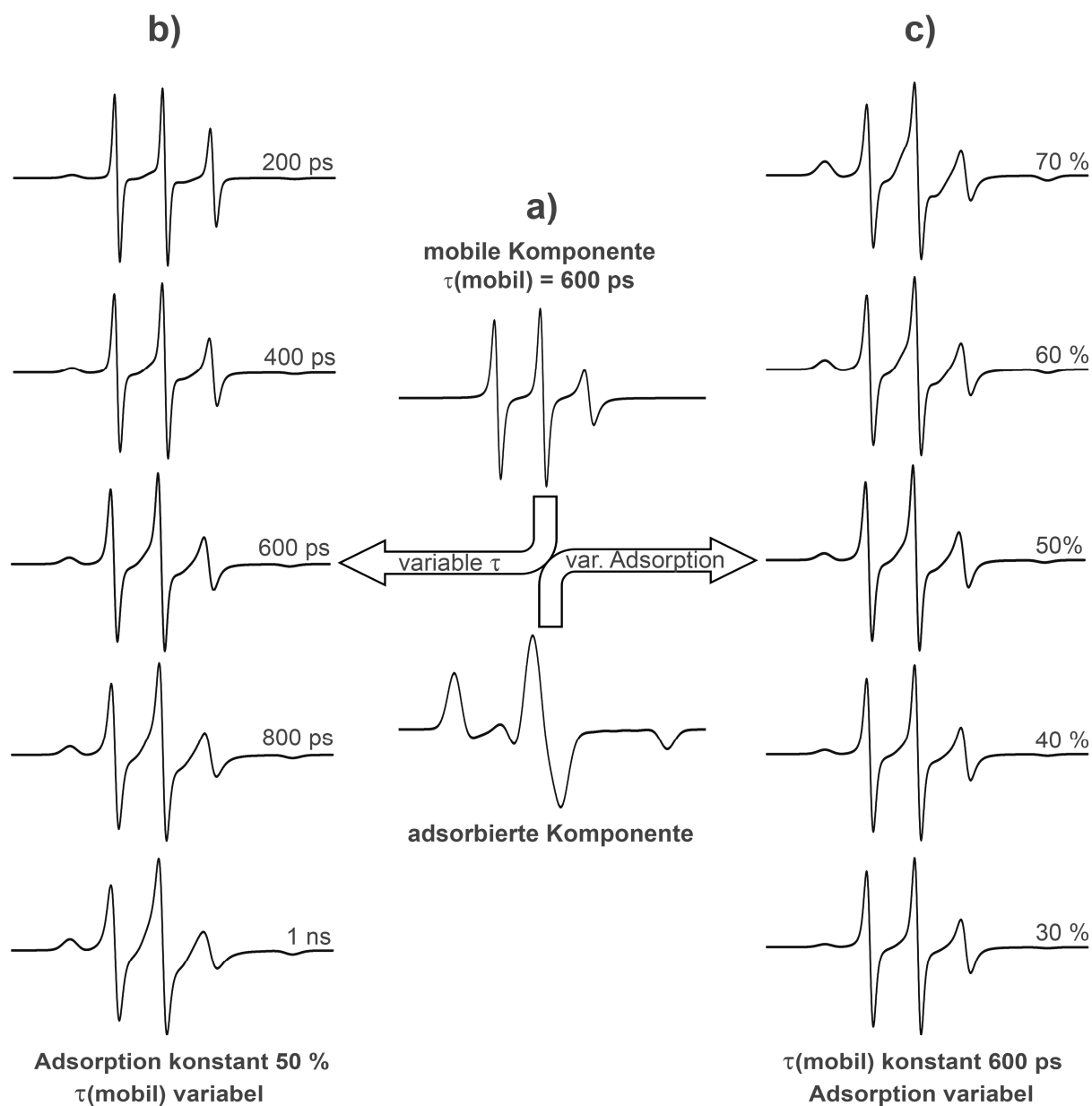
Abbildung 29 zeigt den aus den Simulationen erhaltenen Anteil der langsamen 3CP-Komponente Q_{immobil} in Abhängigkeit von der Temperatur. In der Nähe des Schmelzpunktes von 159 K wird der Anteil der langsamen Komponente annähernd quantitativ. Die kontinuierliche Abnahme der langsamen immobilen Komponente mit steigender Temperatur bestätigt, dass die Komponente auf der Porenoberfläche adsorbiert sein muss. Mit zunehmender Temperatur nimmt die thermische Energie der Spinsonden zu und die Oberflächenwechselwirkung kann leichter überwinden werden. Eine Ableitung von Q_{immobil} aus mit dem visuellen Eindruck der Spektren ist sehr schwierig. Die Linienform der experimentellen Spektren wird maßgeblich von τ_r der mobilen Komponente und dem adsorbierten Anteil Q_{immobil} bestimmt (τ_r der immobilen Komponente ändert sich über den ganzen Temperaturbereich nur wenig). Der Einfluss der beiden Größen auf das Spektrum hingegen ist sehr unterschiedlich (**Schema 7**). $\tau_{r,\text{mobil}}$ beträgt in den mesoporösen Materialien je nach Temperatur zwischen wenigen Nanosekunden und wenigen Pikosekunden (**Abbildung 30**). Dies führt zu einem sehr dominanten, schmalen Drei-Linien-Spektrum, dessen relativer Anteil am Gesamtspektrum mit abnehmendem τ_r zunimmt. Die adsorbierte Komponente hingegen liefert ein breites Spektrum mit geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Erst bei sehr starker Adsorption (größer 70 % für das Beispiel in **Schema 7**) dominiert die adsorbierte Komponente die Linienform des Gesamtspektrums. Diese Diskrepanz nimmt mit kleiner werdender $\tau_{r,\text{mobil}}$ weiter zu.

Der Anteil der schnellen (mobilen) Komponente Q_{mobil} kann aus dem oberflächenadsorbierten Anteil Q_{immobil} berechnet werden:

$$Q_{\text{mobil}} = 1 - Q_{\text{immobil}} \quad (16)$$

dadurch erklärt werden, dass die immobile Komponente nur teilweise von Ethanol und zu einem anderen Teil von der Porenoberfläche mit einer anderen Polarität als Ethanol umgeben ist.

Für eine quantitative Bestimmung der mobilen und immobilen Komponente wurden die Spektren mittels der Matlab Toolbox EasySpin¹⁴³ simuliert (**Abbildung 28**; für Simulationsparameter siehe Anhang Kapitel 7.4). Die Simulationen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die genauen Simulationsparameter sollen hier nicht



Schema 7. Simulierte ESR-Spektren für verschiedene Rotationskorrelationszeiten τ_r und Oberflächenadsorptionsanteile von 3CP. a) Typische Spektren für mobiles 3CP mit $\tau_r = 600 \text{ ps}$ (oben) und immobiles 3CP (unten) wie sie zum Beispiel für MPS-5.4 bei 203K gefunden wurden. Die Pfeile deuten auf eine 1:1 Überlagerung der beiden Komponenten. b) Veränderung der Rotationskorrelationszeit der mobilen Komponente zwischen 1 ns und 200 ps bei konstanter Adsorption von 50%. Eine Verringerung von τ_r führt zu schmalere, intensivere Linien der mobilen Komponente und somit zu einem dominanteren Anteil am Spektrum. c) Variation der Oberflächenadsorption zwischen 30 % und 70 % bei konstanter $\tau_r = 600 \text{ ps}$ der mobilen Komponente. Aufgrund der sehr breiten Linien ist der Einfluss der immobilen Komponente auf das Spektrum gering und wird erst bei großen Unterschieden dominant. Vergleicht man das 200 ps mit dem 30 % Spektrum bzw. das 1 ns mit dem 70 % Spektrum erkennt man das in beiden Fällen recht ähnliche Spektren erhalten werden. Die Simulationen erfolgten mit EasySpin unter Verwendung von $g = [2.0088 \ 2.0061 \ 2.0022]$, $A = [15.5 \ 98.2]$, $\tau_{r,ads} = 20 \ \mu\text{s}$, Linienbreite $L_{ads} = 0.5$, $L_{frei} = 0.17$.

Da Q_{mobil} und Q_{immobil} zueinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, kann eine Gleichgewichtskonstante K für den Prozess definiert werden (vergleiche **Abbildung 29**):

$$(3CP)_{\text{adsorbiert}} \hat{=} (3CP)_{\text{immobil}} \rightleftharpoons (3CP)_{\text{mobil}} \hat{=} (3CP)_{\text{desorbiert}} \quad || \Delta H_{\text{Wirt-Gast}} \quad (17)$$

$$K = \frac{Q_{\text{mobil}}}{Q_{\text{immobil}}} \quad (18)$$

Abbildung 29 zeigt, dass K von der Temperatur abhängt und mit zunehmender Temperatur in Richtung der mobilen Spezies verschoben wird. Dies ist nicht verwunderlich, da K mit der freien Enthalpie ΔG zusammenhängt über:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (19)$$

mit R als universelle Gaskonstante. Ändert sich die Entropie ΔS während eines Adsorptions-Desorptionsprozesses nicht, kann die reduzierte Adsorptionsstärke mit steigender Temperatur auf rein enthalpische Faktoren zurückgeführt werden. Die Wechselwirkungsenthalpie $\Delta H_{\text{Wirt-Gast}}$ zwischen dem mesoporösen Material MPS-5.4 und der Spinsonde 3CP kann dann mithilfe der van't-Hoff-Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\Delta \ln K}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{Wirt-Gast}}}{RT^2} \quad (20)$$

Angewendet auf die Daten aus **Abbildung 29** liefert die Gleichung eine Adsorptionenthalpie von $\Delta H_{\text{Wirt-Gast}}^{\text{MPS-5.4}} = 5.01 \text{ kJ/mol}$ für das vorliegende Material. Der niedrige Wert bestätigt, dass Oberflächenwechselwirkungen eine geringe Rolle für das physikalische Verhalten von 3CP spielen und das System gut geeignet sein sollte für die Untersuchung von Einschränkungseffekten auf den mobilen Anteil der 3CP-Moleküle. Der Vergleich mit literaturbekannten Werten bestätigt die richtige Größenordnung der Adsorptionenthalpie. Chashchikhin et al. untersuchten die Adsorptionsenergie für eine Reihe kleiner Moleküle und Aminosäuren im mesoporösen Silikat MCM-41 und fanden Werte zwischen 6 kJ/mol und 40 kJ/mol.²⁵

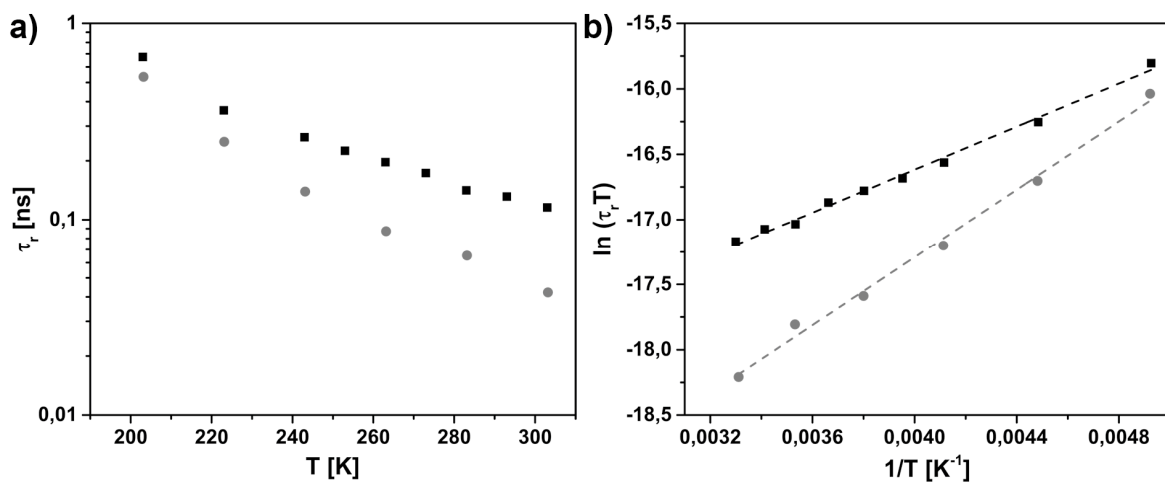


Abbildung 30. a) Vergleich der Rotationskorrelationszeiten bei verschiedenen Temperaturen und b) Arrhenius-Auftragung (nach Gleichung 24) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie einer ethanolischen 3CP-Lösung innerhalb von MPS-5.4 (schwarze Vierecke) und einer nicht eingeschränkten Lösung (graue Kreise). (Die Werte wurden aus **Abbildung 28** durch Spektrensimulation mit EasySpin erhalten.)

Aus der Simulation der Spektren können quantitative Werte für die Rotationskorrelationszeit der mobilen Komponente für die eingeschränkte und nicht eingeschränkte Lösung von 3CP erhalten werden (**Abbildung 30a**). In freier Lösung rotiert 3CP über den untersuchten Bereich hinweg stets schneller, entsprechend einer kleineren Korrelationszeit, als in den Poren von MPS-5.4. Sind Lösungsmittel-Spinsonde-Wechselwirkungen vernachlässigbar, wird die Rotationsdynamik von 3CP durch die Umgebung bestimmt und spiegelt sie dessen Viskosität, in dem Fall die von Ethanol, wieder. Durch die Einschränkung in mesoporöse Materialien nimmt die Viskosität η des Lösungsmittels zu. τ_r und η sind über die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung miteinander verknüpft:¹²⁴

$$\tau_r = \frac{4\pi r^3 \eta(T)}{3kT} \quad (21)$$

Mit dem Rotationsradius r und der Boltzmann-Konstante k . Im einfachsten Fall kann die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit der Arrhenius-Andrade-Beziehung beschrieben werden:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (22)$$

mit E_A der Aktivierungsenergie (auch Platzwechselenergie) und der Materialkonstante η_0 . Damit folgt für die Rotationskorrelationszeit:

$$\tau_r = \frac{4\pi r^3 \eta_0}{3kT} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (23)$$

Im Falle hoher Verdünnung und vernachlässigbarer Lösungsmittel-Wechselwirkungen wird τ_r der Spinsonde von der Dynamik des Lösungsmittels bestimmt. Daraus folgt, dass die Rotationskorrelationszeit von 3CP als Sonde für die Lösungsmitteldynamik in porösen Materialien dienen kann. Zur Einfacheren Auswertung wurde die logarithmierte Form der Gleichung herangezogen

$$\ln(\tau_r \cdot T) = \ln\left(\frac{4\pi r^3 \eta_0}{3kT}\right) - \frac{E_{A,rot}}{RT} \quad (24)$$

und $\ln(\tau_r \cdot T)$ gegen $1/T$ aufgetragen (**Abbildung 30b**). In beiden Fällen wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. Die Berechnung der Aktivierungsenergie liefert 13.81 kJ/mol für die nicht eingeschränkte Lösung und 6.48 kJ/mol für 3CP in MPS-5.4. Die Poren des mesoporösen Silikats hindern die Rotation der Spinsonde bzw. des Lösungsmittels und verringern den temperaturabhängigen Einfluss auf die Rotationsdynamik, erkennbar an der kleineren Aktivierungsenergie.

Die Variation des Porendurchmessers liefert weitere Einblicke in die Einschränkungseffekte durch mesoporöse Materialien. Die Rotationsdynamik von 3CP hängt bei gegebener Temperatur vom Porendurchmesser ab (**Abbildung 31a**).

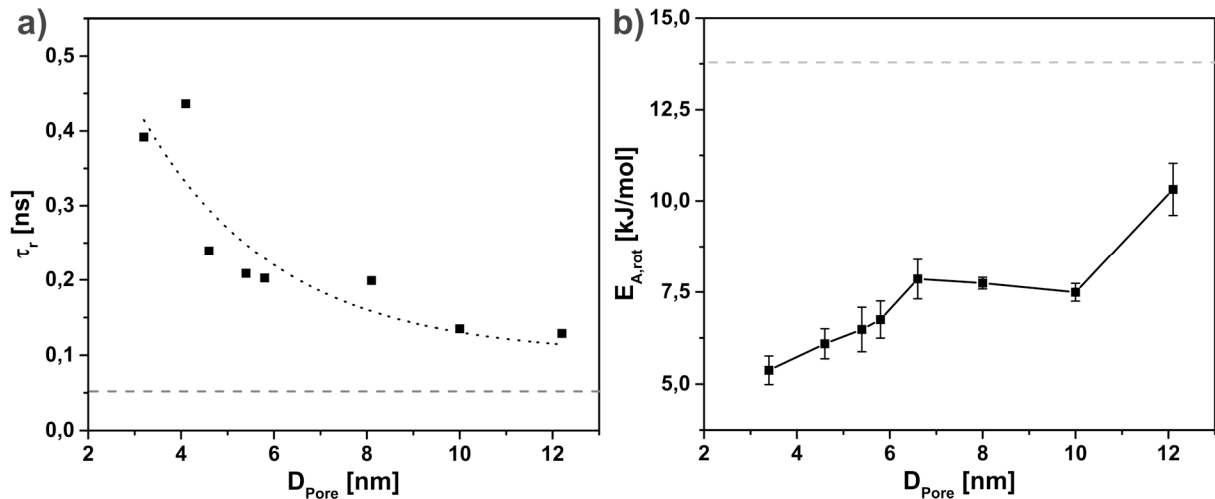


Abbildung 31. a) Rotationskorrelationszeit bei 273 K und b) Aktivierungsenergie der mobilen Komponente einer in den mesoporösen Silikaten MPS-3.2 bis MPS-12.2 eingeschränkten ethanolischen 3CP-Lösung. Die grau gestrichelte Linie markiert die Rotationskorrelationszeit (in a)) bzw. die Aktivierungsenergie (in b)) einer nicht eingeschränkten Lösung. Die schwarz gepunktete Kurve in a) ist zur Orientierung eingezeichnet. (Die Werte wurden durch Spektrensimulation mit EasySpin unter Verwendung von Gleichung 24 erhalten; für repräsentative Spektren und Simulationen siehe Kapitel 7.4.1.2)

Mit kleiner werdenden Porendurchmesser nimmt τ_r zu. Beträgt der Unterschied bei 273 K für 12.2 nm (MPS-12.2) große Poren $\tau_r^{12.2 \text{ nm}} = 2,5 \cdot \tau_r^{\text{frei}}$ nimmt dieser Unterschied auf $\tau_r^{3.2 \text{ nm}} = 7,5 \cdot \tau_r^{\text{frei}}$ in MPS-3.2 zu. Das entspricht der Rotationsdynamik einer nicht eingeschränkten Lösung von 3CP bei $T \approx 211 \text{ K}$, also rund 82 K weniger (vergleiche **Abbildung 30**). Ändern sich die Spinsonden-Lösungsmittel-Wechselwirkungen über den untersuchten Porengrößenbereich nicht, gibt die Rotationskorrelationszeit von 3CP die Dynamik des Lösungsmittels in den Nanoporen wieder. Die zunehmenden Einschränkungseffekte mit kleiner werdendem Porendurchmesser führen zu einer Viskositätszunahme des Lösungsmittels und einer Abnahme der Molekülbeweglichkeit.

Die Berechnung der Porengrößenabhängigen Aktivierungsenergie von τ_r liefert weitere Einblicke in die Einschränkungseffekte auf die Spinsonde und das Lösungsmittel in den Poren der Materialien (**Abbildung 31b**). Mit abnehmendem Porendurchmesser nimmt die Aktivierungsenergie ab und die Stärke der Einschränkungseffekte zu. Eine geringe Aktivierungsenergie ist gleichbedeutend mit einer geringen Temperaturabhängigkeit von τ_r . D.h. trotz einer Temperaturerhöhung ändert sich die Lösungsmitteldynamik und somit die Lösungsmittelviskosität in den Poren kaum. Je kleiner die Poren sind, desto stärker gibt die einschränkende Umgebung die Lösungsmitteldynamik vor. Dies könnte für die Steuerung von Prozessgeschwindigkeiten genutzt werden, wenn der Porendurchmesser der Materialien speziell auf die Anwendung abgestimmt wird.

4.1.3. Oberflächenwechselwirkungen von 3CP mit mesoporösen Organosilikaten

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Porenoberfläche mesoporöser Wirtsmaterialien auf das Verhalten von Gastmolekülen untersucht. Besonderes Gewicht wird auf das komplexe Wechselspiel zwischen Spinsonde, Polarität des Lösungsmittels und der Oberflächenfunktionalität gelegt werden. Zur Trennung der Oberflächeneffekte von den Einschränkungseffekten besitzen die Materialien unterschiedliche funktionelle Oberflächengruppen bei gleichem Porendurchmesser (siehe Kapitel 4.1.1.2). Als mesoporöse Materialien kommen ein mesoporöses Silikat (MPS-TMS), dessen Oberfläche mit Trimethylsilyl-Gruppen (TMS) komplett hydrophobisiert wurde, UKON1 und UKON1B mit verbrückenden Brombenzol-Einheiten und die polaren Materialien UKON2A mit Benzoesäuregruppen und UKON2D mit Anilingruppen als funktionellen verbrückenden Einheiten zum Einsatz. UKON1B unterscheidet sich von UKON1 durch die zusätzliche Postfunktionalisierung der Silanolgruppen an der Porenoberfläche mit Trimethoxy-brombenzol. Zur Charakterisierung der Oberflächenwechselwirkung wurde die ESR-Sonde 3CP verwendet, deren Carboxy-Gruppe die Oberflächenwechselwirkung mit den

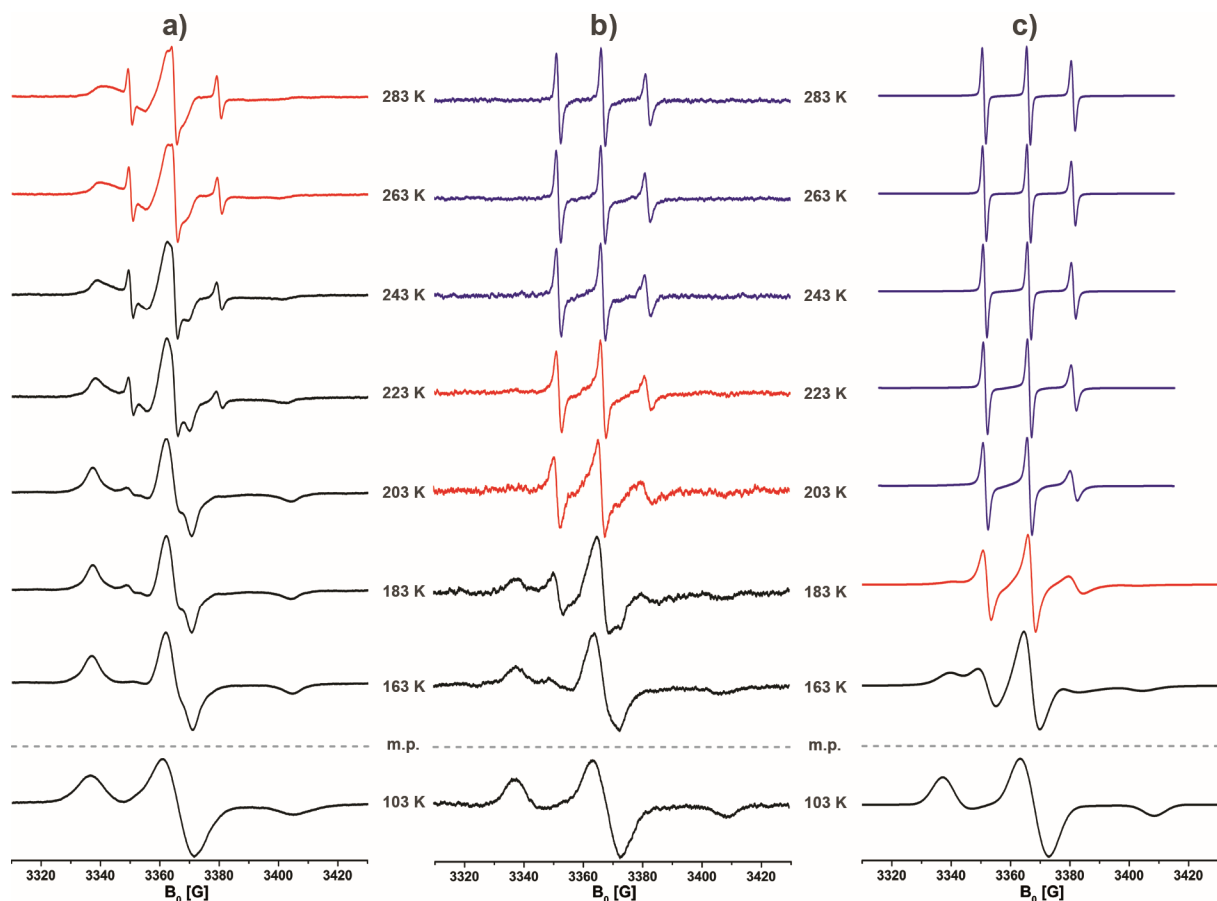


Abbildung 32. cw-ESR-Spektren für verschiedene Temperaturen einer 0.5 mmol/l Lösung aus 3CP in Ethanol 3CP innerhalb der Poren der mesoporösen Materialien a) MPS-TMS, b) UKON1 und c) UKON2A. Werden die Spektren durch auf der Oberfläche adsorbiertes 3CP dominiert wurden sie schwarz gezeichnet, wenn die mobile Komponente dominiert blau. Tragen beide Komponenten gleichermaßen zum Spektrum bei wurde rot gewählt. (Die Spektren wurden im Rahmen meiner Masterarbeit aufgenommen.¹³⁶)

verschiedenen funktionellen Gruppen bestimmt und darauf aufbauend die Wechselwirkungsstärke steuert. Im Rahmen meiner Masterarbeit wurden bereits die ESR-Spektren von 3CP in MPS-TMS, UKON1 und UKON2A in den Lösungsmitteln Ethanol, Dichlormethan und Toluol aufgezeichnet. Alle darauf aufbauenden und hier wiedergegebenen Ergebnisse und deren Interpretation basieren auf Spektrensimulationen die innerhalb dieser Doktorarbeit erarbeitet wurden.

Abbildung 32 zeigt die ESR-Spektren ethanolischer 3CP-Lösungen in MPS-TMS, UKON1 und UKON2A. Bei 103 K werden für alle drei Materialien typische Pulverspektren beobachtet. Oberhalb des Schmelzpunktes werden für alle Materialien analog zum vorigen Kapitel zwei Komponenten mit unterschiedlicher Rotationskorrelationszeit beobachtet, die 3CP in verschiedenen physikalischen Zuständen zugeordnet werden können (vergleiche **Schema 7**). Die breite Komponente mit langsamer τ_r kann oberflächenadsorbiertem 3CP und die schmale Drei-Linien-Komponente mit schneller τ_r kann frei rotierendem 3CP innerhalb des in den Poren eingeschränkten Lösungsmittels zugeordnet werden.

Die unterschiedlichen Anteile der langsamen und schnellen Komponente führen zu verschiedenen Linienformen in den Spektren und belegen unterschiedliche Oberflächenwechselwirkungen. In MPS-TMS kann über den ganzen Temperaturbereich ein hoher Anteil oberflächenadsorbierter Moleküle beobachtet werden. Die mobile Komponente kann erst ab 223 K beobachtet werden und hat bis 283 K nur geringen Anteil am Spektrum. Im Gegensatz dazu sind in UKON1 bereits ab 183 K mobile 3CP Moleküle zu beobachten, die frei in den Poren rotieren. Ihr Anteil am Spektrum nimmt bis 283 K kontinuierlich zu und dominiert oberhalb von 243 K die Linienform der Spektren. In UKON2A ist der Anteil mobilem 3CPs nochmals größer. Hier kann die mobile Spezies bereits ab 163 K beobachtet werden und dominiert die Linienform der Spektren bereits ab 203 K.

Die unterschiedlich starke Oberflächenadsorption kann auf das Wechselspiel von Oberflächenpolarität und Lösungsmittelpolarität zurückgeführt werden. Die Porenoberfläche von MPS-TMS ist hydrophob bzw. besitzt die niedrigste, UKON1 aufgrund freier Silanolgruppen an der Porenoberfläche eine mittlere und UKON2A durch die Benzoesäuregruppen die höchste Oberflächenpolarität. Dies führt zu einer Abnahme der Polaritätsdifferenz zwischen Ethanol und der Materialoberfläche in der Reihe MPS-TMS über UKON1 zu UKON2A und im gleichen Zug einer Zunahme der Mobilität von 3CP. Für eine quantitative Auswertung wurden die Spektren simuliert und der relative Anteil mobile 3CP Moleküle bestimmt. Für die simulierten Spektren und die Simulationsparameter siehe Anhang Kapitel 7.4.1. **Abbildung 33a** zeigt repräsentativ die Spektren von 3CP und deren Simulationen in ethanolischer Lösung in den Materialien MPS-TMS, UKON1 und UKON2A für 273 K. Die Simulationen zeigen, dass bei 273 K in MPS-TMS 8 % der 3CP Moleküle, in UKON1 67% der 3CP Moleküle und in UKON2A das gesamte 3CP zur mobilen Komponente gehören und die Oberflächenadsorption überwinden konnten.

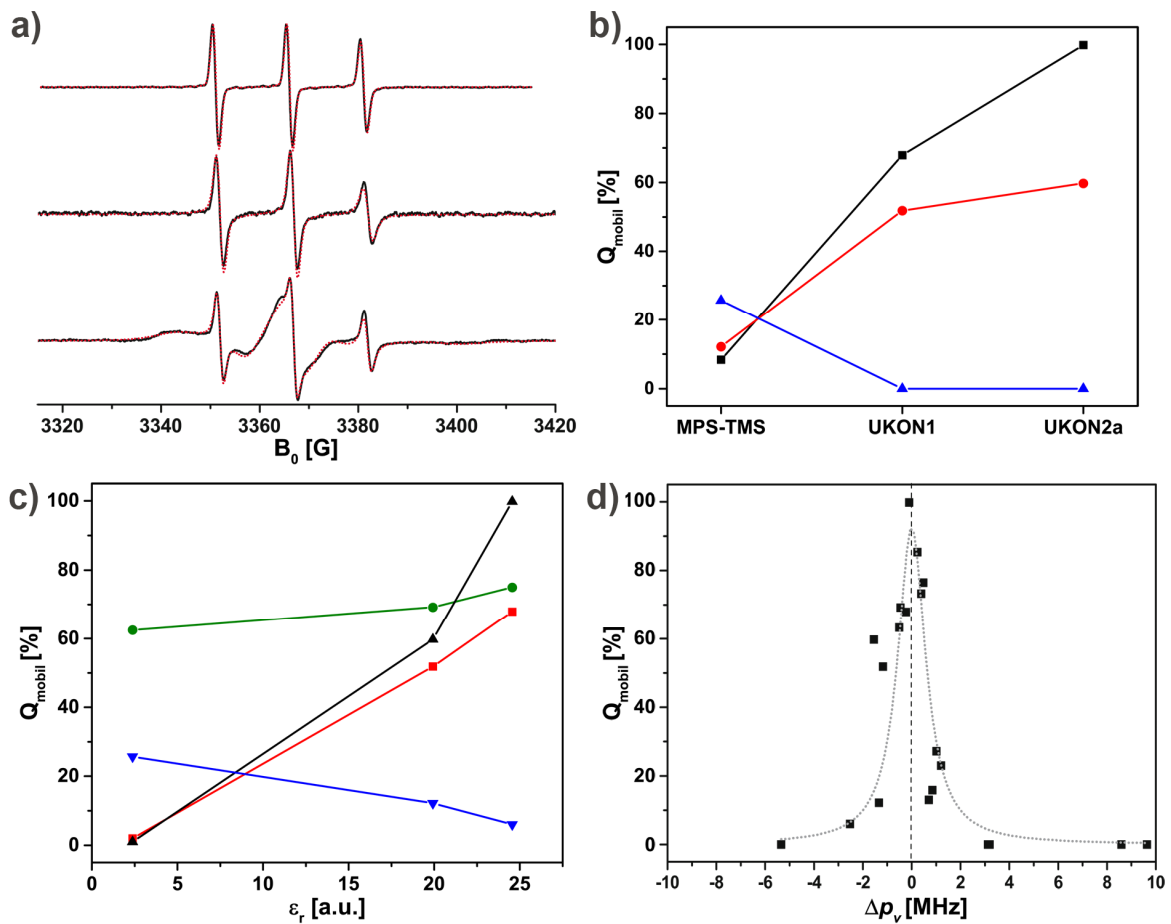


Abbildung 33. a) ESR-Spektren von 3CP in MPS-TMS (unten), UKON1 (Mitte) und UKON2A (oben) und deren Simulation (rot gepunktet). b) Anteil der mobilen Komponente von 3CP in Ethanol (schwarz), Isopropanol (rot) und Toluol (blau) in den Poren verschiedener Organosilikate c) Anteil der mobilen Komponente von 3CP in UKON2A (schwarz), UKON1 (rot), UKON1B (grün) und MPS-TMS (blau) in Abhängigkeit von der relativen Permittivität ϵ_r der verwendeten Lösungsmittel Toluol ($\epsilon_r = 2.38$), Isopropanol ($\epsilon_r = 19.92$) und Ethanol ($\epsilon_r = 24.55$). d) Relativer Anteil der mobilen Komponente von 3CP in Abhängigkeit von der mittleren Polaritätsänderung der Umgebung durch die Einschränkung in mesoporöse Organosilikate und Silikate mit unterschiedlichem Porendurchmesser. Aus den Spektren simulierte Datenpunkte sind schwarz, die extrapolierte Kurve grau gepunktet. Alle Graphen zeigen jeweils die Auswertung bei 273 K. (Für die dazugehörigen Spektren und Spektrensimulationen mit EasySpin siehe Kapitel 7.4.1 und 7.4.2)

Die Verwendung von Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Permittivität ϵ_r ermöglicht, das Verhalten von 3CP in den Poren gezielt zu manipulieren (**Abbildung 33b**). Wird statt Ethanol ($\epsilon_r = 24.55$) weniger polares Isopropanol ($\epsilon_r = 19.92$) verwendet, nimmt der Anteil der mobilen Komponente von 3CP in UKON1 und UKON2A ab. Die Verwendung von Toluol ($\epsilon_r = 2.38$) führt in den beiden Materialien sogar zu quantitativer Oberflächenadsorption und dem vollständigen Verschwinden der mobilen Komponente. Im Gegensatz dazu nimmt die Oberflächen-Wechselwirkungsstärke in MPS-TMS in der Reihenfolge Ethanol \rightarrow Isopropanol \rightarrow Toluol ab, und der Anteil der mobilen 3CP Komponente zu. Die Erklärung kann anhand der Amphiphilie von 3CP erbracht werden. Abhängig von der Lösungsmittel- und Oberflächenpolarität richtet sich das 3CP in der Grenzflächenregion zur Porenoberfläche mit seiner polaren oder unpolaren Seite zur Oberfläche aus.

Wird die Mobilität von 3CP in Bezug auf die relative Permittivität ϵ_r des Lösungsmittels betrachtet können weitere interessante Erkenntnisse gewonnen werden (**Abbildung 33c**). Q_{mobil} der verschiedenen Materialien hängt linear von ϵ_r des Lösungsmittels ab. Da ϵ_r für alle gängigen Lösungsmittel tabelliert ist, reicht es aus Q_{mobil} in zwei Lösungsmitteln zu bestimmen, um die Wechselwirkungsstärke von 3CP mit der Porenoberfläche für andere Lösungsmittel vorhersagen zu können. Die funktionellen Gruppen der Materialien führen zu spezifischen Unterschieden in den verschiedenen Materialien, die am Verhältnis von mobilem zu immobilem 3CP und der Steigung der Graphen erkannt werden kann. Die stärkste Mobilitätsabhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität zeigt 3CP in UKON2A, für das die Oberflächenadsorption zwischen quantitativ (in Toluol) und vernachlässigbar (in Ethanol) gesteuert werden kann. In UKON1 ist diese Abhängigkeit geringer und in MPS-TMS wird Zusammenhang sogar umgedreht. Die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln (wie Toluol) in Kombination mit der unpolaren Oberfläche von MPS-TMS (Methylgruppen) reduziert die Stärke der Oberflächenwechselwirkung und erhöht den Anteil der mobilen Komponente von 3CP an den Spektren. In UKON1B ist der Anteil der mobilen Komponente stets sehr hoch und nur wenig von der Permittivität des Lösungsmittels abhängig. UKON1B besitzt die gleichen funktionellen Gruppen wie UKON1, aufgrund der Postfunktionalisierung jedoch keine Silanolgruppen mehr an der Porenoberfläche. Das führt in unpolaren Lösungsmitteln zu drastisch verringerten Oberflächenwechselwirkungen. Offensichtlich wird die Oberflächenadsorption von 3CP in UKON-Materialien zu großen Teilen von Wechselwirkungen der Carboxy-Gruppe in 3CP mit den Silanolgruppen bestimmt.

Im Gegensatz zu den Lösungsmitteln, kann die Polarität der Spinsonde und der Materialoberfläche nicht quantitativ erfasst werden kann. Es ist allerdings bekannt, dass der A_{zz} -Wert der Nitroxide von der relativen Polarität ihrer Mikroumgebung abhängt¹⁷¹ und dass die Tieftemperaturspektren bei 103 K nur eine statt zwei Komponenten zeigen. Die Messung des A_{zz} -Werts einer schockgefrorenen Probe sollte daher eine mittlere Polaritätsänderung im Vergleich zu einer nicht eingeschränkten Lösung wiedergeben. Auf diese Weise kann eine virtuelle (mittlere) Polaritätsdifferenz Δp_v definiert werden:

$$\Delta p_v = A_{zz}^{\text{conf}}(103 \text{ K}) - A_{zz}^{\text{non-conf}}(103 \text{ K}) \quad (25)$$

In dieser Darstellung beschreiben positive Δp_v -Werte Situationen, in denen die Oberfläche polarer als das Lösungsmittel ist und umgekehrt. Zudem ist der Betrag von Δp_v umso geringer, je geringer die Wechselwirkung mit der Oberfläche ist.

Abbildung 33d zeigt eine repräsentative Auftragung von Q_{mobil} gegen Δp_v für alle verwendeten Materialien und Lösungsmittel bei 273 K. Der Anteil von Q_{mobil} korreliert stark mit der mittleren Polaritätsänderung in den Poren und die Mobilität von 3CP kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Ist Δp_v sehr klein, d.h. die Oberflächenpolarität ist annähernd identisch zur Polarität des Lösungsmittels

und der Spinsonde, ist der Einfluss auf die Dynamik der Spinsonde gering und der größte Teil im mobilen Zustand unabhängig von der Oberflächenfunktionalität. Im mobilen Zustand ist die Spinsonde hauptsächlich von Lösungsmittel umgeben und Δp_v tendiert gegen Null. **Abbildung 33c** zeigt das dies hauptsächlich der Fall für polare Oberflächen in Kombination mit polaren Lösungsmitteln ist, aber aufgrund der amphiphilen Natur von 3CP auch umgekehrt für unpolare Oberflächen mit unpolaren Lösungsmitteln erreicht werden kann. Im zweiten Bereich, näherungsweise zwischen $0,3 \leq |\Delta p_v| \leq 2$, hängt Q_{mobil} stark von der Polaritätsänderung ab. Das Lösungsmittel konkurriert sehr effektiv mit der Oberfläche in Bezug auf die intermolekularen Wechselwirkungen. Im letzte Bereich, für $|\Delta p_v| \geq 2$, ist die Spinsonde fast vollständig auf der Oberfläche adsorbiert und zeigt nur eine geringe Mobilitätszunahme mit ansteigender Temperatur.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Gleichgewicht zwischen mobilem und adsorbierten 3CP sensitiv auf Polaritätsänderungen der Umgebung reagiert und davon stark beeinflusst wird. Der entscheidende Grund hierfür ist die starke Tendenz der Carboxy-Gruppe von 3CP Wasserstoffbrücken zu bilden.

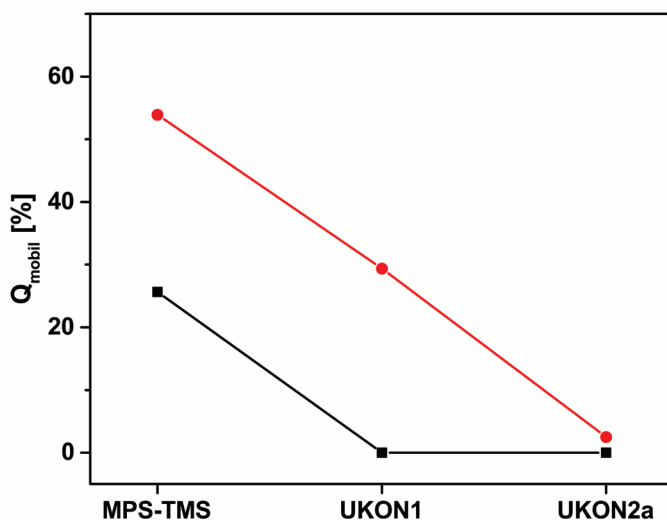


Abbildung 34. Anteil der mobilen Komponente von 3CP (schwarz) und TEMPOL (rot) in Toluol in den Poren verschiedener Organosilikate. (Für dazugehörige Spektren und Spektrensimulationen mit EasySpin siehe Kapitel 7.4.2.7)

Zur Unterstützung dieser These wurden ESR-Experimente mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl, kurz 4-Hydroxy-TEMPO oder TEMPOL, in Toluol durchgeführt. Die Hydroxy-Gruppe von TEMPOL ist weniger polar als die Carboxy-Gruppe von 3CP und sollte eine geringere Tendenz zu Ausbildung von Wasserstoffbrücken besitzen. Dies führt zu schwächeren Oberflächenwechselwirkungen zwischen TEMPOL und den Materialien verglichen mit 3CP (**Abbildung 34**). Der immobile Anteil von TEMPOL in MPS-TMS und UKON1 ist im

Vergleich zu 3CP um ca. 30 % reduziert. Einzig in UKON2A bleibt die Polaritätsdifferenz zwischen Lösungsmittel und Oberfläche sehr groß und die Mobilität der Spinsonde gering.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist wie sich spezifische Oberflächenwechselwirkungen von unspezifischen Wechselwirkungen unterscheiden, die auf reine Polaritätsdifferenzen zurückgeführt werden können. Um das zu untersuchen wurde die Mobilität von 3CP in UKON2D untersucht und mit

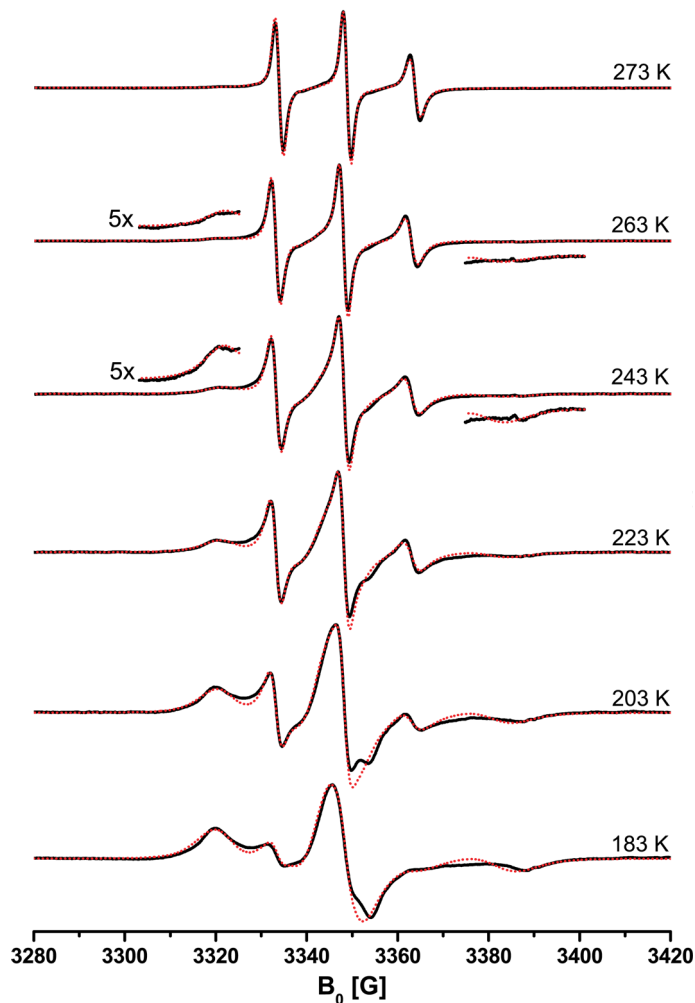


Abbildung 35. X-Band ESR-Spektren von 3CP in Ethanol eingeschränkt in UKON2D (schwarz) und deren Simulation (rot gepunktet). Die Simulationen wurden mit EasySpin durchgeführt und die Simulationsparameter sind in Kapitel 7.4.2.3 wiedergegeben.

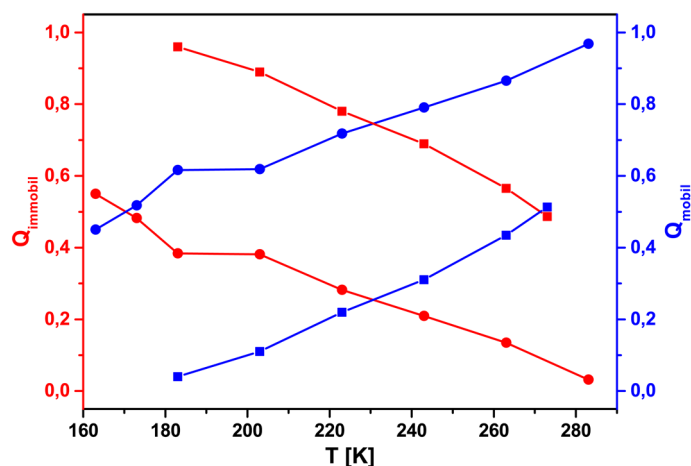


Abbildung 36. Temperaturabhängigkeit der mobilen Komponente Q_{mobil} bzw. der adsorbierten Komponente Q_{immobil} für die Materialien UKON2A (Kreise) und UKON2D (Vierecke). (Die Werte basieren auf Spektrensimulationen mit EasySpin (siehe Anhang Kapitel 7.4.2.1-3))

der Mobilität in UKON2A verglichen. UKON2A und UKON2D besitzen beide sehr polare Oberflächen mit der Neigung zur Wasserstoffbrückenbildung. Der Unterschied besteht darin, dass UKON2A Benzoesäure-, UKON2D Anilin-Gruppen als verbrückendes Element besitzt. Das sollte in UKON2D zu Säure-Base Wechselwirkungen und zu einer stärkeren Oberflächenwechselwirkung als in UKON2A führen.

Abbildung 35 zeigt die ESR-Spektren von 3CP in UKON2D. Der Anteil der immobilen Komponente an den Spektren hat zugenommen und belegt die starke Oberflächenwechselwirkung. Bis 263 K besitzt die immobile Komponente signifikanten Anteil an der Linienform und der mobile Anteil von 3CP ist entsprechend gering. Aus der Simulation des 273 K-Spektrums wird der relative Anteil der Oberflächenadsorption zu $Q_{\text{immobil}} = 48,3\%$ bestimmt. In UKON2A konnte bei der Temperatur keine Oberflächenadsorption nachgewiesen werden (**Abbildung 33**).

Die Unterschiede von spezifischen und nicht-spezifischen Wechselwirkungen können an der Änderung der relativen Anteile von mobiler und mobiler Komponente mit der Temperatur verfolgt werden. Q_{immobil} und Q_{mobil} wurden als Funktion der Temperatur für UKON2A und UKON2D bestimmt und geplottet (**Abbildung 36**). In UKON2D ist das 3CP

über den ganzen Temperaturbereich stärker immobilisiert ist als in UKON2A und die Veränderung des Gleichgewichts hin zur mobilen Spezies verläuft über einen viel größeren Temperaturbereich. Aus dem Verhältnis der zwei Komponenten kann, nach der gleichen Methode wie in Kapitel 4.1.2, die Gleichgewichtskonstante und anschließend aus der van't Hoff-Beziehung die Adsorptionenthalpie bestimmt werden (Gleichung 20). Für 3CP in UKON2A wurde $\Delta H_{Wirt-Gast}^{UKON2A} = 6.8 \text{ kJ/mol}$ erhalten, während die Wirt-Gast-Wechselwirkung in UKON2D mit $\Delta H_{Wirt-Gast}^{UKON2D} = 83 \text{ kJ/mol}$ deutlich stärker ist. Dies ist in Übereinstimmung mit kalorimetrischen Adsorptionsuntersuchungen von Brenztraubensäure in Aminopropyl-funktionalisierten Silikaten für die Adsorptionenthalpien zwischen 32 kJ/mol und 63 kJ/mol berichtet wurden.¹⁷²

Die funktionellen Oberflächengruppen in den mesoporösen Materialien wirken sich nicht nur auf die Adsorptionstärke aus, sondern auch auf die Rotationskorrelationszeit der 3CP Moleküle in den Poren aus. Die Veränderung der Rotationskorrelationszeit τ_r der adsorbierten und freien Komponente mit

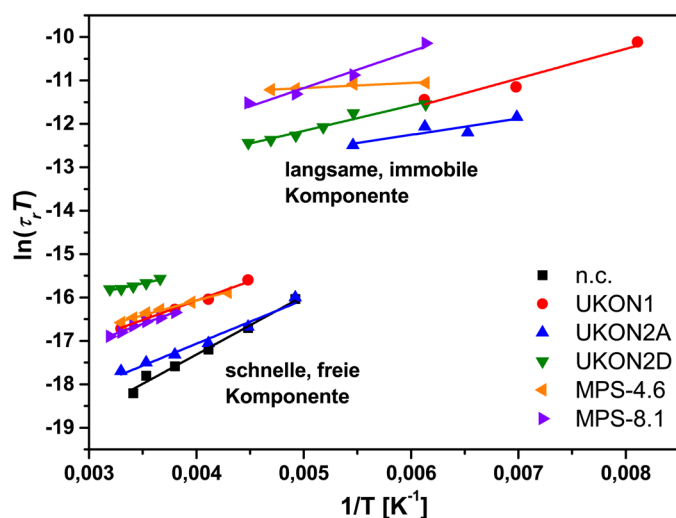


Abbildung 37. Arrhenius-Auftragungen von 3CP in Ethanol eingeschränkt in verschiedene mesoporöse Materialien. (Die Werte basieren auf Spektrensimulationen mit EasySpin (siehe Anhang Kapitel 7.4.1 & 7.4.2))

der Temperatur kann für die Berechnung von Aktivierungsenergien (Gleichung 24) benutzt werden.

Abbildung 37 zeigt die Arrhenius-Auftragungen von 3CP in Ethanol für die verwendeten Organosilikate und zwei mesoporöse Silikate. Offensichtlich gibt es signifikante Unterschiede für die adsorbierte und mobile Komponente. Die Temperaturabhängigkeit der immobilen, adsorbierten Komponente ist sehr gering. Daraus berechnete Aktivierungsenergien reichen von $0.98 \pm 0.22 \text{ kJ/mol}$ in MPS-46 über $3.15 \pm 1.09 \text{ kJ/mol}$ in UKON2A bis zu

$4.85 \pm 0.49 \text{ kJ/mol}$ in MPS-TMS und zeugt vom Einfluss der Oberflächenfunktionalität auf die Restbeweglichkeit der adsorbierten Moleküle. Ähnliche Ergebnisse können auch für die mobile Komponente beobachtet werden. **Abbildung 37** zeigt, dass es große Unterschiede für τ_r zwischen den unterschiedlich funktionalisierten Materialien gibt. Interessant ist der Vergleich von UKON1, UKON2A und UKON2D mit dem Silikat MPS-4.6, da alle in etwa den gleichen Porendurchmesser haben. Die Rotationskorrelationszeit von 3CP und deren Aktivierungsenergie in UKON1 ist fast identisch zu derjenigen in MPS-4.6 – in beiden Materialien beruhen die Oberflächenwechselwirkungen hauptsächlich auf Wechselwirkungen der Spinsonde mit Silanolgruppen an der Porenoberfläche. In UKON2A ist die Rotationsgeschwindigkeit von 3CP nur ein

wenig geringer als in einer nicht eingeschränkten Lösung und die Aktivierungsenergie ist mit $E_{A,rot} = 8.42 \pm 0.66 \text{ kJmol}^{-1}$ nur wenig reduziert ($E_{A,rot}(\text{Ethanol}) = 11.81 \text{ kJmol}^{-1}$). Da auch die Oberflächenadsorption von 3CP sehr gering ist, kann man das Material als (annähernd) ideales einschränkendes Medium betrachten. Die 3CP Moleküle werden räumlich voneinander getrennt, unterliegen aber kaum Einschränkungs- oder Oberflächeneffekten. Hingegen ist in UKON2D die Rotationsdynamik und die Aktivierungsenergie $E_{A,rot} = 5.41 \pm 0.29 \text{ kJmol}^{-1}$ stark verringert.

Die funktionellen Oberflächengruppen bestimmen also nicht nur die Stärke der Oberflächenwechselwirkungen, sondern haben auch einen Einfluss auf die Rotationsdynamik von 3CP im Porenvolumen. Der Einfluss der funktionellen Oberflächengruppen auf die Rotationsdynamik wurde daher zur Bestimmung einer gemittelten Position des Gastes in Bezug auf die Oberfläche verwendet.

In den mesoporösen Silikaten aus Kapitel 4.1.2 wurden nur geringe Oberflächenwechselwirkungen und mittlere Polaritätsänderung Δp_v beobachtet. Außerdem hing die Aktivierungsenergie der Rotation, im untersuchten Porengrößenbereich zwischen 3 nm und 12 nm, linear vom Porendurchmesser ab (**Abbildung 31**). Daher soll angenommen werden, dass sich die freie Komponente homogen in den Poren verteilt. Die lineare Porengrößenabhängigkeit von E_A in den mesoporösen Silikaten soll daher als Kalibrationsgerade für einen charakteristischen gemittelten Abstand $D_{E_{a,rot}}$ verwendet werden

$$D_{E_{a,rot}} = \frac{E_{a,rot} - 3.62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0.55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}}} \quad (26)$$

$E_{a,rot}$ ist die Aktivierungsenergie der mobilen bzw. immobilen Komponente der Spinsonde. Die Werte 3.62 kJ/mol und 0.55 kJ/(mol·nm) wurden aus einem linearen Fit der experimentellen Werte in **Abbildung 31** berechnet. Als charakteristische Größe wird der CEL-Wert („confinement exploration length“) definiert:

$$CEL = Q_{\text{mobil}}(T) D_{E_{a,rot,\text{mobil}}} + Q_{\text{immobil}}(T) D_{E_{a,rot,\text{immobil}}} \quad (27)$$

Da der Zusammenhang zur Berechnung der mittleren Position indirekter Natur ist und das Modell qualitativen Charakter hat sollten die folgenden Werte auch nur qualitativ betrachtet werden. Als qualitativer Parameter dient der CEL-Wert allerdings zur Einschätzung der Oberflächenwechselwirkung auf eingeschränkte Gastmoleküle.

Die Anwendung auf 3CP in UKON2A und UKON2D bestätigt das unterschiedliche Verhalten in den beiden Materialien (**Abbildung 38**). Der starke Anstieg der CEL-Funktion mit zunehmender Temperatur in UKON2A belegt, dass 3CP die Oberflächenwechselwirkungen leicht überwinden kann und anschließend frei innerhalb des Porensystems rotiert. Die hohen Werte passen zu den geringen Änderungen der Rotationskorrelationszeit und sprechen für freie Rotation über den ganzen Porenraum

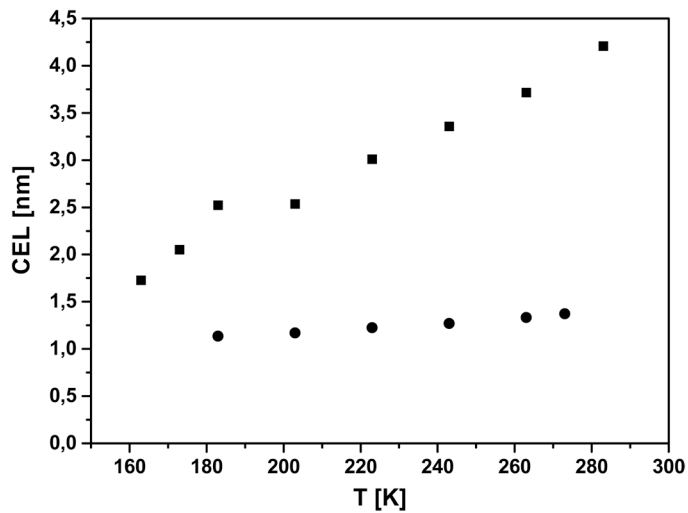


Abbildung 38. Auftragung von CEL als Funktion der Temperatur für 3CP in UKON2A (Vierecke) und UKON2D (Kreise) unter Verwendung der im Text genannten Aktivierungsenergien und Q-Anteilen aus Abbildung 36.

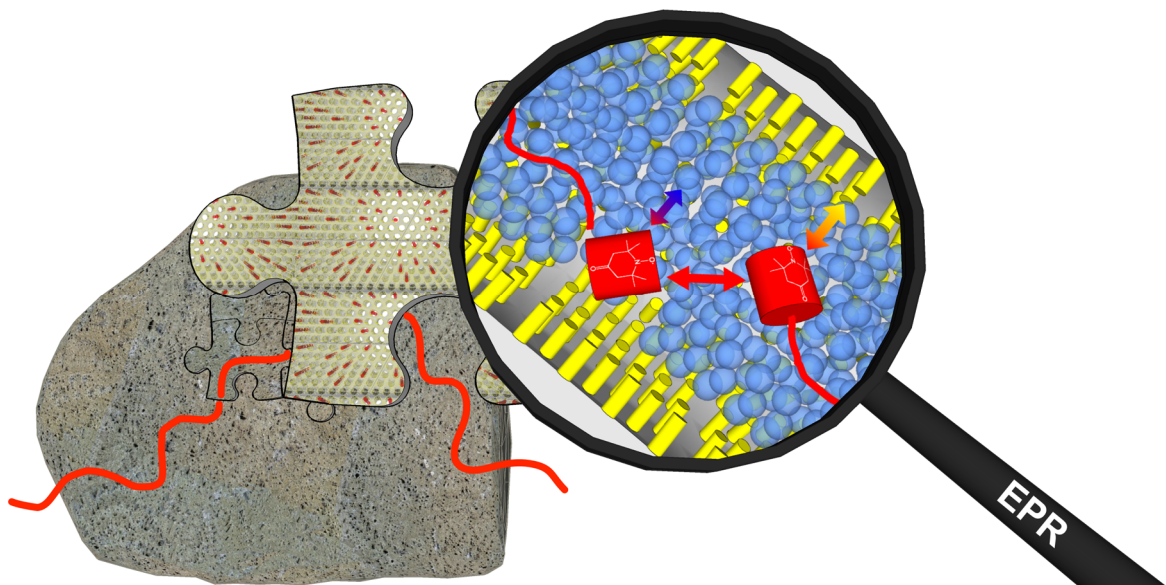
interpretiert werden. Die Beobachtung von größeren Werten als dem Porendurchmesser kann auf die zylindrische Porengeometrie zurückgeführt werden, die eine Bewegung entlang der Porenachse ermöglicht.

hinweg. Im Gegensatz dazu ist der CEL-Wert in UKON2D annähernd unabhängig von der Temperatur. Die spezifische Wechselwirkung der Carboxy-Gruppe mit den Oberflächen-Anilin-Gruppen führt dazu, dass sich das 3CP nach der Desorption nicht weit von der Oberfläche entfernt und selbst im mobilen Zustand noch starke Oberflächen Wechselwirkungen erfährt. Der CEL-Wert kann offensichtlich als ein Mobilitätsparameter in Bezug auf die Zugänglichkeit des Porenvolumens

4.2. Multiskalen-Diffusion von Spinsonden in PMOs und mesoporösen Silikaten

Die Anwendung poröser Silikatmaterialien ist vielfältig und reicht von Adsorbentien und heterogener Katalyse über Chromatographie bis hin zum Drug-release um nur einige zu nennen. Trotz der sehr unterschiedlichen Verwendung sind hierfür zwei Grundmechanismen von entscheidender Bedeutung. Zum Einen die Oberflächenwechselwirkung der Gäste innerhalb der Wirtsmaterialien und zum Anderen die Diffusion der Gäste durch die Wirtsmaterialien. Im letzten Kapitel wurden ausführlich die Oberflächenwechselwirkungen von 3CP in mesoporösen Materialien untersucht. Ziel dieses Kapitels ist einen Einblick in die Diffusion zu bekommen.

Diffusion in bzw. durch mesoporöse Materialien ist ein hochdynamischer Prozess enormer Komplexität, der von vielen Parametern auf verschiedenen Größen- und Zeitskalen abhängt.^{40, 149, 173}



Schema 8. Multiskalendiffusion in mesoporösen Wirtsmaterialien angezeigt durch die rote Linie. Auf der molekularen Ebene beeinflusst die Gast-Gast-, Gast-Lösungsmittel- und Gast-Oberfläche-Wechselwirkung die Diffusion. Dies kann durch cw-ESR zugänglich gemacht werden. Darauf aufbauend kann die Diffusion entlang der Poren mit MAS-PFG-NMR und daran anschließend durch den ganzen Partikel mit ESR-Bildgebung untersucht werden. (Reproduced from ¹⁷⁴ with permission of the PCCP Owner Societies.)

Bereits die initialen Schritte der Diffusion auf molekularer Ebene (< 10 nm) hängen von verschiedenen Größen ab, wie der Wechselwirkung mit der Oberfläche und dem Lösungsmittel oder der Porengröße (**Schema 8**). Darauf aufbauend wird die Diffusion auf der Mesoskala (> 10 nm, < 50 μ m) von der Partikelgröße oder auch der Konnektivität der Poren manipuliert um schließlich auf der Makroskala (> 50 μ m) von Korngrenzen oder der Partikelpackung beeinflusst zu werden.

Die Untersuchung der Diffusion auf den genannten Größenskalen ist nicht mittels einer einzigen Technik möglich. Die unterschiedlichen Anforderungen an die verschiedenen Messtechniken oder ob diese Selbstdiffusion oder Transportdiffusion untersuchen, erschweren die Bildung eines

komplementären Bildes bzw. das Verständnis der Diffusion über mehrere Größenskalen in mesoporösen Materialien.¹⁵¹

Im Rahmen dieses Kapitels soll daher ein neuer komplementärer Ansatz mittels verschiedener Magnetresonanzmethoden entwickelt werden, um Diffusion auf der molekularen Skala, Mesoskala und Makroskala zu untersuchen. Ausgangspunkt hierfür stellt die Magic Angle Spinning (MAS) pulsed field gradient (PFG) NMR als etablierte Technik zur Charakterisierung von Selbstdiffusion auf der Mikrometerskala (hier auch als Mesoskala bezeichnet) dar.^{106, 113, 175} Obwohl die PFG NMR bereits als mikroskopische Technik^{1*} bezeichnet wird, ist mit ihr Diffusion erst ab Diffusionswegen größer ein paar hundert Nanometern zugänglich. Daher kann sie die initialen Schritte der Diffusion auf der Nanometer- bzw. molekularen Skala nicht auflösen. Hierfür soll die cw-ESR Spektroskopie als komplementäre Technik entwickelt werden. Informationen über die Translationsdiffusion können in der cw-ESR aus dem Anteil von Heisenberg-Spinaustausch an der konzentrationsabhängigen Linienverbreiterung gewonnen werden, welcher auf die zufällige diffusive Kollision zweier Radikale zurückgeführt wird.¹⁷⁶ Dieser Ansatz ist besonders interessant, da er auf der Analyse intermolekularer Wechselwirkungen beruht und weitere Einblicke in die Wirt-Gast-Wechselwirkungen ermöglicht, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind. Für die Untersuchung der makroskopischen Diffusion soll ESR-Bildgebung verwendet werden, indem der Fluss einer Radikallösung durch einen Partikel untersucht wird.

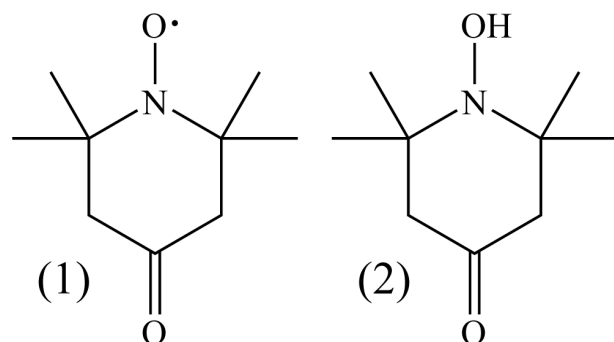
Das folgende Kapitel gliedert sich wie folgt: Da die Untersuchung der Diffusion mittels cw-ESR eine sehr exotische Methode ist, wird zunächst die Komplementarität von cw-ESR und MAS-PFG-NMR für eine nicht poröse Referenz untersucht (Kapitel 4.2.1). Anschließend erfolgt die Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit Bezug zur Diffusion innerhalb poröser Wirtsmaterialien (Kapitel 4.2.2). Ziel ist auch hier Einschränkungseffekte von Oberflächeneffekten zu trennen. Als Wirtsmaterialien werden die gleichen Materialien verwendet, die schon in Kapitel 4.1 für das Studium der Wirt-Gast-Wechselwirkungen verwendet wurden. Einschränkungseffekte auf die Diffusion werden durch eine systematische Variation der Porengröße in mesoporösen Silikaten untersucht. Oberflächeneffekte können durch die Verwendung verschiedener PMOs charakterisiert werden. Für eine detaillierte Charakterisierung der Materialien sei auf das vorige Kapitel verwiesen.

Teile dieses Kapitels, wie auch **Schema 8**, wurden zusammen mit M. Spitzbarth, M. Drescher und S. Polarz und weiteren Autoren veröffentlicht und sind daraus entnommen.^{174, 177} Die ESR-Bildgebung, die für dieses Kapitel eine wichtige Rolle spielt, wurde von Martin Spitzbarth in der Gruppe von Malte Drescher etabliert und alle Messungen sind von ihm durchgeführt worden. Die Interpretation der Ergebnisse stammt von mir selbst.

¹ * Als Mikroskopisch wird eine Technik bezeichnet, deren untersuchte Diffusionslänge kleiner als die Partikelgröße der porösen Substanz ist.

4.2.1. Diffusionsstudie für den nicht eingeschränkten Referenzfall

Die Verwendung von NMR- und ESR-Techniken zum Studium der Diffusion bedingt unterschiedliche Anforderungen an die Probenmoleküle. Daher wurden zwei verschiedene Probenmoleküle, ein

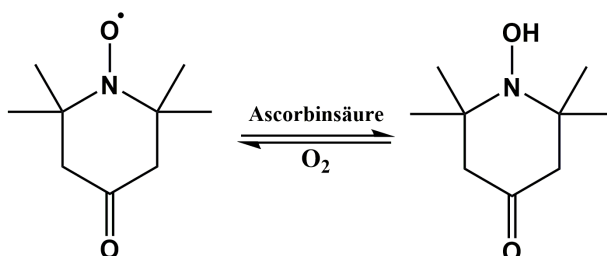


Schema 9. Struktur von TEMPONE, der EPR-Spinsonde, und TEMPONE-OH dem NMR-Sondenmolekül.

paramagnetisches Molekül für die ESR-Studien und ein diamagnetisches für die NMR-Studien, verwendet. Die Wahl fiel auf 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon (TEMPONE (1)) bzw. 1-hydroxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon (TEMPONE-OH (2)), da aufgrund ihrer ähnlichen Molekülstruktur identische Oberflächen-Wechselwirkungen erwartet werden können (Schema 9). Zudem wurde für die Moleküle

gezeigt, dass sie ein fast identisches Diffusionsverhalten in Ethanol besitzen.¹⁷⁸

Bevor jedoch das ganze Potential der cw-ESR ausgeschöpft werden kann, soll zunächst geklärt werden, ob die Methode überhaupt verlässliche Ergebnisse liefert, und ob eine Vergleichbarkeit von TEMPONE und TEMPONE-OH für freie Lösungen und später in porösen Materialien gegeben ist. Genauso gilt für die MAS-PFG-NMR zu berücksichtigen, dass die Messung unter schneller Rotation der Probe einen erheblichen Einfluss auf die Diffusionsmessung haben kann.



Schema 10. Synthese von TEMPONE-OH

Während TEMPONE kommerziell verfügbar ist, musste TEMPONE-OH für die Diffusionsstudien durch Reduktion mit Ascorbinsäure in Wasser selbst hergestellt werden (Schema 10).¹⁷⁹ Besondere Vorsicht musste auf eine sauerstofffreie Arbeitsweise während der Synthese und den darauffolgenden Diffusionsstudien gelegt werden, da TEMPONE-OH in Lösung bereits nach kurzer Zeit wieder vollständig zu TEMPONE zurückoxidiert wird. Der Erfolg der Reaktion kann direkt am Farbumschlag der Lösung von orange (Nitroxid) nach farblos (Hydroxylamin) beobachtet werden. Das unter sauerstofffreier Atmosphäre aufgezeichnete 1H-NMR bestätigt die erfolgreiche Synthese von TEMPONE-OH (Abbildung 39a).

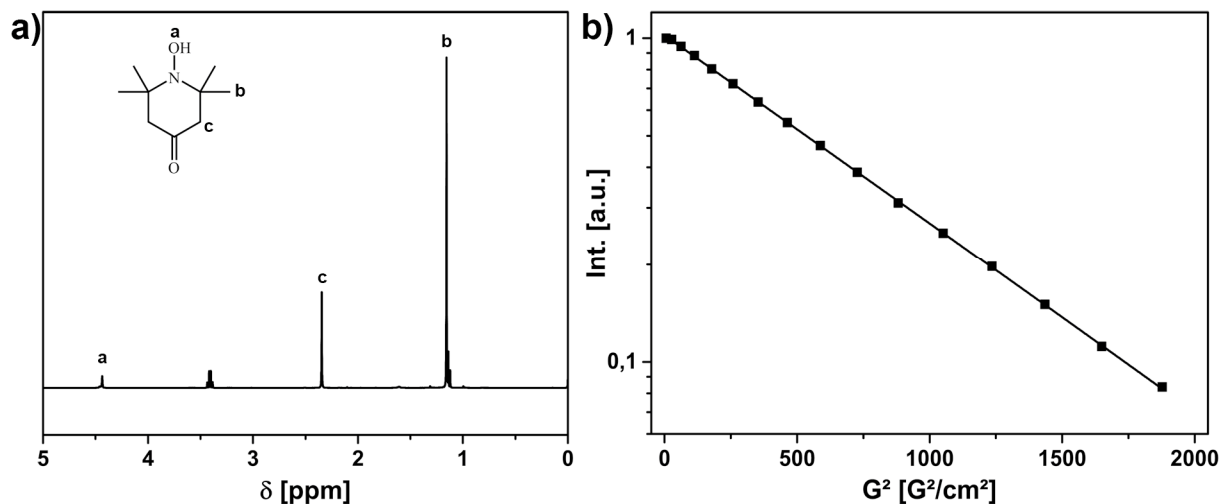


Abbildung 39. a) $^1\text{H-NMR}$ von TEMPONE-OH in Ethanol-D6 und b) $^1\text{H-Signalabnahme}$ der TEMPONE-OH Methylgruppen-Protonen in Ethanol-D6 als Funktion der quadratischen Gradientenstärke (in Gauss $^2/\text{cm}^2$) eines doppelt stimulierten Echo Experiments (BPP-DSTE) unter MAS-Bedingungen (4 kHz).

Die MAS-PFG-NMR Diffusionsexperimente wurden in einer sauerstofffreien 1M TEMPONE-OH Lösung in deuteriertem Ethanol-D6 und 4000 Hz Rotationsgeschwindigkeit durchgeführt. Als Experiment zur Beobachtung der Diffusion wurde das BPP-DSTE-Experiment (engl.: double stimulated echo with bipolar pulses) verwendet. Diese hat den Vorteil, dass Konvektionseffekte innerhalb des Lösungsmittels oder durch die Gradientenpulse induzierte elektrische Ringströme (Eddy-Ströme) unterdrückt werden. Die Signalintensität des BPP-DSTE Experiments wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I = I_0 \cdot \exp \left[-(\gamma \delta G)^2 \cdot D_{tr} \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau_g}{2} \right) \right] \quad (28)$$

mit I_0 = Signalintensität ohne angelegten Gradienten; γ = gyromagnetisches Verhältnis; δ = Gradientenpulslänge; G = Gradientenstärke; D_{tr} = Translationsdiffusionskoeffizient; Δ = Diffusionslaufzeit; τ_g = Wiederherstellungsdauer der bipolaren Gradientenpulse.

Zum Erhalt möglichst präziser Ergebnisse wurde, entsprechend der Literatur, in mehreren Schritten vorgegangen und die Parameter G , Δ und δ aufeinander abgestimmt.¹⁴⁷ Den Ausgangspunkt stellte eine Diffusionslaufzeit $\Delta = 50 - 80$ ms dar, da sich diese für Experimente innerhalb der porösen Wirte als optimal erwies. δ wurde anschließend daraufhin optimiert, dass bei einer Variation der Gradientenstärke von 5 % auf ca. 90-95 % des Maximalwertes das TEMPONE-OH Signal auf ca. 10 % seiner Ursprungstärke abgesenkt wird. Zudem wurden alle Parameter so gewählt, dass sie Vielfache der Rotationsfrequenz von 4000 Hz sind (Rotorsynchronisation).

Abbildung 39b zeigt die Signalabnahme des BPP-DSTE-Experiments als Funktion der quadratischen Gradientenstärke einer nicht eingeschränkten Lösung von TEMPONE-OH in Ethanol-D6. Zur Bestimmung wurde das $^1\text{H-Signal}$ der vier Methylgruppen verwendet (**Abbildung 39a**). Die lineare

Signalabnahme kann mit einer diffundierenden Spezies mit $D_{tr}(NMR) = 5.56(\pm 0.08) \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ beschrieben werden. In der Literatur wird für TEMPONE-OH in nicht deuteriertem Ethanol nach der Taylor Dispersionsmethode ein ca. 30 % höherer Wert berichtet ($D_{tr}(Taylor) = 8.4 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$).¹⁷⁸ Der hier erhaltene Wert ist jedoch in guter Übereinstimmung mit dem von TEMPONE nach der cw-ESR Methode (folgend).

Die molekulare Diffusion von TEMPONE in Ethanol wurde aus der temperaturabhängigen Konzentrationsverbreiterung der ESR-Linien bestimmt. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Frequenz von Molekülkollisionen von deren Diffusionskoeffizienten abhängt, und Molekülkollision zwischen Radikalen in der ESR-Spektroskopie zu Spinaustausch und dieser zu einer Verbreiterung der Linien führt.

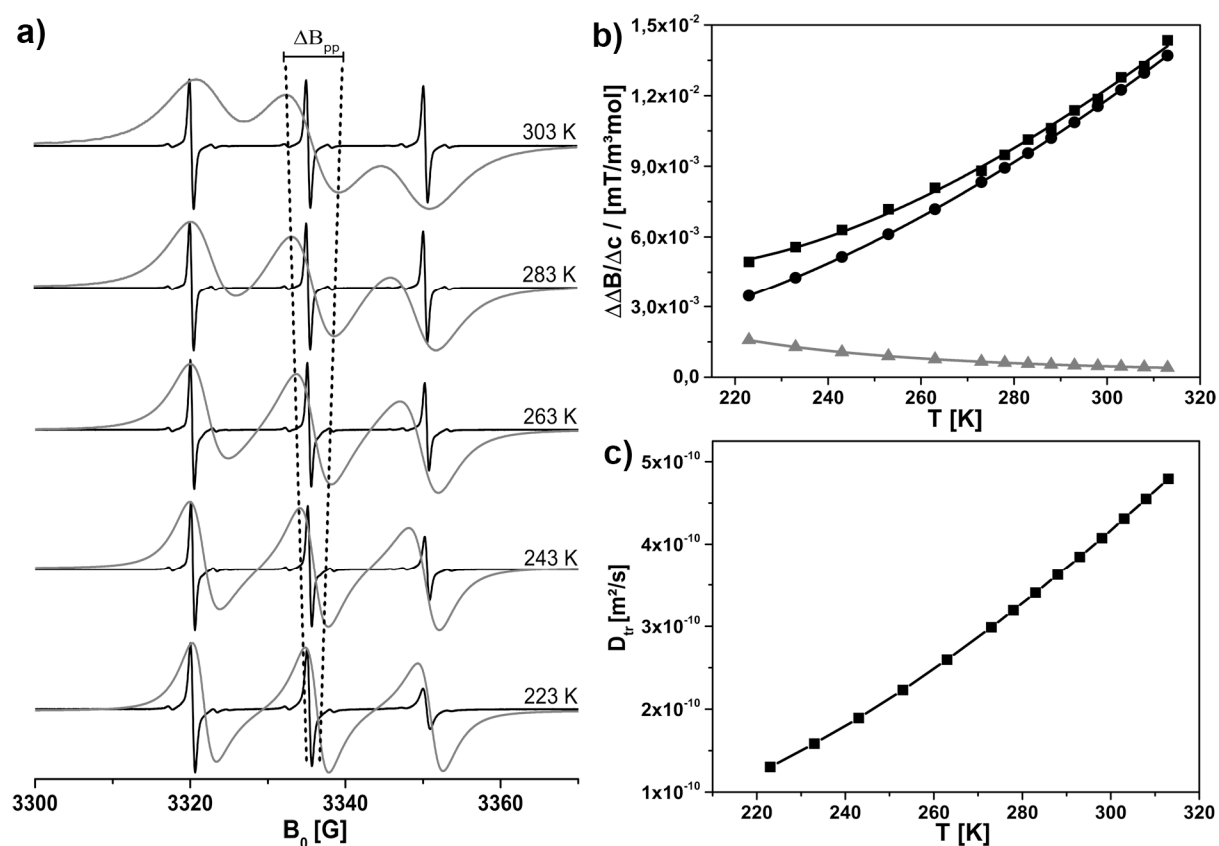


Abbildung 40. a) cw-ESR Spektren von TEMPONE mit $c = 0.5 \text{ mM}$ (schwarz) und $c = 50 \text{ mM}$ (grau). Die Zunahme der Linienbreite ΔB_{pp} ist durch eine schwarz gepunktete Linie dargestellt. b) Bestimmung der Linienverbreiterung (Quadrate) aus den Spektren von a) nach Gleichung 29 und Berechnung der relativen Anteile von Spin Austausch (Kreise) und Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Dreiecke) nach Gleichung 30. c) Berechnete Diffusionskonstanten für die Werte aus b) nach Gleichung 32. (Für die fehlenden Spektren und alle Linienbreiten siehe Kapitel 7.4.3.1)

Abbildung 40a zeigt die ESR-Spektren von TEMPONE in Ethanol für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen ($c = 0.5 \text{ mmol/l}$ und $c = 50 \text{ mmol/l}$). Die Linienbreite kann am Maxima-Minima-Abstand ΔB_{pp} abgelesen werden. Die Spektren zeigen, dass ΔB_{pp} der höher konzentrierten Probe mit steigender Temperatur zunimmt, während ΔB_{pp} der niedrig konzentrierten Probe annähernd gleich

bleibt. Das geht soweit, dass bei 303 K die drei Linien beginnen sich zu überlagern.

Die Zunahme der Linienbreite beruht auf zwei Ursachen: der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch. Für tiefe Temperaturen ist die Translationsbewegung paramagnetischer Spezies langsam und die Linienbreite hängt maßgeblich von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter Moleküle ab. Bei hohen Temperaturen mildert die schnelle Bewegung der Radikale die Dipol-Dipol Wechselwirkung aus. Zur gleichen Zeit führt die höhere Diffusionsgeschwindigkeit zu einer Zunahme der Radikalkollisionen, und diese wiederum zu einer Zunahme von Spinaustausch und verbreiterten ESR-Linien. Zwischen den beiden Fällen gibt es einen Punkt, an dem beide Wechselwirkungen gleich groß und die Verbreiterung minimal ist. Die individuellen Beiträge von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch auf die Linienform eines ESR-Spektrums konnten bisher nicht analytisch voneinander getrennt werden.¹⁸⁰ Die Gruppe von Freed entwickelte ein Verfahren, in dem aus der Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsverbreiterung der Einfluss beider Wechselwirkungen auf die Linienbreite abgeschätzt werden kann.¹⁷⁶ Hierfür wird die Linienbreite für zwei Konzentrationen gemessen und daraus die Konzentrationsverbreiterung $\Delta\Delta B_c$ berechnet:

$$\Delta\Delta B_c = \Delta B_{pp}(\Delta c + c_0) - \Delta B_{pp}(c_0) \quad (29)$$

mit c_0 der Konzentration der niedrig konzentrierten Lösung und Δc der Differenz zwischen hoch und niedrig konzentrierter Lösung. $\Delta\Delta B_c$ kann als Summe aus Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch ausgedrückt und durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit voneinander separiert werden:

$$\begin{aligned} \Delta\Delta B_c &= \delta B_{Austausch} + \delta B_{Dipol-Dipol} \\ &= \left[A \cdot \exp\left(\frac{-E_{tr}^a}{kT}\right) + B \exp\left(\frac{E_{tr}^a}{kT}\right) \right] \cdot \Delta c \end{aligned} \quad (30)$$

Mit E_{tr}^a der Aktivierungsenergie der Translationsdiffusion und A, B Parametern, die den Spinaustausch bzw. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung charakterisieren.

$\Delta\Delta B_c$ wurde für den Maxima-Minima Abstand der Tieffeldlinien der zwei TEMPONE-Lösungen berechnet und daraus Anteile von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch auf die Konzentrationsverbreiterung berechnet (**Abbildung 40b**). Die Parameter A, B und E_{tr}^a wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten. Die Linienverbreiterung nimmt über den ganzen Temperaturbereich Bereich kontinuierlich zu und Spinaustausch dominiert zunehmend die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Radikalen. Für die Präzision der Berechnung wären Messpunkte bei tieferer Temperatur, in denen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Linienbreite bestimmt, von Vorteil. Tiefere Temperaturen konnten jedoch nicht verwendet werden, da dort die intrinsische Linienbreite aufgrund der erhöhten Viskosität des Lösungsmittels zunimmt und eine

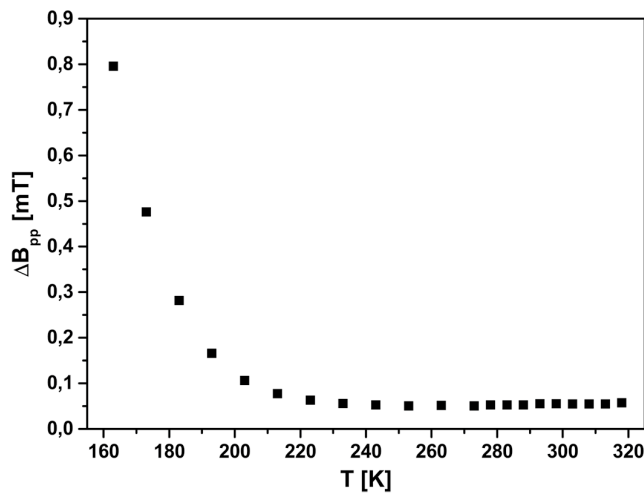


Abbildung 41. Linienbreite einer 0.5 mM Lösung von TEMPONE in Ethanol bei unterschiedlicher Temperatur. (Für die dazugehörigen ESR-Spektren und Linienbreiten siehe Kapitel 7.4.3.1)

Auswertung der Daten problematisch ist (**Abbildung 41**).⁶⁵

Der Spinaustausch-Beitrag zur Verbreiterung der ESR-Linien ist verknüpft mit der Spinaustausch-Ratenkonstante k_e :

$$k_e = \frac{\sqrt{3}|\gamma_e|B_{\text{Austausch}}}{2(1-p)\Delta c} \quad (31)$$

mit $|\gamma_e|$ = dem gyromagnetischen Verhältnis und p = dem Entartungsgrad des Spektralen Übergangs (1/3 bei ¹⁴N Nitroxiden). Die Spinaustausch-Ratenkonstante kann zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach

der Einstein-Smoluchowski Gleichung genutzt werden:

$$k_e = 16\pi frD_{tr} \quad (32)$$

mit r = dem Begegnungsabstand (6.4 Å für TEMPONE) und f einem geometrischen Faktor der die Molekülform beschreibt (0.678 für TEMPONE).¹⁷⁶ Der molekulare Diffusionskoeffizient von TEMPONE in Ethanol wurde nach Gleichung 32 für verschiedene Temperaturen berechnet (**Abbildung 40c**). Bei 298 K, analog zum NMR-Experiment, wird $D_{tr}(ESR) = 8.16(\pm 0.90) \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ erhalten. Der ermittelte Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem berichteten Wert nach der Taylor Dispersionsmethode ($D_{tr}(Taylor) = 8.8 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$).¹⁷⁸ Zur Verifizierung der Methode, wurde die Prozedur für drei Konzentrationsdifferenzen $\Delta c = 9.5$ mM, 40 mM und 49.5 mM durchgeführt und der Diffusionskoeffizient berechnet (**Abbildung 42**).

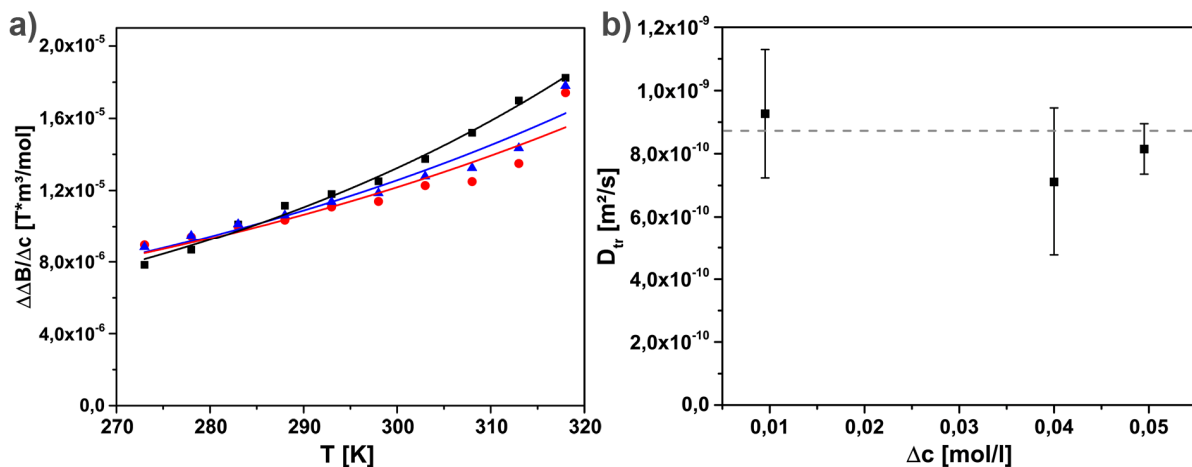


Abbildung 42. a) Linienverbreiterung für die Konzentrationsdifferenzen $c = 9.5$ mM (schwarz), 40 mM (rot) und 49.5 mM (blau) und b) der daraus berechnete Diffusionskoeffizient bei 298 K. Die graue Linie repräsentiert den in der Literatur beschriebenen Wert nach der Taylor Dispersionsmethode.¹⁷⁸ (Für die dazugehörigen Spektren und Linienbreiten siehe Kapitel 7.4.3.1)

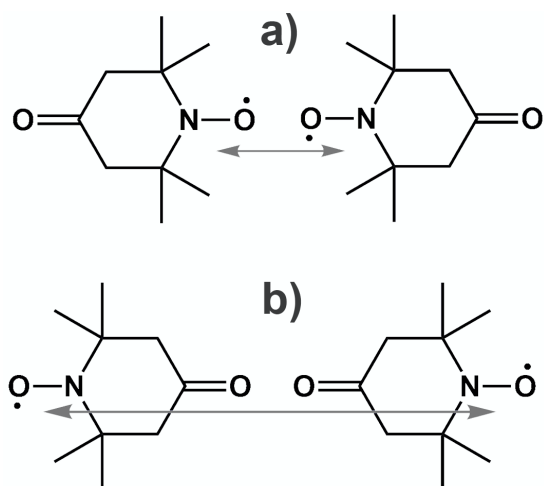


Abbildung 43. Mögliche Orientierungen während dem Spinaustausch. a) kleinster Abstand b) größter Abstand der Nitroxid-Gruppen zueinander.

Die Verbreiterung $\Delta\Delta B/\Delta c$ ist für alle Proben in Rahmen der Messgenauigkeit gleich und es werden ähnliche Diffusionskoeffizienten gefunden. Eine offensichtliche Fehlerquelle der vorgestellten Methode stellt die Bestimmung des Begegnungsabstandes r während dem Spinaustausch dar (Gleichung 32). Dieser hängt von der Orientierung der Moleküle zueinander ab, da diese weder kugelsymmetrisch sind, noch sich das freie Elektron im Zentrum des Radikals befindet (**Abbildung 43**). Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Übereinstimmung mit der Literatur, der doppelte Molekülradius als Begegnungsabstand, sprich $r = 6.4 \text{ \AA}$ verwendet.¹⁷⁶ Dieser führt zu einer guten Übereinstimmung der hier berechneten Diffusionskoeffizienten mit dem in der Literatur berichteten Wert (**Abbildung 42b**). Nayeem et al. diskutierten in einer Arbeit ebenfalls einen Wert von 4.6 \AA , den sie aus der Auswertung verschiedener Vorarbeiten ableiteten.¹⁷⁶ Mit diesem Wert würde der Diffusionskoeffizient $D_{tr}(EPR) = 5.87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten werden, der in sehr guter Übereinstimmung mit dem MAS-PFG-NMR Experiment an TEMPONE-OH ist.

Nichtsdestotrotz wurde die Verlässlichkeit des erhaltenen Diffusionskoeffizienten über eine weitere Auswertemethode abgeschätzt. Hierfür wurden die ESR-Spektren simuliert und die Rotationskorrelationszeit τ_r bestimmt. Anschließend wurde der hydrodynamische Radius des Moleküls aus der Stokes-Einstein-Debye Gleichung berechnet (Gleichung 33) und in die Stokes-Einstein Gleichung für Translationsdiffusion eingesetzt (Gleichung 34):

$$\tau_r = \frac{4\pi\eta r^3}{3k_B T} \quad (33)$$

$$D_{tr} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (34)$$

mit η = der Scherviskosität, r = dem hydrodynamischen Radius und k_B = der Boltzmann Konstante. Die Methode liefert einen Diffusionskoeffizienten von $D_{tr} = 8.64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, der in guter Übereinstimmung mit der Literatur und dem Wert aus Spinaustausch mit dem Begegnungsabstand von 6.4 \AA ist. Natürlich liefert die Methode keinen real gemessenen Diffusionskoeffizienten und kann daher nur als Abschätzung dienen.

Die Ergebnisse belegen jedoch, dass MAS-PFG-NMR und cw-ESR verlässliche Diffusionskoeffizienten liefern und sich für die Verwendung als komplementäre Techniken eignen. Die MAS-PFG-NMR

untersucht Diffusion im Bereich zwischen 1 μm und 10 μm , während die cw-ESR-Methode Diffusion auf molekularer Ebene mittels Radikalkollisionen untersucht.

Bevor allerdings zu den Diffusionsstudien in mesoporösen Wirten übergegangen wird, soll über unabhängige Methoden geklärt werden, ob sich TEMPONE und TEMPONE-OH in Bezug auf Wechselwirkungen mit der Umgebung, die Einfluss auf die Diffusion in mesoporösen Wirten nehmen können, gleich verhalten. Dies sind im Besonderen die Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkungen und die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung. Es wäre zu vermuten, dass die veränderte elektronische Struktur einer Nitroxidgruppe im Vergleich zum Hydroxylamin, Einfluss auf die Wasserstoffbrückenbildung mit dem Lösungsmittel oder den freien Silanolgruppen auf der Oberfläche der mesoporösen Silikate nimmt.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von TEMPONE und TEMPONE-OH wurden DFT-Berechnungen durchgeführt (**Abbildung 44**).

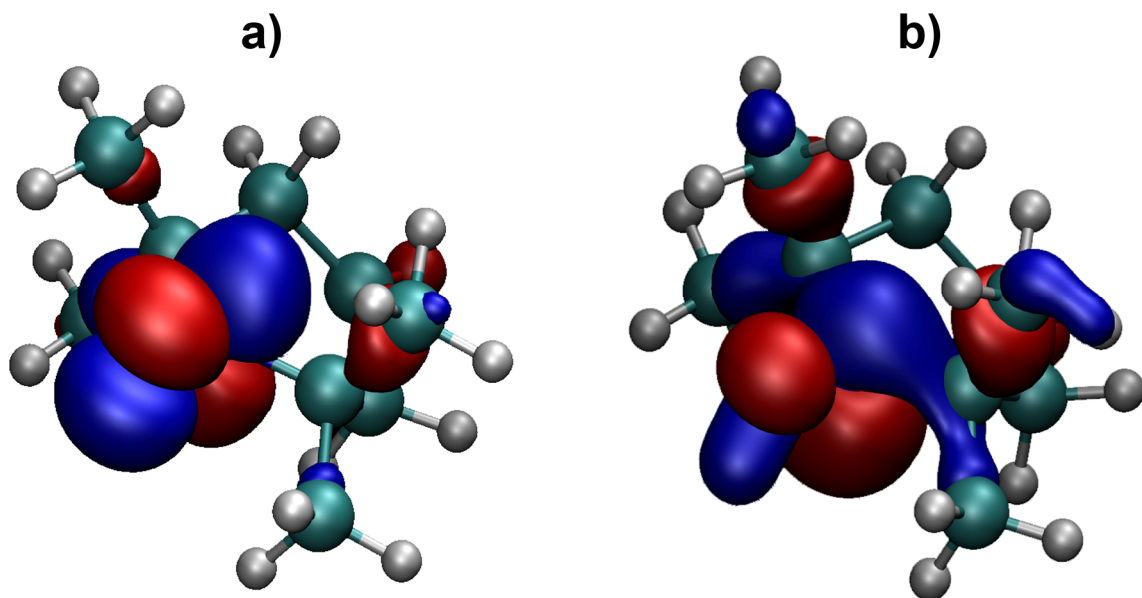


Abbildung 44. DFT-Berechnung des HOMO Zustandes von a) TEMPONE und b) TEMPONE-OH

Die Berechnung des energetisch am höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) zeigt, dass sich das Elektron in TEMPONE hauptsächlich an der Nitroxid-Gruppe aufhält und in geringem Maß an den benachbarten Methylgruppen. Das entspricht den spektroskopischen Eigenschaften der Nitroxide in ESR-Spektren, die die starke Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{14}N -Kernspin zeigen ($A_{\text{iso}} \approx 100$ MHz), die zu der dominanten Aufspaltung des Drei-Linienspektrums führt. Die Aufspaltung aufgrund der Wechselwirkung mit den 12 Protonen der Methylgruppen ist deutlich kleiner ($A_{\text{iso}} \approx 1.8$ MHz). Das HOMO von TEMPONE-OH zeigt ebenfalls, dass der Großteil der Elektronendichte an der Hydroxylamin-Gruppe lokalisiert ist. Im Vergleich zu TEMPONE ist die Elektronendichte ähnlich verteilt, allerdings wird mehr Elektronendichte an den Methylgruppen gefunden.

Zur Abschätzung der Wechselwirkung der beiden Moleküle mit dem Lösungsmittel, in dem Fall Ethanol, wurde die Gesamtenergie der Moleküle im Vakuum und in Ethanol berechnet. Aus der Differenz der Werte wurde eine Stabilisierungsenergie von $\Delta H_{TEMPONE} = -39 \text{ kJ/mol}$ bzw. $\Delta H_{TEMPONE-OH} = -46 \text{ kJ/mol}$ erhalten. Der Unterschied beträgt ca. 15 %, die Werte sollten allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da das Lösungsmittel als Kontinuum simuliert wurde. Die höhere Stabilisierungsenergie von TEMPONE-OH passt zu der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit des Moleküls in Ethanol im Vergleich zu TEMPONE. Die stärkere Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel führt vermutlich zu einem größeren hydrodynamischen Radius von TEMPONE-OH und zu einer etwas langsameren Diffusion.

Für einen experimentellen Zugang zur Sonden-Lösungsmittel-Wechselwirkung wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von TEMPONE (mit cw-ESR) und TEMPONE-OH (mit MAS-PFG-NMR) untersucht (**Abbildung 45**). Für beide Moleküle wird eine Zunahme von D_{tr} mit steigender Temperatur beobachtet. Die Änderung von D_{tr} mit der Temperatur, sprich die Steigung der Graphen, ist in beiden Fällen vergleichbar - die Unterschiede in den Sonden-

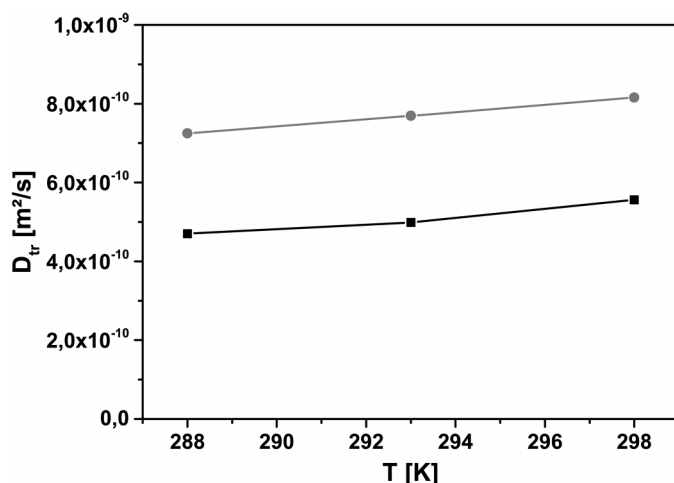


Abbildung 45. Veränderung des Diffusionskoeffizienten von TEMPONE-OH (schwarz) und TEMPONE (grau) mit der Temperatur.

Lösungsmittelwechselwirkungen daher vernachlässigbar. Nichtsdestotrotz

diffundiert TEMPONE-OH langsamer als TEMPONE. Dies klingt erst einmal irritierend, allerdings wurde für viele Radikale und deren diamagnetische Derivate mit geschlossener Elektronenhülle beobachtet, dass die Radikale etwas schneller diffundieren.^{178, 181} Darüber

hinaus wurde berichtet, dass die Unterschiede zwischen Nitroxiden und deren diamagnetischen Derivaten (in

alkoholischen Lösungsmitteln) besonders gering sind.¹⁷⁸ Es ist daher nicht zu erwarten, dass unterschiedliche Lösungsmittelwechselwirkungen Einfluss auf die Diffusionsstudien in porösen Wirten haben werden.

Ob dies auch für die Adsorption auf Silikatoberflächen gilt, wurde mittels isothermer Titrationskalorimetrie (ITC) und analytischer Ultrazentrifugation (AUZ) untersucht. Um Einschränkungseffekte bei einer ähnlich großen Oberfläche wie der von mesoporösen Silikaten zu vermeiden, wurden Silikatnanopartikel mit 8 nm Durchmesser für die Adsorptionsstudien verwendet. ITC ist in der Lage thermodynamische Parameter und Bindungsaffinitäten in flüssiger Phase zu messen. Darüber hinaus ist es möglich, schwache nicht spezifische Oberflächenwechselwirkungen zwischen

Molekülen und Silikatoberflächen zu untersuchen.¹⁸² **Abbildung 46** zeigt das Ergebnis der Titration einer ethanolischen TEMPONE bzw. TEMPONE-OH Lösung zu einer kolloidalen Silikatnanopartikellösung. Mit zunehmender Sättigung der Oberfläche durch adsorbierte Moleküle nimmt die Enthalpie pro Injektion auf null ab. Die Simulation der Daten zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit identische Werte für TEMPONE und TEMPONE-OH. TEMPONE besitzt eine Adsorptionseenthalpie von (7.8 ± 1.1) kJ/mol und (1340 ± 117) Adsorptionsstellen pro Nanopartikel, TEMPONE-OH besitzt eine Adsorptionseenthalpie von (7.4 ± 0.4) kJ/mol und (1240 ± 25) Adsorptionsstellen pro Nanopartikel.

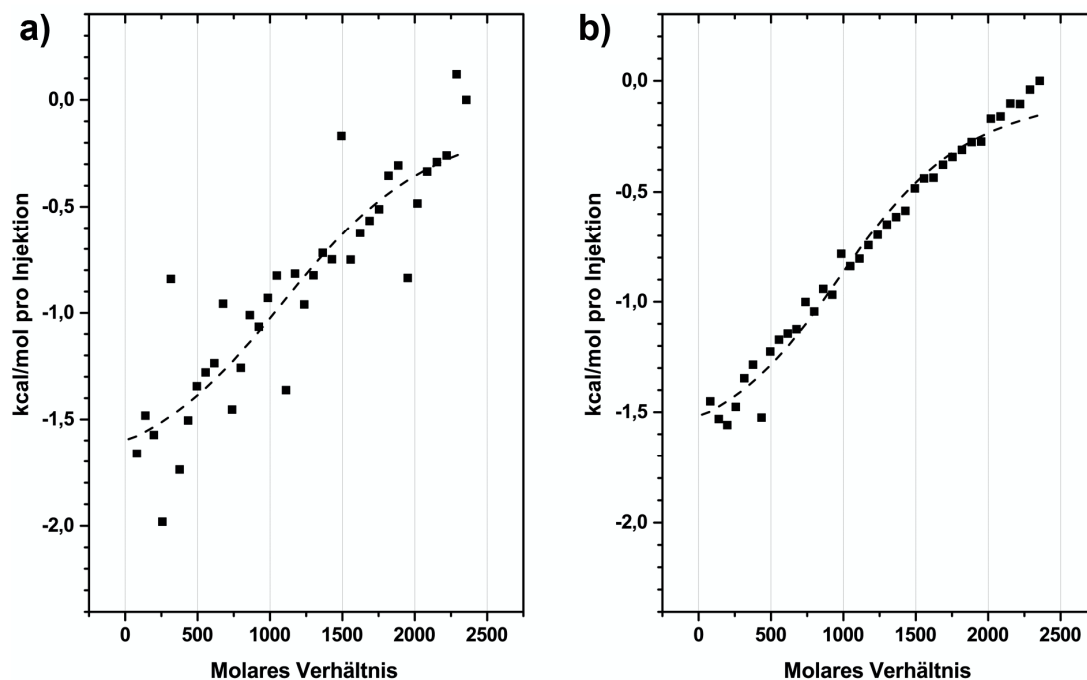


Abbildung 46. ITC-Messung der Adsorptionseenthalpie von a) TEMPONE und b) TEMPONE-OH auf der Oberfläche von Silikatnanopartikeln mit 8 nm Durchmesser. Das molare Verhältnis bezieht sich auf die Anzahl adsorbierter Moleküle pro Nanopartikel.

Die geringe Adsorptionseenthalpie hängt mit der unspezifischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Oberfläche zusammen, und passt zum Wert, der für 3CP in mesoporösen Silikaten beobachtet wurde. Aus geometrischen Überlegungen folgt, dass etwa 624 Moleküle in eine dichte Monolage um die Partikel platzen, die Anzahl der Adsorptionsstellen pro Nanopartikel passt damit zu einer bimolekularen Adsorptionshülle um die Partikel. Da die Ergebnisse der ITC-Experimente von TEMPONE und TEMPONE-OH identisch sind, werden keine Effekte auf die Ergebnisse der Diffusionsexperimente in den porösen Materialien erwartet.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Oberflächenwechselwirkung mit analytischer Ultrazentrifugation (AUZ) untersucht. Aus der in situ Messung der transienten räumlichen und zeitlichen Verteilung einer gelösten Proben substanz innerhalb eines zentrifugalen Kraftfeldes, können

Sedimentation, Diffusion und hydrodynamische Parameter des Adsorbat-Adsorbens-System erhalten werden.¹⁸³ Der Diffusionskoeffizient ist nach Stokes-Einstein mit dem Partikelradius verknüpft (Gleichung 34). Ändert sich der Partikelradius der Silikat-Nanopartikel durch Oberflächenadsorption von TEMPONE bzw. TEMPONE-OH ändern sich die Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel.¹⁸³ Für die Experimente wurden Silikat-Nanopartikellösung in Ethanol (Referenz) und in einer konzentrierten Lösung aus TEMPONE bzw. TEMPONE-OH in Ethanol gelöst und die Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeit der Silikat-Nanopartikel gemessen. Die Auswertung erfolgte mit einer in der Arbeitsgruppe von H. Cölfen (Universität Konstanz) speziell entwickelten Software und ergab im Fall von TEMPONE eine Oberflächenbedeckung mit 598 Molekülen und für TEMPONE-OH 629 Moleküle.¹⁸⁴ Die Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich und beschreiben eine Monolagenbedeckung der Silikatpartikel (theoretisch 624 Moleküle). Eine Multilagenbedeckung, wie in der ITC, findet im AUZ-Experiment aufgrund der geringeren Adsorptionenthalpie und hohen Zentrifugalkraft nicht statt.

Als Fazit dieses Kapitels kann festgehalten werden, dass Diffusions- und Oberflächenwechselwirkungsstudien mit TEMPONE und TEMPONE-OH in Ethanol vergleichbare Ergebnisse liefern und sich als komplementäre Techniken für Diffusionsuntersuchungen in mesoporösen Materialien eignen.

4.2.2. Diffusionsstudien in mesoporösen Materialien

Nachdem gezeigt wurde, dass cw-ESR-Spektroskopie an TEMPONE und MAS-PFG-NMR an TEMPONE-OH identische Ergebnisse für nicht eingeschränkte Systeme liefern, kann deren Diffusion innerhalb der porösen Wirte untersucht werden.

Im Gegensatz zum nicht eingeschränkten System sind jetzt durch die verschiedenen Größenskalen Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Wie bereits beschrieben untersucht NMR Größenskalen im Bereich mehrerer Mikrometer (im Folgenden auch Mesoskala genannt), während die cw-ESR nur direkte Molekülkollisionen beobachtet und damit im unteren Nanometerbereich (< 10 nm; im Folgenden auch molekulare Skala genannt) angesiedelt ist. Besonders große Auswirkungen auf die Diffusion sind für die cw-ESR Studien zu erwarten, wenn die freie Diffusionslänge (ohne Kollisionen) der Moleküle größer wird als der Porendurchmesser der Materialien und die Sondenmoleküle starken Einschränkungseffekten unterliegen.

Von daher werden zunächst die Einschränkungseffekte auf die Diffusion an mesoporösen Silikaten mit unterschiedlichen Porendurchmesser untersucht. Hierfür werden die bereits bekannten Materialien MPS-4.1 bis MPS-12.2 aus Kapitel 4.1 verwendet. Für diese konnten bereits erste Erkenntnisse über auftretende Einschränkungseffekte mit 3CP gesammelt werden, mit den komplementären

Diffusionsstudien soll dieses Wissen vertieft werden. Die Oberflächenstudien erfolgen deshalb ebenfalls an den bereits bekannten UKON-Materialien aus Kapitel 4.1. Instrumentell gliedert sich das Kapitel folgendermaßen: zuerst erfolgt die Charakterisierung der Diffusion von TEMPONE-OH mit MAS-PFG-NMR als etablierter Technik zur Referenzierung. Anschließend erfolgt die Beschreibung und Interpretation der cw-ESR Studien in Bezug auf die Ergebnisse der NMR-Studien. Zuletzt werden die ESR-Bildgebung Experimente zur Diffusion auf der Makroskala beschrieben und mit den übrigen Ergebnissen verglichen.

Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse zur Diffusion von TEMPONE-OH unter einschränkenden Bedingungen soll, in Analogie zum vorigen Kapitel, für MPS-5.4 erfolgen. Für ein typisches Experiment wurde 70 mg des sauerstofffreien mesoporösen Silikats mit 170 µl einer sauerstofffreien 1M TEMPONE-OH Lösung infiltriert. Die Suspension wurde über Nacht stehen gelassen, die überstehende Lösung entfernt und anschließend in den NMR Rotor eingeführt.

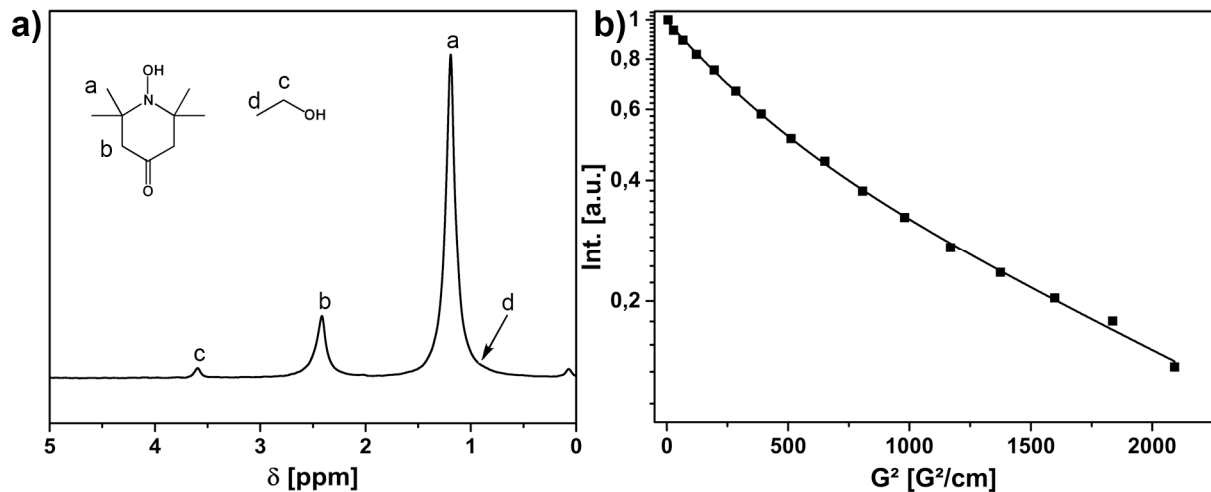


Abbildung 47. a) ^1H MAS NMR einer 1M Lösung von TEMPONE-OH in Ethanol-D6 eingeschränkt in MPS-5.4. b) Signalabnahme der Methylgruppen als Funktion der quadratischen Gradienten Stärke in einem doppelt stimulierten Echo Experiment unter MAS Bedingungen. Die Anpassung einer Zweikomponenten Diffusion an die Signalabnahme ist als schwarze Linie gezeigt. (Messdaten und Simulationsparameter siehe Anhang 7.4.3.8)

Abbildung 47a zeigt das ^1H -MAS-NMR-Spektrum von TEMPONE-OH in MPS-5.4. im Vergleich zur nicht eingeschränkten Lösung (**Abbildung 39a**) sind die Signale aufgrund der reduzierten Rotationsgeschwindigkeit von TEMPONE-OH in den Poren etwas breiter geworden. Informationen über die Diffusion wurden wieder aus dem Signalabfall im BPP-DSTE-Experiment gewonnen (**Abbildung 47b**). Die Auswertung nach Gleichung 28 kann nur durch eine biexponentielle Signalabnahme mit zwei Diffusionskoeffizienten $D_{tr}^1(NMR) = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ und $D_{tr}^2(NMR) = 9.5 \cdot 10^{-11} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ präzise beschrieben werden. D_{tr}^1 ist offensichtlich nah am Wert der nicht eingeschränkten Diffusion von TEMPONE-OH in Ethanol (siehe oben) und kann einer nicht eingeschränkten Diffusion zwischen MPS-5.4 Partikeln zugeordnet werden (**Abbildung 48a**). Eine

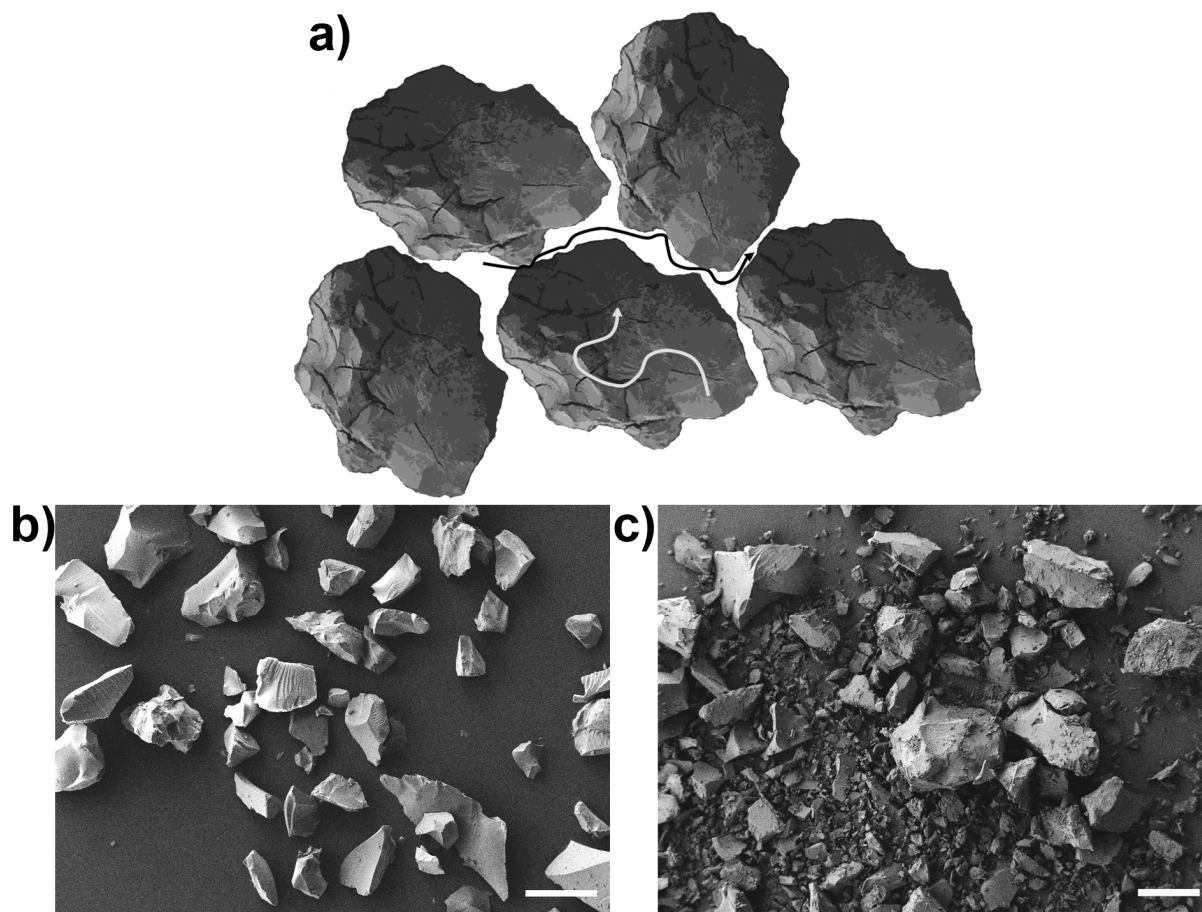


Abbildung 48. a) Darstellung eines möglichen Diffusionsweges während des BPP-DSTE-Experiments zwischen den MPS-Partikeln (schwarz) und innerhalb der Partikel (grau). b+c) SEM-Aufnahmen der MPS-5.4 Partikel die für die Diffusionsstudie verwendet wurden: b) vor der Einführung und Kompression im NMR Rotor (Scalebar 200 μm) c) nach Entnahme aus dem Rotor (Scalebar 200 μm).

detaillierte Auswertung aller NMR-Experimente in porösen Materialien zeigt, dass die nicht eingeschränkte Komponente D_{tr}^1 in geringen Anteilen fast immer nachgewiesen werden kann (Anhang Kapitel 7.4.3.8). Ihr Anteil bewegt sich zumeist im Bereich $< 10\%$, der Großteil der TEMPONE-OH-Moleküle befindet sich innerhalb der Partikel. Aufgrund der angepassten Probenpräparation, verglichen mit den ESR-Experimenten, wurden nicht alle TEMPONE-OH-Moleküle von der Oberfläche entfernt und die Oberfläche auch nicht vollständig getrocknet.

Das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ der Diffusion pro Zeiteinheit t ist:

$$\langle x^2 \rangle = 2D_{tr}t \quad (35)$$

Für MPS-5.4 beträgt dieses während dem BPP-DSTE Experiments ca. 6 μm . Da die Partikel nicht gänzlich getrocknet wurden, ist es möglich, dass TEMPONE-OH Moleküle die Poren der Partikel verlassen und anschließend wie in einer freien Lösung weiterdiffundieren. Zudem werden die Partikel während der Probenpräparation für das MAS-NMR komprimiert, wodurch die Partikel zerbrechen, eine höhere Oberfläche erzeugen und das Material verlassen können (**Abbildung 48b/c**).

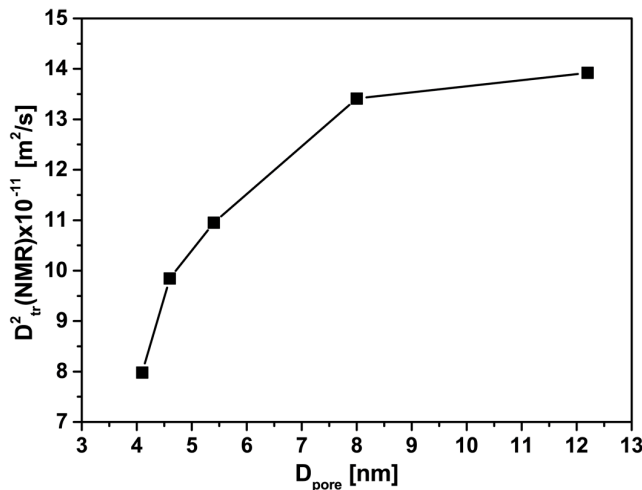


Abbildung 49. Diffusionskoeffizienten einer TEMPONE-OH Lösung in Ethanol eingeschränkt in mesoporöse Silikate unterschiedlichen Porendurchmessers. (Messdaten siehe Anhang 7.4.3.8)

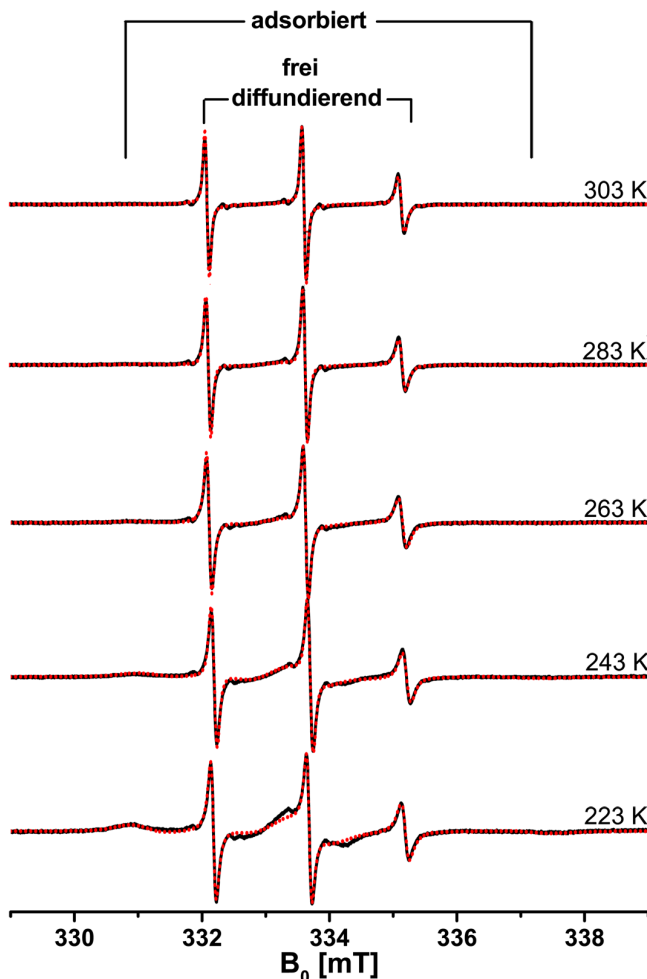


Abbildung 50. cw-ESR-Spektren (schwarz) und dazugehörige Simulationen (rot) einer 0.5 mM Lösung von TEMPONE in Ethanol eingeschränkt in MPS-5.4 bei verschiedenen Temperaturen. (Für die Simulationsparameter siehe Kapitel 7.4.3.3)

Abbildung 49 zeigt die Änderung der eingeschränkten Komponente D_{tr}^2 mit dem Porendurchmesser in den mesoporösen Silikaten. Ausgehend von 4.1 nm Poren (MPS-4.1) wird eine kontinuierliche Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit beobachtet. D_{tr}^2 bleibt stets unter dem Wert der nicht eingeschränkten Diffusion. Unterhalb von 8 nm nehmen die Einschränkungseffekte auf die Diffusion stark zu, oberhalb von 8 nm ist der Porengrößeneinfluss gering. Eine ähnliches Verhalten konnte bereits für die Rotationskorrelationszeit von 3CP in Poren kleiner als 8 nm nachgewiesen werden (**Abbildung 31a**). Offensichtlich stellt die Porengröße von 8 nm eine kritische Grenze für die Einschränkungseffekte der mesoporösen Silikate dar.

Analoge Untersuchungen zur molekularen Diffusion in MPS-4.1 bis MPS-12.2 (**Tabelle 1**) wurden mit TEMPONE unter Verwendung der cw-ESR durchgeführt. Die verwendeten Konzentrationen betragen 0.5 mM, 50 mM, 75 mM und 100 mM entsprechend einem $\Delta c = 49.5 \text{ mM}$; 74.5 mM und 99.5 mM. Es wurden zwei Komponenten mit unterschiedlichen τ_r in den Spektren nachgewiesen (**Abbildung 50**). Der Ursprung der zwei Komponenten ist ein anderer als im NMR-Experiment. Anhand τ_r der Spinsonden können die zwei Komponenten verschiedenen physikalischen Zuständen innerhalb der Poren zugeordnet werden. Die schmale, Dreilinienskomponente repräsentiert frei in den Poren rotierende

(und diffundierende) TEMPONE-Moleküle, die breite, langsam rotierende Komponente oberflächenadsorbierte Moleküle. Es kann ausgeschlossen werden, dass sich die freie Komponente außerhalb des Materials befindet, da zum einen τ_r kleiner geworden ist gegenüber dem nicht eingeschränkten Referenzexperiment und sich τ_r über den ganzen Temperaturbereich kaum ändert (erkennbar an der Intensität des Übergangs bei 335.1 mT). Dies zeugt von den Einschränkungseffekten denen TEMPONE unterliegt und ist im Einklang mit den Ergebnissen des vorherigen Kapitels.

Da nur frei diffundierende Moleküle zum Spinaustausch beitragen, wurden nur diese bei der Auswertung der molekularen Diffusion berücksichtigt. Aufgrund der teilweisen Adsorption an der Porenoberfläche ist der Anteil mobiler Moleküle von der eingesetzten Konzentration verschieden und eine Funktion der Temperatur. Für eine Auswertung nach Gleichung 30 und 31 muss jedoch die Konzentrationsdifferenz Δc bekannt sein. Daher wurden alle Spektren simuliert (**Abbildung 50**), der Anteil freier Radikale $f_{\text{frei}}(T)$ für jede Temperatur bestimmt und eine korrigierte Konzentration für die Auswertung nach Gleichung 30 und 31 definiert:

$$c(T) = f_{\text{frei}}(T) \cdot c_0 \quad (36)$$

mit c_0 = der totalen eingesetzten Konzentration. Auf Basis dieses Ansatzes wurden die relativen Anteile von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch aus den cw-ESR-Messungen bestimmt und anschließend die molekularen Diffusionskoeffizienten D_{tr} berechnet.

Die Basis der cw-ESR-Methode ist ihre Sensitivität für die Wechselwirkung und Kollision mit nahegelegenen Radikalen. Da diese in mesoporösen Materialien, mit Porengrößen kleiner 10 nm, starken Einschränkungseffekten unterliegen, müssen die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sorgfältig interpretiert werden. Z.B. kann die Separierung der TEMPONE-Radikale durch die Poren je nach Konzentration dazu führen, dass den Molekülen trotz hoher Diffusionsgeschwindigkeit nur wenig

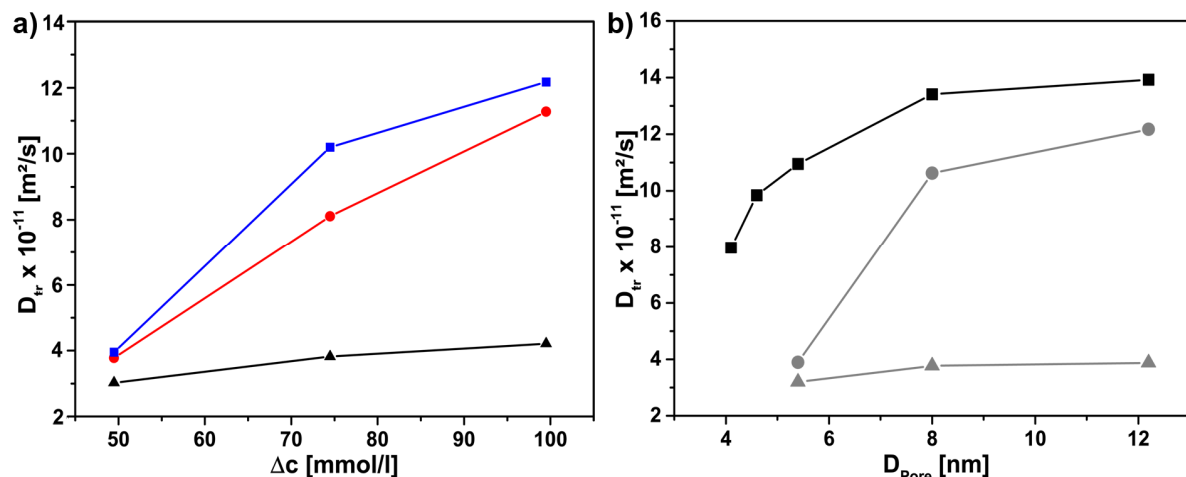


Abbildung 51. Molekulare Diffusion in mesoporösen Silikaten gemessen mit cw-ESR. a) Konzentrationsabhängigkeit von D_{tr} in MPS-5.4 (schwarz), MPS-8.0 (rot) und MPS-12.2 (blau). b) Änderung der Diffusionskoeffizienten mit dem Porendurchmesser für $\Delta c = 49.5 \text{ mM}$ (Dreiecke), $\Delta c = 99.5 \text{ mM}$ (Kreise) und MAS-PFG-NMR (Vierecke) als Referenz. (Für die zugrunde liegenden ESR-Spektren und Simulationsparameter siehe Kapitel 7.4.3.2-4)

Kollisionspartner zur Verfügung stehen und die erhaltenen Werte von der Konzentration abhängen. Konzentrations- und Porengrößenabhängige cw-ESR-Studien der Diffusion bestätigen diese Annahme (**Abbildung 51a**). In MPS-5.4 hängt das Ergebnis nur geringfügig von Δc ab. In MPS-8.0 und MPS-12.2 nimmt D_{tr} stark mit Δc zu. Dies kann bereits an den Spektren ohne aufwendige Auswertung abgelesen werden. In MPS-5.4 ändert sich die Linienbreite kaum wenn die Konzentration erhöht wird (**Abbildung 52a,c**), in MPS-8.0 nimmt diese bis 100 mM kontinuierlich zu (**Abbildung 52b,d**). Eine weitere Zunahme für höhere Konzentrationen wurde aufgrund der begrenzten Löslichkeit von TEMPONE in Ethanol nicht untersucht.

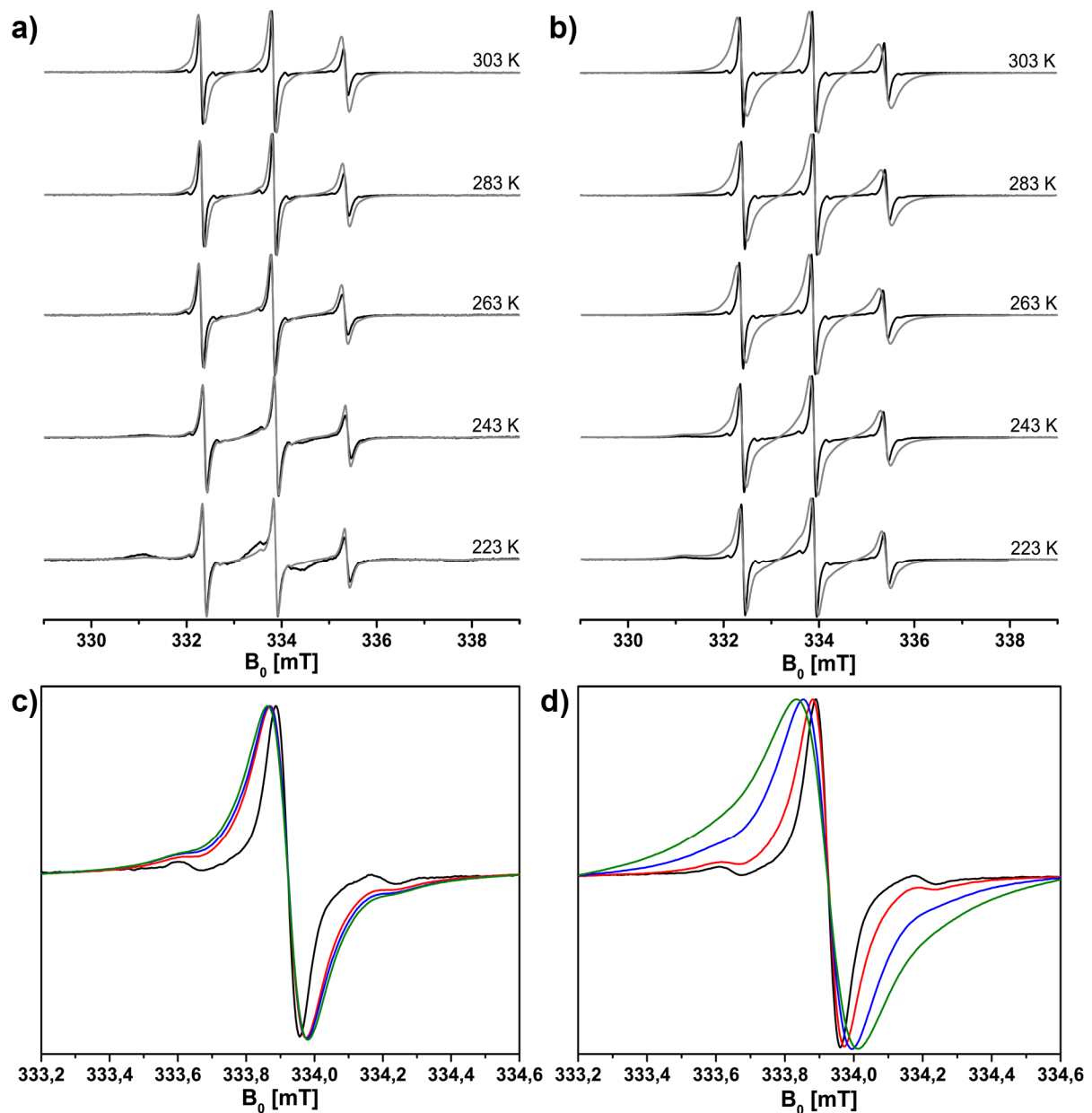
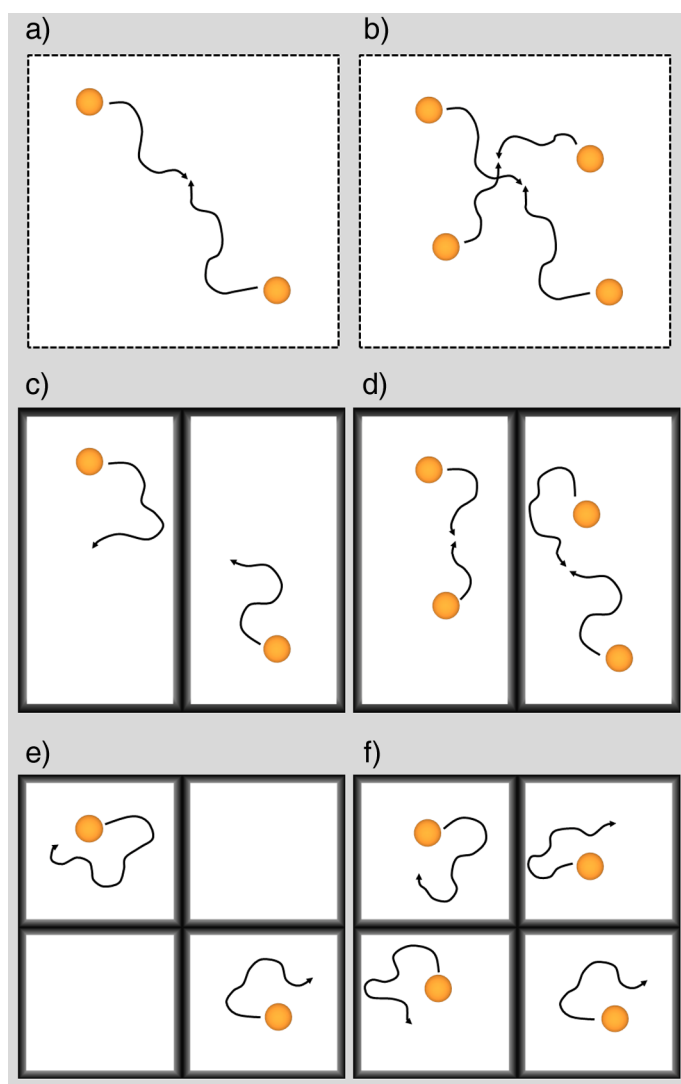


Abbildung 52. a,b) ESR-Spektren einer 0.5 mM (schwarz) und 100 mM (grau) Lösung von TEMPONE in Ethanol innerhalb von a) MPS-5.4 und b) MPS-8.0. c,d) Linienbreite des mittleren TEMPONE ($I=0$)-Signals bei 293 K (vgl. **Abbildung 50**) in a) MPS-5.4 und b) MPS-8.0 für die Konzentrationen 0.5 mM (schwarz), 50 mM (rot), 75 mM (blau) und 100 mM (grün).



Schema 11. Diffusion und Kollision von TEMPONE aus den Augen der cw-EPR unter nicht eingeschränkten (a,b), schwach einschränkenden (c,d) und stark einschränkenden Bedingungen (e,f) für eine niedrig konzentrierte (a,c,e) und hoch konzentrierte Lösung (b,d,f). Die schwach einschränkenden Bedingungen repräsentieren Materialien mit großen Porendurchmesser (> 8 nm), die stark einschränkenden Bedingungen werden in kleinen Poren gefunden (5.4 nm). Bei niedrigen Konzentrationen ist die cw-EPR nur für Kollisionen in nicht eingeschränkten Lösungen sensitiv, während bei hohen Konzentrationen auch Kollisionen bzw. Diffusion unter schwach einschränkenden Bedingungen beobachtet werden. In stark einschränkenden Materialien können auch bei hohen Konzentrationen keine Kollisionen mehr beobachtet werden. (Reproduced from Ref. 174 with permission of the PCCP Owner Societies.)

Betrachtet man die konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten in Vergleich zu den NMR-Ergebnissen, können diese besser eingeordnet werden (**Abbildung 51b**). Für $\Delta c = 49.5$ mM wird der Spinaustausch fast vollständig unterdrückt und ein viel zu geringer Diffusionskoeffizient gefunden, der nur wenig von der Porengröße abhängt. Für $\Delta c = 99.5$ mM hingegen ist die cw-EPR sensitiv für Diffusion und der mit NMR beobachtete Verlauf von D_{tr} kann reproduziert werden. Der erwartete Größenskaleneffekt bleibt aufgrund der geringen Oberflächenwechselwirkung von ca. 20 % bei 298 K jedoch aus. Studien bei tieferen Temperaturen wären vielversprechend um den Skaleneffekt von molekularer (< 10 nm) zu Mesoskala-Diffusion (μm) zu beobachten, jedoch überlagern bei größeren Temperaturänderungen als ± 10 K um 298 K Konvektionseffekte die Diffusionsstudien im FK-NMR.

Die Konzentrationsabhängigkeit von D_{tr} beruht auf Einschränkungseffekten in den Materialien und soll genauer diskutiert werden (**Schema 11**). Je höher die Radikalkonzentration ist, desto näher sind sich die Moleküle im Mittel. In nicht eingeschränkten Lösungen hat dies nur Einfluss auf die Größe des Spinaustausches, jedoch nicht auf die

Bestimmung von D_{tr} (Gleichung 30; **Schema 11a,b**). In mesoporösen Materialien hingegen bestimmt die Größe der Poren und die Konzentration der Radikale, ob genügend Radikale in relativer Nähe

zueinander innerhalb einer Pore vorliegen und die Kollisionsfrequenz die wahre Diffusionsgeschwindigkeit wiedergibt. Ist die Konzentration gering, spielt Spinaustausch in Poren bis 12 nm keine Rolle (**Schema 11c,e**). Die Poren separieren die Moleküle voneinander und es treten nur wenig Kollisionen zwischen den Nitroxiden auf. Dieses Verhalten trifft auch für hohe Konzentrationen in sehr kleinen Poren zu (**Schema 11f**). Nur in großen Poren und bei hoher Radikal-Konzentration befinden sich genügend Moleküle in einer Pore für Spinaustausch und cw-ESR gibt die korrekte Diffusionsgeschwindigkeit wieder (**Schema 11d**).

Im Bereich zwischen den beiden Extremen, hängt die Bestimmung von D_{tr} stark von der verwendeten Konzentration ab. Dieser Bereich befindet sich offensichtlich um 8 nm (**Abbildung 51a**). Die Porengröße von 8 nm scheint für die MPS-Materialien so etwas wie eine Grenze darzustellen, unterhalb derer Einschränkungseffekte das Verhalten dominieren. Die vorangegangenen Studien zur τ_r von 3CP und der mesoskalen Diffusion mit NMR bestätigen diesen Effekt unabhängig voneinander. Ein Punkt den das obige Modell nicht erklärt, ist das für $\Delta c = 49.5$ mM in allen mesoporösen Silikaten in etwa der gleiche Diffusionskoeffizient gefunden wird. Nach **Schema 11** wäre zu erwarten, dass der Spinaustausch-Anteil mit kleiner werdender Porengröße immer weiter zurückgeht und D_{tr} immer weiter unterschätzt wird. Die hier verwendeten MPS-Materialien, besitzen durch das verwendete Pluronic-Templat mikroporöse Porenwände. Eine mögliche Erklärung für die gleichgroßen Diffusionskonstanten wäre, dass hier Diffusion zwischen verschiedenen Mesoporen beobachtet wird, die über Mikroporen miteinander verbunden sind.¹⁸⁵ Das Volumen der Mesoporen ist viel größer als das der Mikroporen, und die TEMPONE-Moleküle werden sich hauptsächlich dort aufhalten und miteinander kollidieren. Da Diffusion in Mesoporen viel schneller ist als Diffusion in Mikroporen hängt die Kollisionsfrequenz und damit D_{tr} von der Länge der Mikroporen ab (als zeitbestimmender Schritt). **Tabelle 1** belegt, dass die Wandstärke in allen Materialien ca. 2 nm beträgt und in Übereinstimmung dazu ist D_{tr} bei $\Delta c = 49.5$ mM ebenfalls gleich schnell. Die cw-ESR ist damit in der Lage, die Distanz auf die sich die Moleküle wahrnehmen zu steuern und somit Diffusion innerhalb einer Mesopore oder zwischen zwei durch Mikroporen verbundenen Mesoporen zu beobachten.

Ein bisher unterschlagener Punkt ist das relative Verhältnis der intermolekularen Wechselwirkungen in den verschiedenen mesoporösen Materialien. Bisher wurde nur indirekt gezeigt, dass die Funktion $\Delta\Delta B/\Delta c$ im Gegensatz zur nicht eingeschränkten Lösung (**Abbildung 42**) nicht mehr konstant sein kann, da D_{tr} von der Konzentration abhängt (**Abbildung 51**). Eine genaue Analyse der Verbreiterung ermöglicht den direkten Zugang zu Einschränkungseffekten auf die TEMPONE-Moleküle.

Abbildung 53a zeigt die Linienverbreiterung in Form von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch am Beispiel von MPS-8.0. In der Tat ist $\Delta\Delta B/\Delta c$ keine Konstante mehr und die relativen Anteile haben sich drastisch verändert unter den einschränkenden Bedingungen (vergleiche

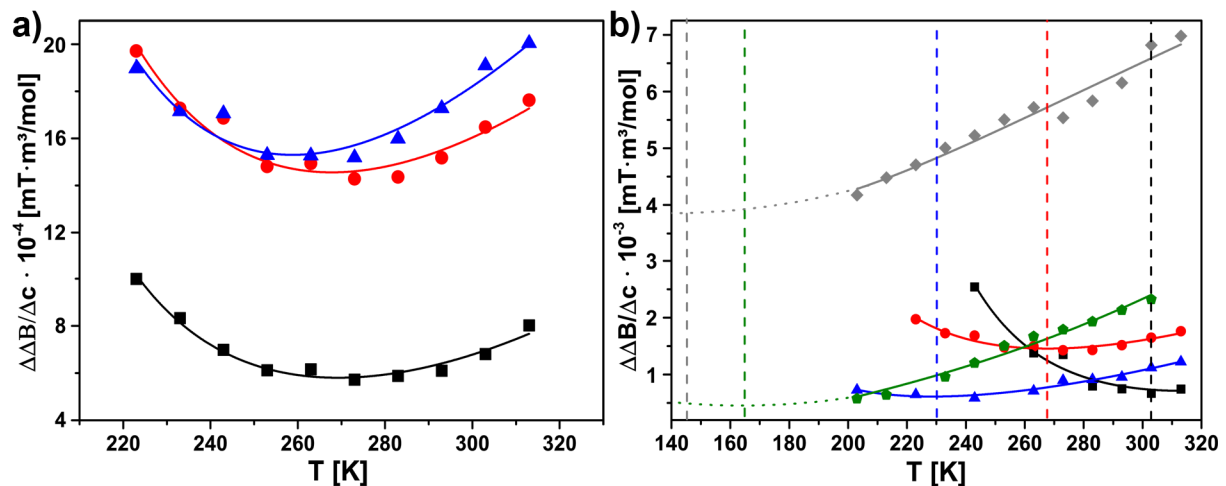


Abbildung 53. a) Temperaturabhängige $\Delta\Delta B/\Delta c$ Auftragungen in MPS-8.0 für $\Delta c = 49.5$ mM (schwarz), $\Delta c = 74.5$ mM (rot) und $\Delta c = 99.5$ mM (blau). b) Temperaturabhängige $\Delta\Delta B/\Delta c$ Auftragungen bei $\Delta c = 74.5$ mM für MPS-5.4 (schwarz), MPS-8.0 (rot), MPS-TMS (blau) UKON1 (grün) und UKON2A (grau). Die senkrechte Linie markiert den Punkt minimaler Linienbreite, an dem Dipol-Dipol Wechselwirkung und Spinaustausch gleich groß sind. (Für die zugrunde liegenden ESR-Spektren und Simulationsparameter siehe Kapitel 7.4.3.2-7)

Abbildung 40b). Der Anteil der Dipol-Dipol Wechselwirkung an der Linienverbreiterung hat zugenommen und ist im Gegensatz zur Referenzlösung deutlich sichtbar. Unterhalb von 268 K dominiert sie sogar die Linienbreite. Der hohe Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung deutet darauf hin, dass die TEMPONE-Radikale nah beieinander sind, aber sich für Spinaustausch nicht nahe genug kommen. Erst bei Temperaturen höher als 268 K dominiert die Austausch-Wechselwirkung.

Eine Änderung der Konzentration in dem Material führt jedoch nicht zu einer einseitigen Zunahme von Spinaustausch oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung, denn die relativen Anteile bleiben gleich. Der Einschränkungseffekt des Materials auf die Moleküle bestimmt ihre intermolekularen Wechselwirkungen! Die Moleküle kommen sich bei höheren Konzentrationen im Durchschnitt näher, ihr Verhalten – ob sie Dipol-Dipol Wechselwirkungen oder Spinaustausch zeigen – ändert sich allerdings nicht. In der Konsequenz kann in Materialien, in denen die Linienbreite von Dipol-Dipol Wechselwirkungen dominiert wird, durch Konzentrationserhöhung nicht mehr Spinaustausch für eine genauere Bestimmung von D_{tr} beobachtet werden.

Ein gutes Kriterium im Hinblick auf die Charakterisierung der relativen Anteile von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch ist die Temperatur T_m der minimalen Linienbreite. An diesem Punkt tragen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch gleich stark zur Linienbreite bei. Bei tieferen Temperaturen dominiert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, bei höheren Temperaturen Spinaustausch. **Abbildung 53b** zeigt die temperaturabhängige Linienverbreiterung für den Großteil der hier untersuchten Materialien inklusive der Temperatur der minimalen Linienbreite. T_m hängt vom Porendurchmesser und den Oberflächengruppen ab. Mit der Vergrößerung der Porengröße von 5.4 nm (MPS-5.4) auf 8.0 nm (MPS-8.0) sinkt T_m von circa 303 K auf 268 K ab. In Materialien mit

kleinerer Porengröße liegt T_m oberhalb des in Ethanol zugänglichen Temperaturbereichs (maximal 313 K), dementsprechend war es nicht möglich den molekularen Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Ab 313 K veränderten sich die Spektren unerwartet, die Effekte wurden auf den erhöhten Dampfdruck zurückgeführt.

Der Einfluss funktionaler Oberflächen auf T_m ist viel größer als der Einfluss der Porengröße. Im MPS-TMS beträgt die $T_m = 230$ K, obwohl die Porengröße kleiner als in MPS-5.4 ist. In UKON1 bzw. UKON2A ist T_m sogar unterhalb des charakterisierten Temperaturbereichs. Wie bereits erwähnt, wurde für die Auswertung nur der mobile Anteil der cw-ESR Spektren verwendet. In Konsequenz beeinflusst die Oberfläche das komplette Molekülverhalten in den Poren und damit auch die Einschränkungseffekte! Im Gegensatz dazu haben ^2H -NMR-Studien gezeigt, dass die größten Dynamikunterschiede für Gäste in Poren hauptsächlich nah an der Porenoberfläche zu erwarten sind.^{100, 102} Ob sich die TEMPONE-Moleküle nur in der Nähe der Porenoberfläche aufhalten kann hier nicht geklärt werden. Weiteren Aufschluss darüber könnten gepulste ESR-Experimente geben.¹³⁹

Als weiterer Beleg für den Einfluss der Porenoberfläche auf die mobile TEMPONE-Komponente kann die Rotationskorrelationszeit τ_r in den Organosilikaten betrachtet werden (**Tabelle 3**). τ_r hängt von der Mikroumgebung der Radikale und somit der Dynamik des umgebenden Lösungsmittels ab. Trotz identischer Porengröße und Lösungsmittel werden in den Organosilikaten unterschiedliche TEMPONE-Rotationskorrelationszeiten beobachtet. Das kann als weiterer Beleg dafür gesehen werden, dass die funktionellen Oberflächengruppen die gesamte Lösungsmitteldynamik in den Poren beeinflussen.

Tabelle 3. Vergleich von molekularer (ESR) und mesoskalen Diffusion (NMR) in verschiedenen Organosilikaten bei 298 K

Material	$D_{tr}^2(NMR)$ [$10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D_{tr}^2(EPR)$ [$10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$\tau_r(EPR)$ [10^{-11} s]
Keine Einschränkung	55.6 ± 0.1	81.6 ± 9.0	1.74
MPS-TMS	5.25 ± 0.06	14.06 ± 4.40	4.66
UKON1	10.10 ± 4.54	15.82 ± 0.66	4.45
UKON2A	17.60 ± 1.10	31.60 ± 2.18	3.55

Diffusion in mesoporösen Organosilikaten wurde an den in **Tabelle 3** genannten Materialien auf der molekularen Skala (cw-ESR) und Mesoskala (MAS-PFG-NMR) untersucht. Die Materialien besitzen kubische Porengeometrie und Porengrößen von ≈ 4.4 nm. Die detaillierte Charakterisierung kann in Kapitel 4.1.1.2 nachgelesen werden (**Tabelle 2**).

Offensichtlich haben die Oberflächengruppen signifikanten Einfluss auf die Diffusion in mesoporösen Organosilikaten. Die Bandbreite in der die Diffusionsgeschwindigkeit gesteuert werden kann beträgt $\Delta D_{tr} = 17 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und ist viel größer als für den untersuchten Porengrößenbereich ($\Delta D_{tr} = 6 \cdot 10^{-11}$

m^2s^{-1}). Im Fall von UKON2A hat D_{tr} gerade einmal um 61 % abgenommen. In allen Materialien ist die molekulare Diffusion schneller als die Mesoskalendiffusion und zeigt den erwarteten Skaleneffekt. Die Oberflächenpolarität in den Materialien nimmt von MPS-TMS (Trimethylsilyl-Oberfläche) über UKON1 (Brombenzol- und Silanol-Gruppen) hin zu UKON2A (Benzoessäure- und Silanol-Gruppen) zu. In der gleichen Richtung nimmt auch die Diffusion zu, eine Korrelation mit der Oberflächenadsorption konnte jedoch nicht festgestellt werden (siehe ESR-Spektren Kapitel 7.4.3.5-7). Aufgrund der Diversität der Materialien können in ganz unterschiedlichem Maße van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken zwischen der Porenoberfläche, dem Lösungsmittel und der Spinsonde auftreten. Zudem besitzt TEMPONE, wie bereits für 3CP im vorigen Kapitel diskutiert wurde, potentiell amphiphilen Charakter. Der Zusammenhang zwischen Diffusion und den Materialeigenschaften in mesoporösen Organosilikaten ist sehr komplex und kann hier nicht abschließend geklärt werden.

Abschließend wurde der Zusammenhang der molekularen bzw. mesoskalen Diffusion mit der makroskopischen Diffusion durch ESR-Bildgebung untersucht. Da sich ESR-Bildgebung immer noch in der Entwicklung befindet und das Studium der Diffusion in eingeschränkten Systemen die Anforderungen weiter erhöht,^{128, 186} können im Rahmen dieses Kapitels nur erste Ergebnisse präsentiert werden. Dies kann daran illustriert werden, dass parallel zu dieser Arbeit, die ESR-Bildgebung, inklusive dem Messverfahren, an der Universität Konstanz von Martin Spitzbarth^{2*} erstmals etabliert worden ist. Im Rahmen der Diffusionsexperimente war ein kritischer Punkt die richtige Probenpräparation. Die endgültige Probenvorbereitung zur Diffusionsmessung, in Form

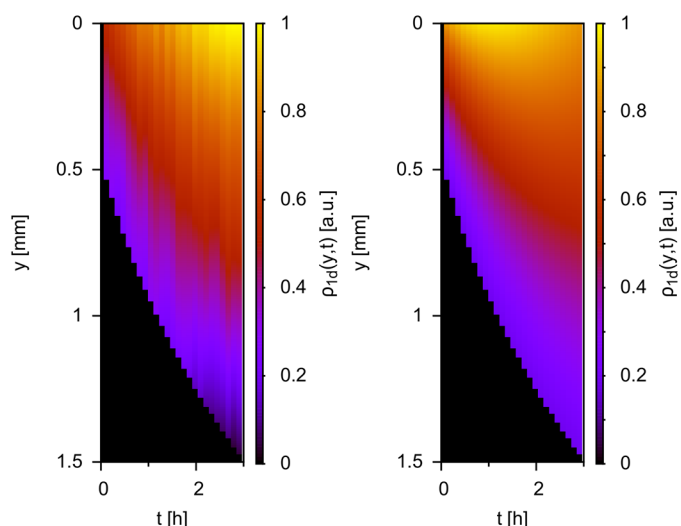


Abbildung 54. Makroskalendiffusion von oben nach unten von TEMPONE durch einen monolithischen MPS-5.4-Partikel. Links sind die experimentellen Daten einer 1D-Projektion der Spindichte während der Diffusion dargestellt, rechts die dazugehörige Simulation. (Reprinted with permission from¹⁷⁶. Copyright (2015) American Chemical Society.)

dessen, dass eine Kapillare mit einer Spinsondenlösung auf die Partikel aufgesetzt und durch einen Schrumpfschlauch abgedichtet wird, war eine Idee meinerseits, die Umsetzung erfolgte wiederum durch M. Spitzbarth und T. Lemke. Für die Auswertung, auf Basis der Gleichungen 37 und 38 (siehe nächste Seite), wurde von Martin Spitzbarth ein Auswertungsprogramm in Matlab entwickelt. An der Auswertung habe ich mit meinem Materialwissenschaftlichen Hintergrundwissen mitgearbeitet um die Auswertung

^{2*} Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Malte Drescher, Universität Konstanz, Fachbereich Chemie

hinsichtlich der Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern. Die Interpretation und Einordnung der Ergebnisse in einem materialwissenschaftlichen Kontext, wie sie hier wiedergegeben ist, erfolgte wieder von mir.

Die makroskopische Diffusion wurde an einem mit Ethanol getränkten und zur Seite durch einen Schrumpfschlauch abgedichteten Partikel gemessen, an den von oben eine Glaskapillare mit einer hochkonzentrierten TEMPONE-Lösung angesetzt wurde. Die Diffusion der TEMPONE-Lösung ins Innere des Partikels wurde mit ESR-Bildgebung beobachtet, indem senkrecht zum äußeren Magnetfeld ein magnetischer Feldgradient angelegt und alle 390 s ein Spektrum aufgezeichnet wurde. **Abbildung 54** zeigt die 1D-Projektion der beobachteten Spindichte $\rho_{1d}(y, t)$ von TEMPONE während der Diffusion durch einen monolithischen MPS-5.4-Partikel. Zur Auswertung des Experiments wurde $\rho_{1d}(y)$ im



Abbildung 55. MPS-5.4 Partikel nach dem ESR-Bildgebungsexperiment und Entnahme aus dem Schrumpfschlauch (Maßstab 200 μ m). Oben ist die Seite von der aus die TEMPONE-Lösung aus einer Kapillare durch den Partikel diffundiert ist. (Für die weiteren Partikel siehe Kapitel 7.4.3.9)

Eine exakte Messung der Makrodiffusion in anderen Materialien war nicht möglich, da entweder die verwendeten Partikel zu klein oder zu unregelmäßig geformt waren oder, der Schrumpfschlauch die seitliche Oberfläche nicht richtig verschlossen hat und Diffusion um die Partikel herum stattfinden konnte. **Abbildung 55** illustriert dies für den untersuchten MPS-5.4 Partikel. Die Oberfläche ist

räumlichen Bereich zwischen $y = 0$ und $y = R$ mit der Startbedingung $c(t = 0, y) = 0$ numerisch simuliert durch Lösen der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(t, y) = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial}{\partial y} c(t, y) \right) \quad (37)$$

Der Zufluss von TEMPONE am oberen Rand der Probe wurde anhand der Änderung der Gesamtspindichte bestimmt:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(t, 0) = \frac{d}{dt} \int_0^R c(t, y) dy \quad (38)$$

Das Ergebnis einer numerischen Simulation der geringsten Fehlerquadrate ist in **Abbildung 54** gezeigt. Der Fluss durch das Material kann mit hoher Präzision mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D_{tr, makro}^{MPS-5.4} = 7.07(\pm 2.2) \cdot 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

beschrieben werden. Der Wert ist in der richtigen Größenordnung und zeigt eine geringe Abnahme im Vergleich zur Mesoskala, aufgrund der Zunahme der Materialparameter wie z.B. Korngrenzen.

unregelmäßig geformt und zeigt vereinzelte Risse in denen die Diffusion nur wenig eingeschränkt wird. In Konsequenz wurden für die anderen Materialien zu große Diffusionskoeffizienten erhalten. So wurde in MPS-12.2 $D_{tr,makro}^{MPS-12.2} = 2.55(\pm 0.8) \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ und in MPS-TMS $D_{tr,makro}^{MPS-TMS} = 1.62(\pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ gefunden (für die ESR-Daten und Partikelbilder siehe Kapitel 7.4.3.9). Eine Untersuchung der makroskopischen Diffusion in UKON1 oder UKON2A fand nicht statt, da die Materialien in Form von Pulvern erhalten wurden.

Für genauere Ergebnisse zur Makroskalendiffusion werden größere, regelmäßig geformte Partikel benötigt. Daher wurden für weitere Untersuchungen von A. Schachtschneider^{3*} monolithische, zylinderförmige Aerogele synthetisiert. Zum Einen wurde ein reines Silikat-Aerogel, im Folgenden SILICA-GEL genannt, und zum Anderen ein UKON1-Aerogel (UKON1-GEL) hergestellt. Die Materialien besitzen fast identische Oberflächen von 684.6 m²/g (SILICA-GEL) und 680.9 m²/g (UKON1-GEL) und vergleichbare Porengrößenverteilungen (**Abbildung 56a,b**). Da die N₂-Physisorption nicht gut zur Charakterisierung großer Makroporen geeignet ist, wurden zusätzlich SEM-Aufnahmen angefertigt (**Abbildung 56c,d**). Diese bestätigen die poröse Struktur und zeigen vergleichbare Porositäten. Die Materialien sind von daher geeignet um in ihnen Diffusion zu vergleichen.

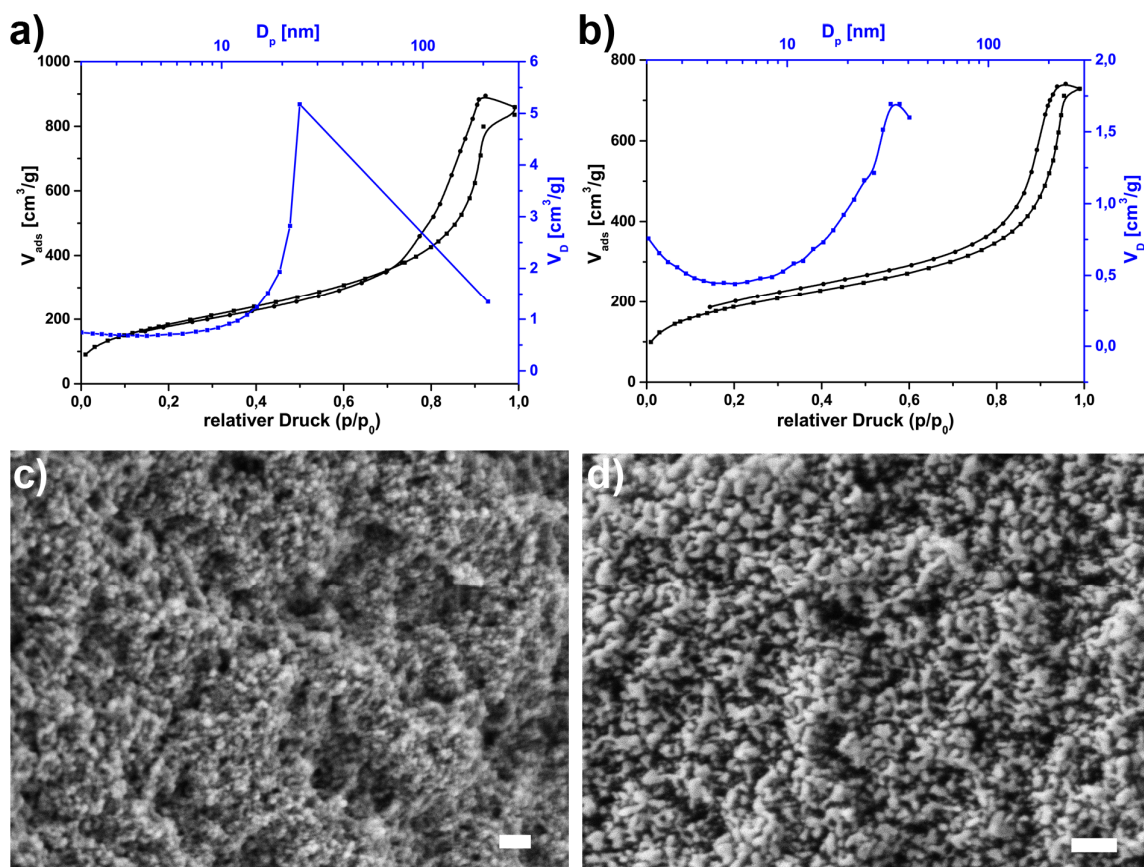


Abbildung 56. Ausgewählte analytische Daten von SILICA-GEL (a,c) und UKON1-GEL (b,d). a+b) N₂-Physisorptionsisotherme (schwarz) und Porengrößenverteilung (blau); c+d) SEM Aufnahme (Maßstab 200 nm).

^{3*} Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sebastian Polarz, Universität Konstanz, Fachbereich Chemie

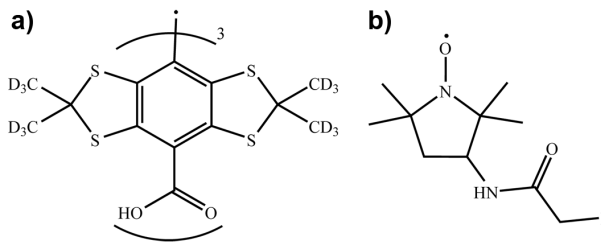


Abbildung 57. Struktur der a) Trityl- und b) IPSL-Spinsonde.

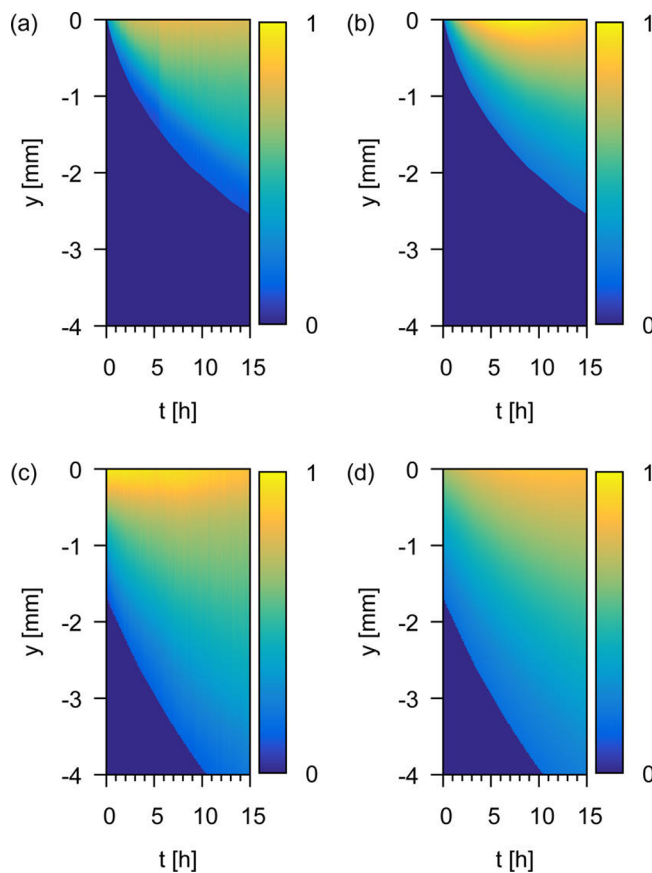


Abbildung 58. Experimentell beobachtete (a,c) und simulierte (b,d) Spindichte $\rho_{1d}(y, t)$ von Trityl (a,b) und IPSL (c,d) für verschiedene Zeitpunkte innerhalb von UKON1-GEL. (Reprinted with permission from¹⁷⁶. Copyright (2015) American Chemical Society.)

monolithischen Materialien ermöglicht die Beobachtung der Diffusion über längere Zeitskalen und Wegstrecken als in den mesoporösen Partikeln zuvor (**Abbildung 54**) und zeigt klare Unterschiede zwischen Trityl und IPSL.

Die Auswertung erfolgte nach der gleichen Methodik wie zuvor für die mesoporösen Partikel (Gleichung 37 und 38) und liefert die in **Abbildung 59** gezeigten Diffusionskoeffizienten. Trityl diffundiert in beiden Materialien langsamer als IPSL. Durch Zugabe von 10 % (m/m) Glycerol (Propan-1,2,3-triol) kann die Viskosität der Lösung erhöht und die Diffusion der Spinsonden verlangsamt werden, ohne dass sich die Lösungsmittel-Spinsonde- oder Lösungsmittel-Oberfläche-Wechselwirkungen signifikant ändern sollten. Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten von UKON1-

Da innerhalb der Aerogele die einschränkenden Bedingungen nicht vergleichbar mit den definierten Porengrößen der mesoporösen Materialien sind, sind die folgenden Ergebnisse unabhängig von den vorigen Diffusionsstudien zu betrachten und die Ergebnisse wurden separat veröffentlicht.¹⁷⁷ Als Testsubstanzen für die Diffusionsstudien wurden Tris(8-carboxy-2,2,6,6-perdeuterotetramethyl-benzo[1,2-d:4,5-d']-bis(1,3)-dithiol)-methyl, kurz Trityl, und 3-(2-Iodoacetamido)-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (IPSL) in Ethanol verwendet (**Abbildung 57**).

Für die Messung der Diffusion wurden ca. 8-10 mm große Stücke der der mit Ethanol gefüllten zylinderförmigen Materialien mit einer Kapillare verbunden, die die gewünschte Spinsondenlösung (2 mM im Fall von Trityl bzw. 10 mM bei IPSL) enthält, und nach außen durch einen Schrumpfschlauch abgedichtet.

Abbildung 58 zeigt den Durchfluss von Trityl und IPSL durch einen UKON1-GEL-Monolithen. Die Verwendung der

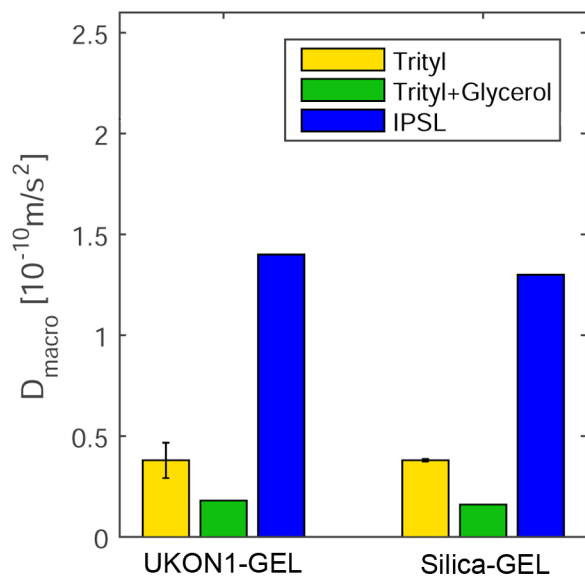


Abbildung 59. Makroskalen Diffusionskoeffizienten von Trityl und IPSL in den Aerogelen UKON1-GEL und Silica-GEL. Für Trityl wurde die Standardabweichung aus verschiedenen Messungen mit verschiedenen Monolithen der gleichen Synthesecharge bestimmt.

GEL mit SILICA-GEL zeigt annähernd identische Diffusionskoeffizienten, trotz der komplett unterschiedlichen Porenoberflächen. Da die Spinsonden keine spezifischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingehen, müssen die Diffusionsunterschiede auf der unterschiedlichen Molekülgröße von Trityl und IPSL beruhen. Da in den Spektren keine immobile (adsorbierte) Komponente beobachtet wurde, muss sich D_{tr} hauptsächlich aufgrund der Gewundenheit/Verworrenheit - im Gegensatz zu einem idealen zylinderförmigen Porensystem - reduziert haben. Ein Maß für die Gewundenheit α der Poren kann aus dem

Verhältnis von eingeschränkter zu nicht eingeschränkter Diffusion erhalten werden:^{98, 187, 188}

$$\alpha = \frac{D_{tr, frei}}{D_{tr, eingeschränkt}} \quad (39)$$

Eine Berechnung von α liefert für Trityl $\alpha_{UKON1-GEL}(Trityl) = \alpha_{Silica-GEL}(Trityl) \approx 6.4$ und für IPSL im Durchschnitt ebenfalls $\alpha \approx 6.4$ ($\alpha_{UKON1-GEL}(IPSL) \approx 6.2$ und $\alpha_{Silica-GEL}(IPSL) \approx 6.6$) und bestätigt die Annahme dass die Diffusion von Trityl und IPSL aufgrund der Gewundenheit der Poren abgenommen hat. Die Ergebnisse zeigen, dass die ESR-Bildgebung einen präzisen Einblick in die Diffusion von Gästen in Aerogelen gewähren kann (siehe auch Kapitel 4.3).

Zusammengefasst hat die Studie gezeigt, dass Diffusion ein enorm komplexer Prozess innerhalb poröser Materialien ist. Ausgehend von der molekularen Diffusion (< 10 nm) über die Mesoskala (10 nm – 10 μ m) hin zur Makroskala (μ m – mm) beeinflussen immer mehr Faktoren die Diffusion. Diese Faktoren beginnen mit Lösungsmittel-Spinsonden Wechselwirkungen, Spinsonden-Oberflächen Wechselwirkungen, Lösungsmittel-Oberflächen Wechselwirkungen und Einschränkungseffekten auf der molekularen Skala und setzen sich auf der Mesoskala mit Größe, Anordnung und Konnektivität der Poren fort und werden auf der Makroskala zum Beispiel durch Phasengrenzen oder ganz allgemein durch die Temperatur vervollständigt. Mit cw-ESR Spektroskopie konnte die molekulare Diffusion untersucht und darüber hinaus eine Fülle an zusätzlichen Informationen gewonnen werden, die mit herkömmlichen Diffusionstechniken nicht zugänglich sind. Diese Informationsfülle beruht auf einer detaillierten Auswertung der intermolekularen Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Wechselwirkung und

Spinaustausch) und wird durch eine enorme Komplexität in der Auswertung erkaufte, weshalb genau auf die Bedingungen unter denen die Diffusion untersucht wird achtgegeben werden muss. Daher wurden die Ergebnisse durch MAS-PFG-NMR Studien abgesichert, die unabhängig von intermolekularen Wechselwirkungen ausgewertet werden kann. Parallel ermöglicht sie den Zugang zur Mesoskalendiffusion. So konnte gezeigt werden, dass für hohe Konzentrationen komplementäre Ergebnisse zwischen cw-ESR und MAS-PFG-NMR erzielt werden.

Mit beiden Techniken konnte in mesoporösen Silikaten eine Abnahme der Diffusion mit kleiner werdenden Porengrößen beobachtet werden, ein Skaleneffekt war jedoch aufgrund schwacher Oberflächenwechselwirkungen (Porenoberflächenadsorption) nicht zu erkennen. In Materialien mit funktionellen Oberflächen konnten die Unterschiede zwischen molekularer und Mesoskala-Diffusion aufgelöst und eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit zu größeren Skalen beobachtet werden. Mit zunehmender Oberflächenpolarität (von MPS-TMS über UKON1 zu UKON2A) nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit von TEMPONE bzw. TEMPONE-OH zu und die Oberflächenwechselwirkung ab.

Darüber hinaus ermöglichte die cw-ESR einen detaillierten Einblick in die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Spinaustausch zwischen TEMPONE-Radikalen in mesoporösen Materialien. Dies wurde anschaulich an der Temperatur minimaler Linienbreite T_m gezeigt, bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spinaustausch gleich groß sind, und die sich in den Materialien deutlich unterscheidet. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis im Hinblick auf potentielle Anwendungen wie Katalyse oder Reaktionen unter einschränkenden Bedingungen. In einem Material, in dem viel Spinaustausch beobachtet wird, kollidieren die Moleküle viel öfter miteinander, und eine intermolekulare Reaktion läuft schneller ab, als in einem Material in dem wenig Spinaustausch beobachtet wird.

Vervollständigt wurden die Diffusionsstudie durch Untersuchungen auf der Makroskala durch ESR-Bildgebung. ESR-Bildgebung ermöglichte den Durchfluss einer Radikallösung mit hoher zeitlicher und örtlicher Auflösung zu verfolgen und so Diffusion innerhalb poröser Materialien über mehrere Millimeter Weglänge hinweg zu charakterisieren. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten waren in der richtigen Größenordnung, der Skaleneffekt jedoch nicht immer zu sehen, da eine Diffusion außerhalb der verwendeten Partikel aufgrund ihrer unregelmäßigen Oberfläche nicht ausgeschlossen werden konnte. Bessere Ergebnisse konnten für große Aerogelmonolithe und die Spinsonden Trityl und IPSL erzielt werden. Die Diffusion der Spinsonden durch ein UKON1-Aerogel und Silica-Aerogel zeigte, dass ihre Diffusion maßgeblich von der Gewundenheit der Poren bestimmt wird.

4.3. Diffusionsunterschiede auf Basis diastereotoper Wechselwirkungen zwischen 3CP und Aminosäure-funktionalisierten Organosilikaten

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, wie sich unterschiedliche Oberflächengruppen und Lösungsmittel auf die Adsorptionseigenschaften und Diffusion von Nitroxiden in mesoporösen Materialien auswirken. Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen reichten von minimalen Auswirkungen (geringe Oberflächenadsorption oder Einschränkungseffekte, schnelle Diffusion) bis zu quantitativer Adsorption und starken Einschränkungseffekten. Ein bisher außer Acht gelassener Aspekt bei der Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen sind diastereotopere Wechselwirkungen zwischen chiralen Molekülen und chiralen Oberflächengruppen poröser Materialien. Bedenkt man den weltweit steigenden Bedarf enantiomerenreiner chiraler Substanzen, der mit einer starken Zunahme kosteneffektiver und zuverlässiger Synthese und Trennung verbunden ist,¹⁶ ergibt sich für poröse (monolithische) Organosilikate ein bedeutendes Einsatzgebiet in der chiralen Chromatographie.¹⁸⁹ Das Ziel dieses Kapitels ist mit ESR-Spektroskopie die für eine chromatographische Trennung notwendigen Oberflächenwechselwirkungen auf der molekularen Skala zu verstehen und mit der makroskopischen Separierung zu verknüpfen, um und so ein tieferes Verständnis für diese Prozesse zu erhalten. Zum besseren Verständnis des Adsorptionsprozesses sollen einfache chirale Selektoren in Form von Aminosäuren verwendet werden. Für das Studium der diastereotopen Oberflächenwechselwirkung kann die Spinsonde 3CP verwendet werden.

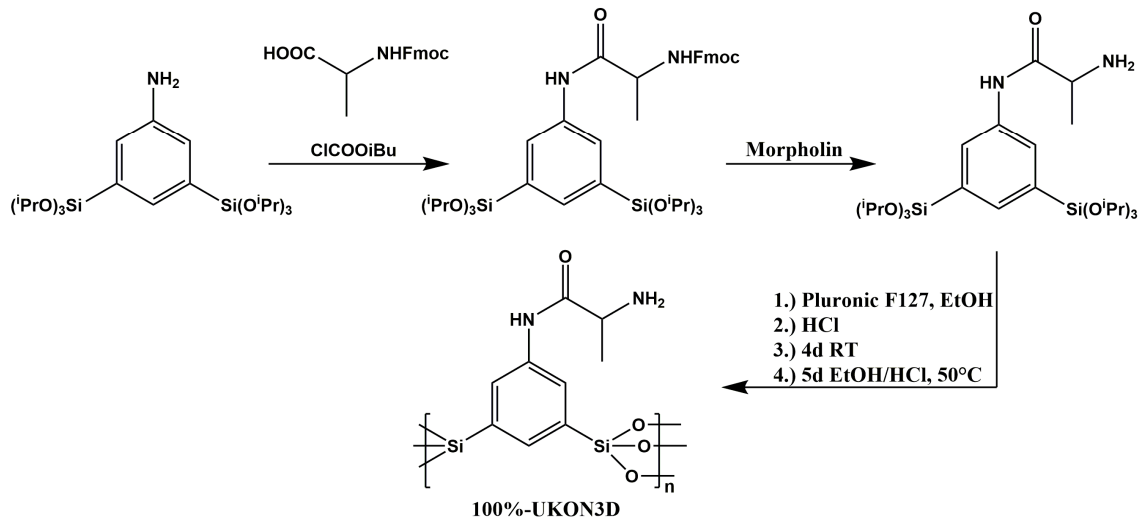
Das folgende Kapitel beschreibt zuerst die Synthese neuer chiraler, aminosäurehaltiger Organosilikate in Form mesoporöser Materialien und monolithischer Aerogele (Kapitel 4.3.1). Entsprechend der Vorarbeiten sollten sich die mesoporösen Materialien sehr gut für die Charakterisierung der Oberflächenwechselwirkung und Einschränkungseffekte, die Aerogele gut zur Beobachtung der Diffusion eignen. Zuerst erfolgt die Charakterisierung der Oberflächenwechselwirkungen mit cw-ESR-Spektroskopie an enantiomerenreinem 3CP, anschließend die Diffusionsuntersuchungen an den Aerogelen mit ESR-Bildgebung. Die langen Diffusionswege über Millimeter hinweg können zur Einschätzung der Trennleistung der chiralen Materialien dienen (Kapitel 4.3.2).

4.3.1. Synthese Aminosäure-funktionalisierter poröser Organosilikate

Die diastereotopen Wechselwirkungen von 3CP sollen an drei verschiedenen Materialien charakterisiert werden. Zum einen sollten Alanin- und Serin-funktionalisierte PMOs hergestellt und untersucht werden, da sie sehr ähnliche Seitenketten besitzen. Alanin, als einfachste chirale Aminosäure, besitzt eine Methyl-Gruppe als Seitenkette, Serin hingegen eine Hydroxymethylen-Gruppe mit einem etwas vergrößerten sterischen Anspruch. Zum anderen wurden poröse Organosilikate durch Co-Kondensation von APTES und TEOS hergestellt, die in einem zweiten Schritt

mit Serin postfunktionalisiert wurden. Die Organosilikate wurden sowohl in Form von mesoporösen Materialien als auch Aerogelen hergestellt.

Die Darstellung des Alanin-funktionalisierten PMOs 100%-UKON3D (die 100% sollen darauf hinweisen, dass hier ausschließlich der PMO-Precursor zur Materialsynthese verwendet wurde, im Gegensatz zu den später beschriebenen, mit TEOS co-kondensierten Materialien) erfolgte nach der literaturbekannten Vorschrift von Kuschel et al. ausgehend von 3,5-Bis-triisopropoxysilyl-Anilin.¹³⁰



Schema 12. Synthese von 100%-UKON3D aus L-3,5-Bis-triisopropoxysilylanilin-Ala-NH₂.¹³⁰

Da der Precursor bereits literaturbekannt ist, soll hier auf eine Charakterisierung verzichtet werden. Die Materialsynthese wurde analog zu Kapitel 4.1.1.2 mit Pluronic F127 im sauren Medium durchgeführt. Allerdings konnte, wie bereits in früheren Versuchen gezeigt wurde, kein gut strukturiertes Material erhalten werden (**Abbildung 60**).¹⁹⁰

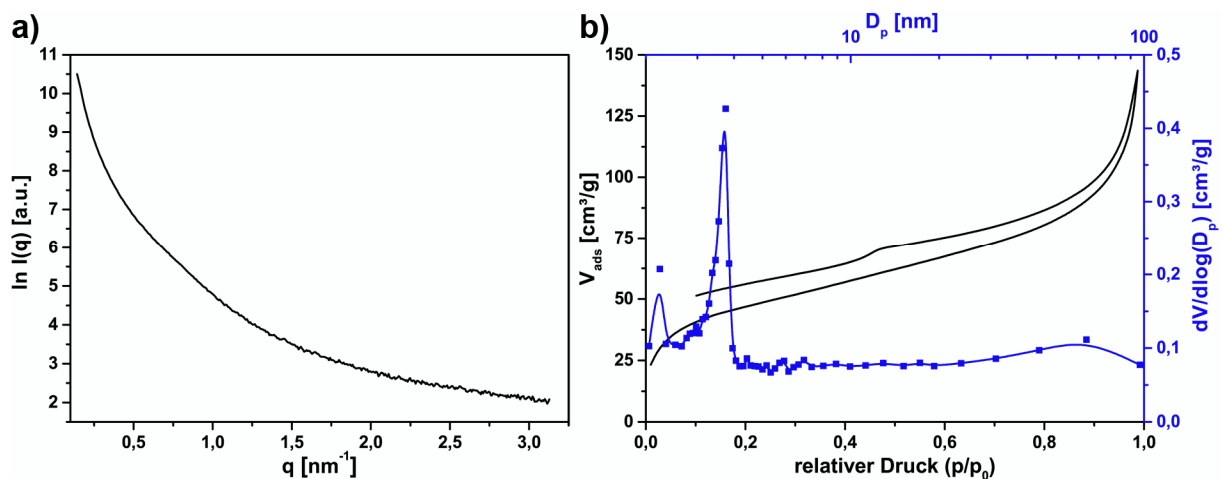
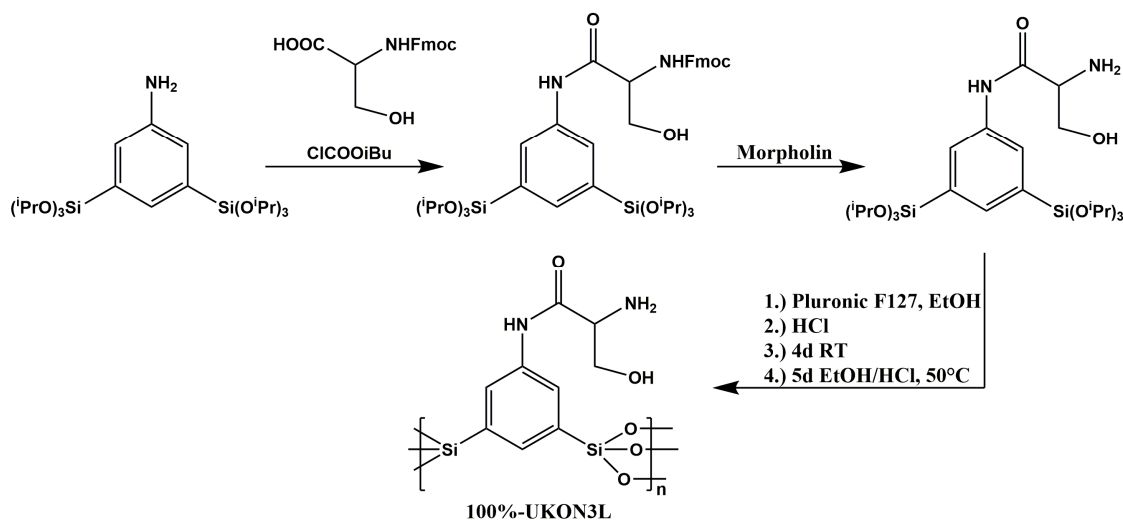


Abbildung 60. Ausgewählte Analytik zur Strukturaufklärung von 100%-UKON3D: a) SAXS, b) N₂-Physisorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau).

Das SAXS zeigt einen kontinuierlichen Intensitätsabfall mit einer schwach ausgeprägten Schulter um $q = 0.83 \text{ nm}^{-1}$, entsprechend einer wenig geordneten mesoporösen Struktur (**Abbildung 60a**). In

Übereinstimmung dazu kann in der N₂-Physisorption kein ausgeprägter Kondensationsschritt beobachtet werden und die BET-Oberfläche beträgt lediglich 168.7 ± 1.5 m²/g. Die rasche Hydrolyse- und Kondensationskinetik des Precursors führte innerhalb kürzester Zeit zur Bildung eines inhomogenen Materials.

Für den neu synthetisierten, Serin-funktionalisierten Precursor 2-Amino-N-(3,5-bis-(triisopropoxysilyl)phenyl)-3-hydroxypropanamid (**Schema 13**) konnte die Hydrolyse- und Kondensationskinetik besser kontrolliert werden:



Schema 13. Synthese von 100%-UKON3L ausgehend von 2-Amino-N-(3,5-bis(triisopropoxysilyl)phenyl)-3-hydroxypropanamid.

Die Precursorsynthese erfolgte analog zu der des UKON3D-Precursors: ausgehend von 3,5-Bis-triisopropoxysilyl-anilin wird zunächst die Fmoc-geschützte Aminosäure eingeführt und im zweiten Schritt die Schutzgruppe abgespalten (**Schema 13**).

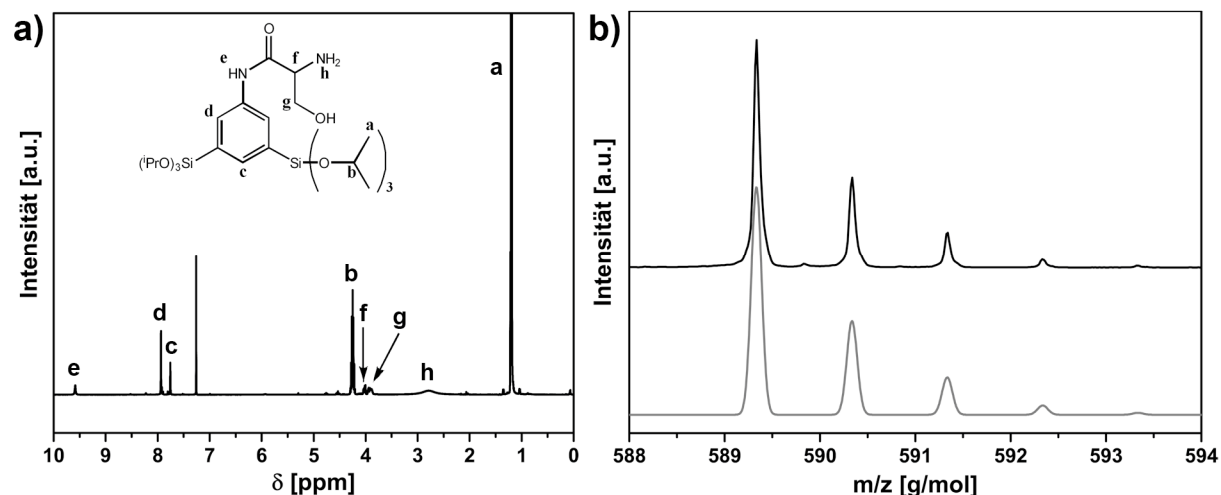


Abbildung 61. Charakterisierung des Precursors 2-Amino-N-(3,5-bis(triisopropoxysilyl)phenyl)-3-hydroxypropanamid durch
a) ¹H-NMR und b) ESI-MS-Messung (schwarz) und Simulation (grau) des MH⁺ Ions.

Das ¹H-NMR-Spektrums belegt die Zusammensetzung des Precursors (**Abbildung 61a**). Das Signal bei δ = 9.58 ppm zeigt die Knüpfung der Amidbindung an. Ein unterstützendes HMBC-Spektrum (nicht

zeigt) belegte dies durch Korrelationssignale des Amidprotons mit dem angrenzenden Kohlenstoffatom des Phenylrings und der Carbonylgruppe. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung des Precursors am Isotopenmuster der Verbindung in der ESI-MS belegt (**Abbildung 61b**).

Die Kinetik der Materialsynthese konnte durch Anpassung der Säure- und Lösungsmittelmengen auf ein immer noch schnelles, kontrollierbares Niveau reduziert werden. So war es möglich ein Material mit lamellarer Struktur, erkennbar an den äquidistanten Reflexen $q_{[100]} = 0.45 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[200]} = 0.90 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{[300]} = 1.34 \text{ nm}^{-1}$ im SAXS-Diffraktogramm, herzustellen (**Abbildung 62a**). Während der Templatextraktion zerfällt die Struktur zu einem Material geringerer Ordnung und geringer BET-Oberfläche von $195.8 \pm 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Form der N_2 -Isotherme zeigt, dass durch die Extraktion, und dem damit verbundenen Kollaps der lamellaren Struktur, eine breite Porengrößenverteilung mit Makroporen und teilweise verstopften Mesoporen gefunden wird (**Abbildung 62b**).

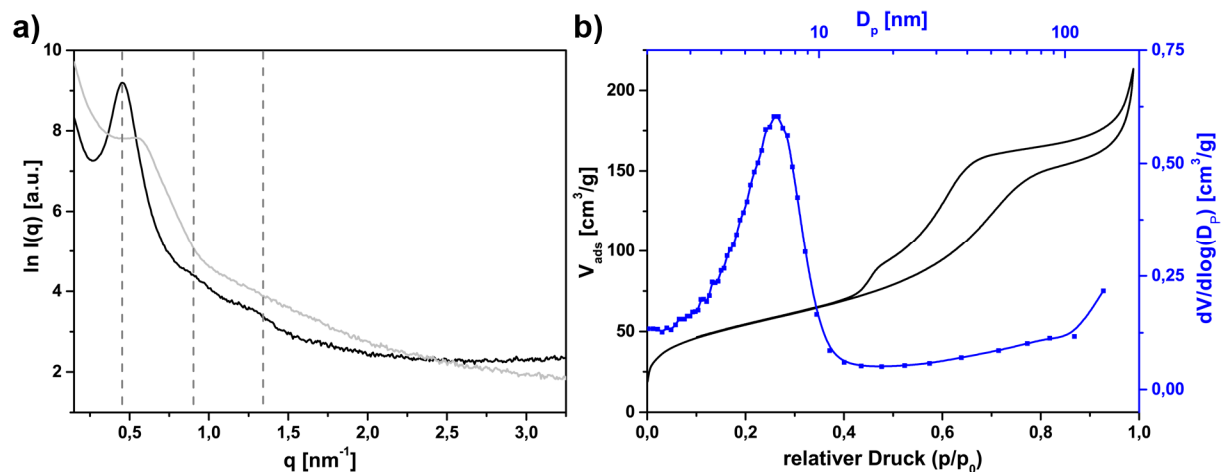
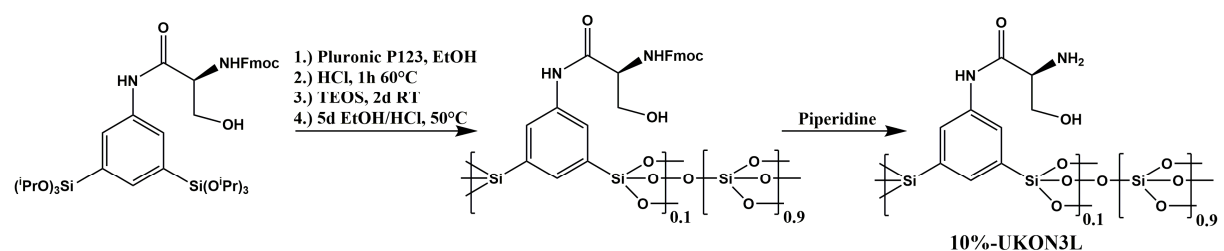


Abbildung 62. Ausgewählte analytische Daten von 100%-UKON3L: a) SAXS-Diffraktogramm vor (schwarz) und nach (hellgrau) der Extraktion. Die gestrichelten Linien repräsentieren die q -Werte der lamellaren Phase b) N_2 -Physisorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau).

Eine weitaus bessere Methode zur Überwindung der strukturellen Probleme und zur Kontrolle der Reaktionskinetik wurde durch Cokondensation der Materialien mit TEOS, und Reduktion des chiralen Precursors auf 5% bzw. 10% erreicht. Einen Schlüsselschritt stellte die Verwendung des nicht entschützten Precursors dar, da dieser den pH-Wert nicht erhöht und eine langsamere Reaktionskinetik aufweist. Die Synthese ist im Folgenden exemplarisch für UKON3L gezeigt:



Schema 14. Syntheschema für mit TEOS co-kondensierte, chirale Organosilikate am Beispiel eines L-Serin-funktionalisierten Materials.

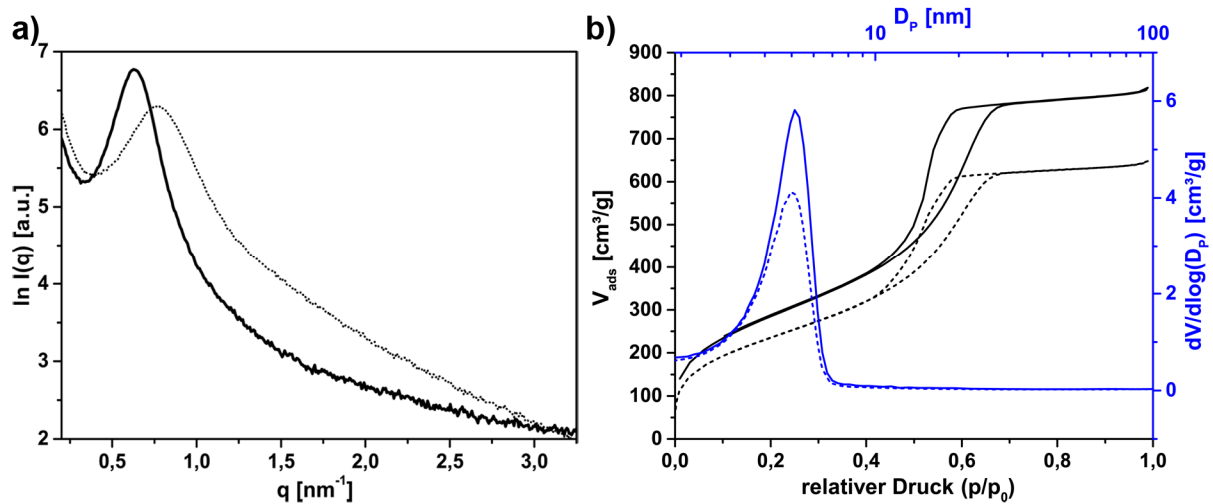


Abbildung 63. Strukturelle Analytik von 10%-UKON3L. a) SAXS-Diffraktogramm und b) N_2 -Physorptionisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau) jeweils vor (durchgehende Linien) und nach der Extraktion (gestrichelte Linien).

Nach einer Stunde Prähydrolyse bei 60°C erfolgt die Zugabe von TEOS und die gemeinsame Umsetzung zum Material. Anschließend wurde das Templat in 50 wt.% HCl in Ethanol extrahiert und das Material mit Piperidin entschützt. Das SAXS-Diffraktogramm des Materials zeigt einen intensiven Reflex bei $q_{[100]} = 0.76 \text{ nm}^{-1}$, entsprechend einem mittleren Porenabstand von 8.2 nm (**Abbildung 63a**). Die Größe und geringe Polarität der Fmoc-Schutzgruppe stört die Selbstanordnung der Templatphase und führt zu einer geringeren Mesoskalenordnung der Poren im Vergleich zum 100%-UKON3L. Für die bessere Reproduzierbarkeit der Materialien wurde dies jedoch bewusst in Kauf genommen. Die N_2 -Physorption zeigt einen steilen Kondensationsschritt mit einer schmalen Porengrößenverteilung um 5.1 nm (**Abbildung 63b**). Diese ist mit den Porengrößen der Materialien der vorigen Kapitel vergleichbar und gut geeignet für die Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die erfolgreiche Entschützung kann ebenfalls an der N_2 -Physorption beobachtet werden. Mit Entfernung der Fmoc-Gruppe nimmt die BET-Oberfläche von $1056.2 \pm 2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $876.8 \pm 2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ab. Die Co-

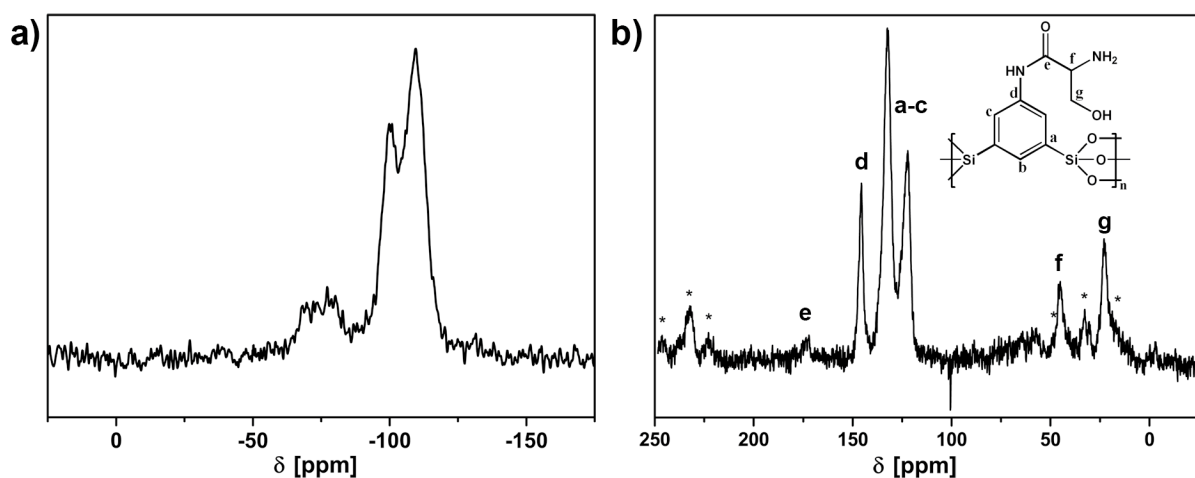


Abbildung 64. Analytik der Zusammensetzung von 10%-UKON3L. a) ^{29}Si -one pulse NMR und b) ^{13}C -hpdec NMR. Die Sterne kennzeichnen Rotationseitenbanden.

Kondensation stellt damit, im Rahmen der Doktorarbeit, die beste Route zur Synthese mesoporöser Organosilikate mit chiralen Oberflächen dar.

Die Zusammensetzung des Materials wurde mit NMR-Spektroskopie analysiert (**Abbildung 64**). Das ²⁹Si-NMR zeigt im Übereinstimmung mit der eingesetzten Stoffmenge, einen Anteil von 20:90 mol % für die T_x:Q_y-Zentren (da der Organosilikatprecursor zwei hydrolysierbare Silizium-Spezies trägt). Das ¹³C-NMR bestätigt, dass das organische Strukturmotiv erhalten bleibt und das Templat vollständig entfernt wurde. Signale für etwaige Reste der Fmoc-Schutzgruppe werden nicht beobachtet.

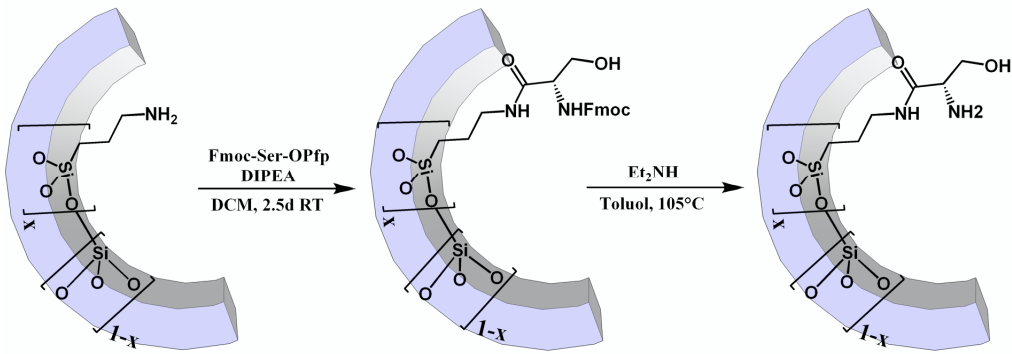
Tabelle 4. Analytische Daten der extrahierten und entschützten chiralen PMOs mit Alanin- (UKON3D) und Serin-Gruppen (UKON3L) sowie der postfunktionalisierten Organosilikate mit Serin (MPS-SER).

Material	Chirale Gruppe	Porenabstand* [nm]	Porengröße [‡] [nm]	kumulatives Porenvolumen [‡] [cm ³ /g]	BET-Oberfläche [‡] [m ² /g]
10%-UKON3D	L-Alanin	8.4	4.3	0.90	863.8 ± 3.9
100%-UKON3D	L-Alanin	-	3.7	0.21	168.7 ± 1.5
5%-UKON3L	L-Serin	9.1	5.6	1.61	861.0 ± 1.9
10%-UKON3L	L-Serin	9.9	5.0	1.05	876.8 ± 2.3
12,5%-UKON3L	L-Serin	9.3	4.5	1.61	1068.2 ± 4.9
100%-UKON3L	L-Serin	11.3	6.7	0.34	195.8 ± 0.4
5%-SER-MPS [‡]	L-Serin	10.5	7.4	0.57	355.7 ± 0.7
10%-SER-MPS [‡]	L-Serin	10.5	8.0	0.75	407.5 ± 0.7
15%-SER-MPS	L-Serin	9.5	4.4	0.20	258.8 ± 2.0

[‡] aus N₂-Physisorption bei 77.3 K; *aus q_[100] des SAXS-Diffraktogramms ; [‡]2D-hexagonale Porenstruktur

Die Syntheseroute konnte im Folgenden auf verschiedene Zusammensetzungen und die UKON3D-Synthese übertragen werden (für einen Überblick siehe **Tabelle 4**). Sowohl konnte der Anteil des Serin-Precursors von 5% bis 12.5% in UKON3L variiert werden, und ein gut strukturiertes 10%-UKON3D Material mit Alanin-Gruppen erhalten werden. Die co-kondensierten Materialien besitzen, im Gegensatz zu den reinen PMOs, hohe Oberflächen, Porositäten und definierte, schmale Porengrößenverteilungen.

Um den Einfluss eines flexiblen Materialrückgrates auf die Diastereoselektivität der Oberflächenadsorption zu charakterisieren, wurden Materialien hergestellt, in denen die Serin-Gruppe über eine C₃-Alkylkette an das Silikat gebunden ist. Hierfür wurden Aminopropyl-funktionalisierte SBA-15-Analoga verwendet, deren Aminopropyl-Gehalt von 5 % bis 15 % variiert wurde.¹⁹¹ Anschließend erfolgte die Postfunktionalisierung zu dem mit L-Serin-Gruppen modifizierten Material x%-SER-MPS (**Schema 15**). X% steht für den Anteil Aminopropyl-Gruppen im Material und den maximalen Postfunktionalisierungsgrad mit Serin-Gruppen; MPS dafür, dass hier mesoporöse Organosilikate statt und



Schema 15. Synthese von L-Serin funktionalisiertem, mesoporösen Organosilikaten (SER-MPS) ausgehend von Aminopropyl-modifiziertem SBA-15.

PMOs verwendet wurden. Um eine quantitative Reaktion mit der Oberfläche zu gewährleisten, wurde der Pentafluorphenol-Aktivester (OPfp) des Fmoc-geschützten L-Serins verwendet. Die Charakterisierung der Materialien soll exemplarisch an 10%-SER-MPS erfolgen. Für die Charakterisierung der übrigen Funktionalisierungsgrade und Vorläufermaterialien sei auf **Tabelle 4** bzw. den Anhang verwiesen.

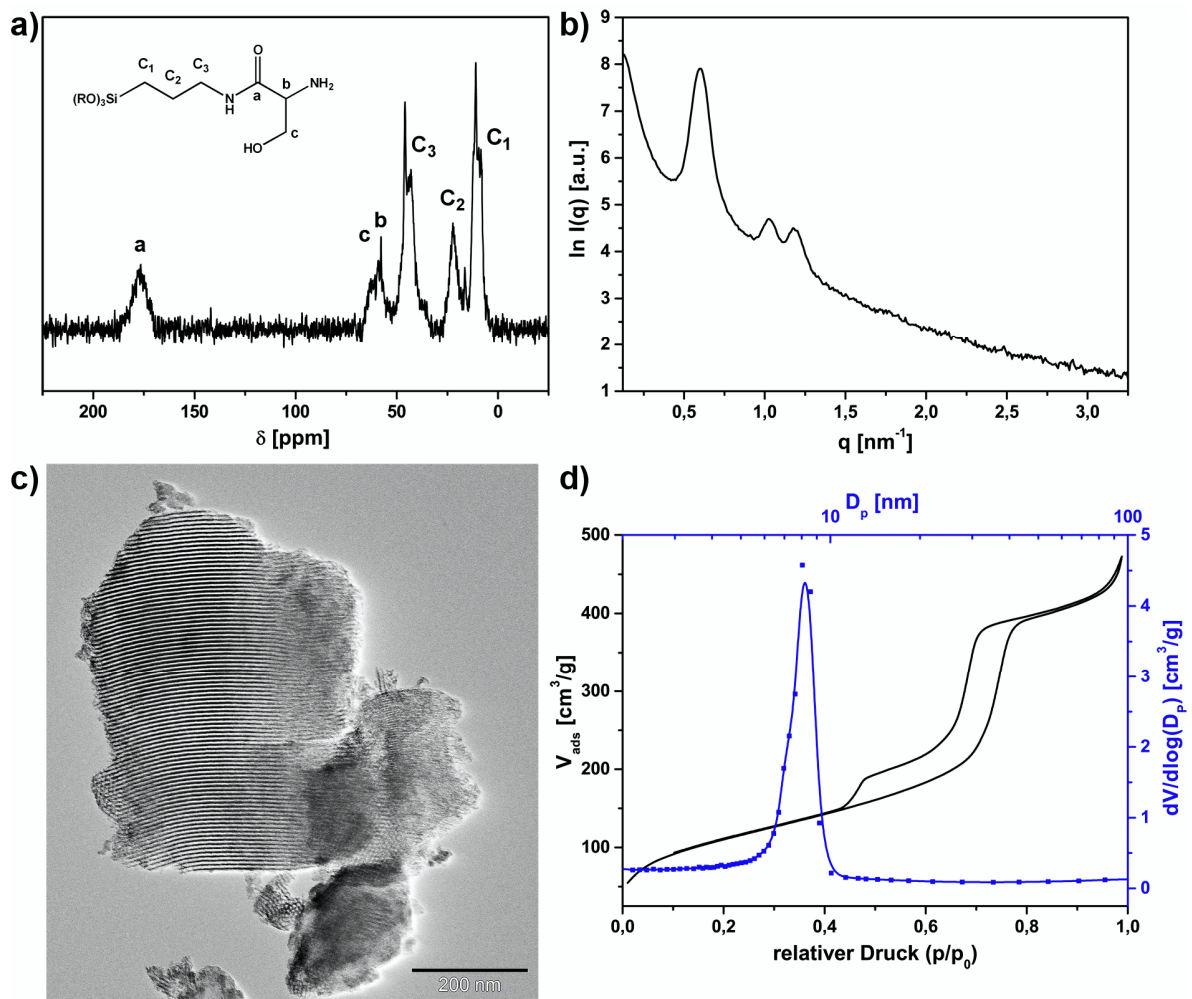
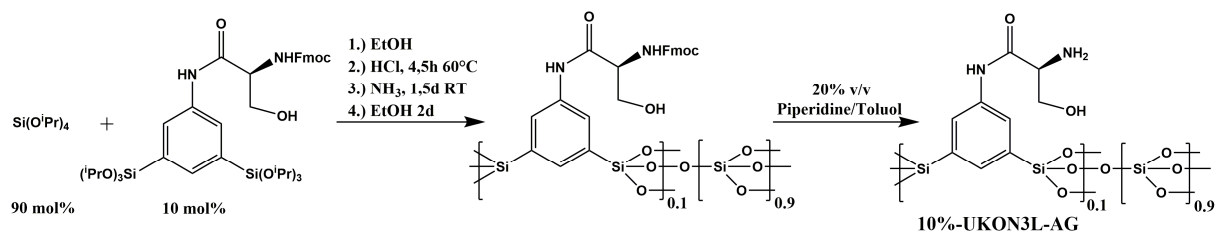


Abbildung 65. Analytische Daten von 10%-SER-MPS: a) ^{13}C -cp-NMR, b) SAXS, c) TEM-Aufnahme und d) N_2 -Physisorptionsisotherme (schwarz) mit Porengrößenverteilung (blau).

Der erfolgreiche Verlauf der Postfunktionalisierung kann am ^{13}C -NMR bestätigt werden (**Abbildung 65a**). Das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms hat sich von 167.1 ppm im molekularen Vorläufer auf 177.3 ppm im Material verschoben. Unter der Voraussetzung der Integrierbarkeit des Spektrums kann der Postfunktionalisierungsgrad, ausgehend vom Carbonyl-Kohlenstoff, auf 39.7 % abgeschätzt werden. Das Fehlen von Signalen der Fmoc-Schutzgruppe belegt die quantitative Abspaltung und erfolgreiche Extraktion der Schutzgruppe aus dem Material. Die Zusammensetzung wurde ebenfalls mit einer CHN-Analyse untersucht. Besonders aussagekräftig ist hier der Stickstoffgehalt. Dieser hat sich, ausgehend vom Vorläufermaterial, von 1.61 wt.% (theoretisch 1.27 wt.%) auf 3.30 wt.% verdoppelt und belegt den hohen Funktionalisierungsgrad.

Das SAXS-Diffraktogramm zeigt drei intensive Reflexe mit dem q -Wert $q_{[100]} = 0.60 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[110]} = 1.03 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{[200]} = 1.19 \text{ nm}^{-1}$ die für eine 2D-hexagonale Anordnung zylinderförmiger Poren charakteristisch sind (**Abbildung 65b**). Die TEM Aufnahme bestätigt die regelmäßige Anordnung und die Uniformität zylinderförmiger Mesoporen (**Abbildung 65c**). Dies wird durch die sehr schmale Porengrößenverteilung um 8.0 nm in der N_2 -Physisorption bestätigt (**Abbildung 65d**). Jedoch zeigt die Desorptionskurve auch, dass ein kleiner Teil der Poreneingänge durch die Postfunktionalisierung verstopft wurde. Für die ESR-Untersuchungen stellt das kein Problem dar.



Schema 16. Syntheschema für co-kondensierte Organosilikat-Aerogelmonolithen am Beispiel von 10%-UKON3L-AG.

Für die Diffusionsstudien mit ESR-Bildgebung wurden die Materialien in Form monolithischer Aerogele synthetisiert (**Schema 16**). Durch Co-Kondensation von 90 mol% Tetraisopropoxysilan mit 10 mol% Organosilikat-Precursor wurden Materialien mit der gleichen Oberflächenchemie wie in den mesoporösen Materialien hergestellt. Die Synthese erfolgte ähnlich zu der der mesoporösen Materialien (**Schema 14**), nur wurde auf ein Templat zur Strukturierung verzichtet. Nach der Prähydrolyse bei 60°C wurde Ammoniaklösung zugegeben, da ansonsten die Kondensation, aufgrund der hohen Verdünnung der Organosilikat-Precursor, sehr langsam (mehrere Wochen) verlief. Auf diesem Weg wurden Aerogele (AG) von UKON3D, UKON3L und SER-MPS hergestellt, die im Folgenden, zur Unterscheidung von den mesoporösen Materialien, 10%-UKON3D-AG, 10%-UKON3L-AG und 10%-SER-AG genannt werden. Die Charakterisierung ist exemplarisch für 10%-UKON3L-AG gezeigt. Ohne strukturdirigierendes Templat wird eine breite, kontinuierliche Porengrößenverteilung erwartet, die im SAXS durch ein kontinuierlich abfallendes Diffraktogramm wiedergefunden wird (**Abbildung 66a**).

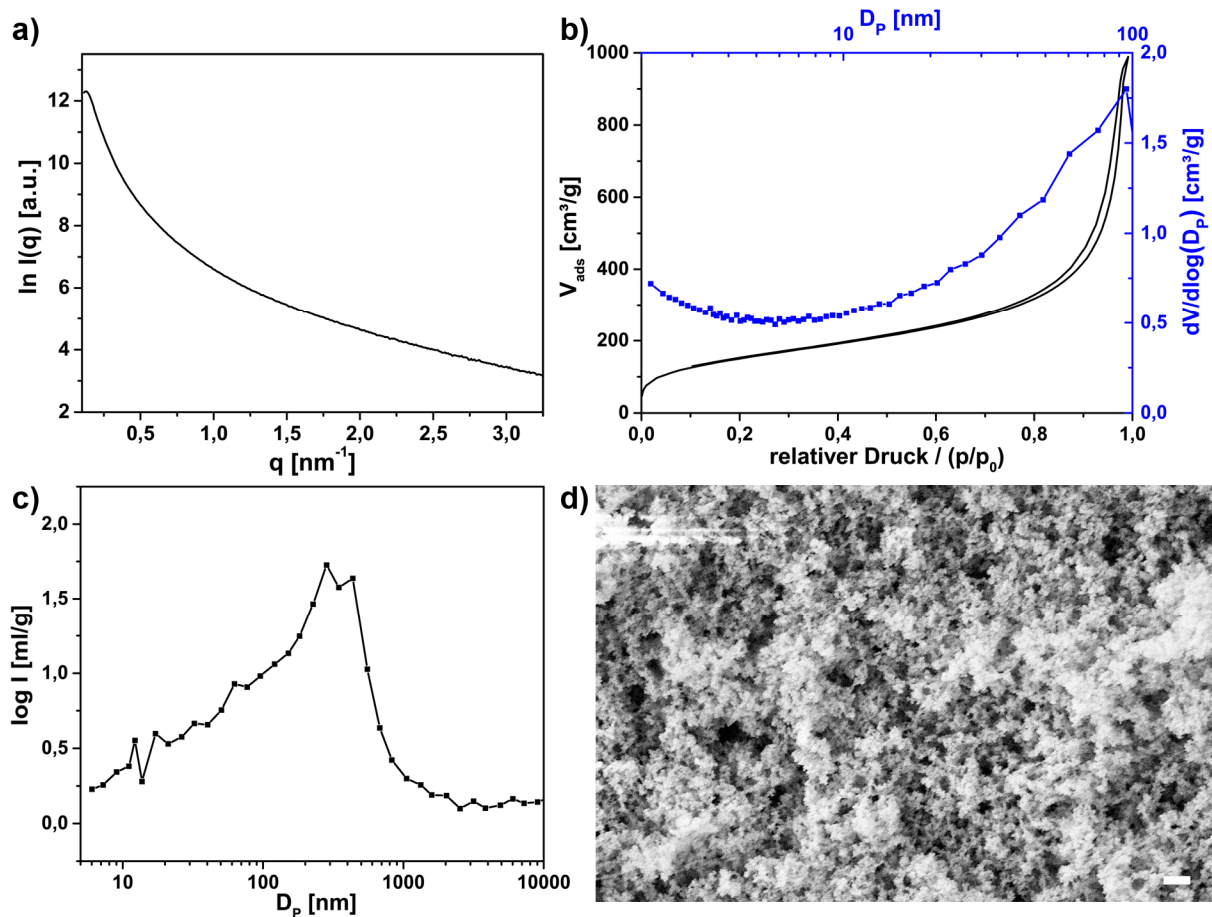


Abbildung 66. Strukturelle Charakterisierung von 10%-UKON3L-AG durch a) SAXS, b) N_2 -Physorptionisotherme (schwarz) und Porengrößenverteilung (blau), c) Hg-Intrusionsporosimetrie und d) SEM (Scalebar 200nm).

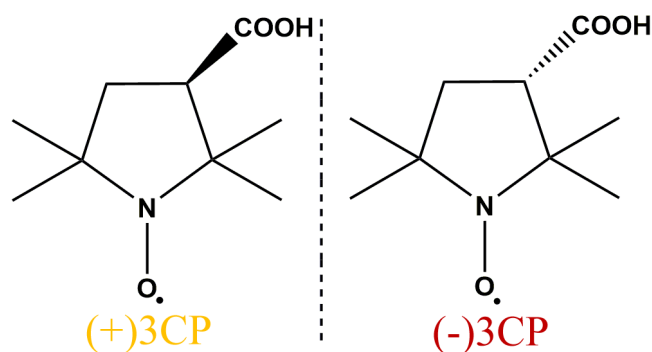
Die Porengrößenverteilung wurde mit N_2 -Physorption und Hg-Porosimetrie charakterisiert. Die N_2 -Isotherme vom Typ II zeigt ein makroporöses Material⁹² mit einem Porenvolumen von $1.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einer BET-Oberfläche von $553.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Abbildung 66b**). Da die N_2 -Physorption nicht geeignet ist, um Porengrößen bis in den Mikrometerbereich zu charakterisieren, wurde zusätzlich Hg-Intrusionsporosimetrie gemessen. Diese zeigt eine kontinuierliche Porengrößenverteilung von 6 nm bis $10 \mu\text{m}$ mit einem Maximum im Bereich von 300 nm bis 500 nm (**Abbildung 66c**). Die Ergebnisse werden im SEM bestätigt (**Abbildung 66d**). Das Material besitzt eine hoch poröse Struktur, die aus kleinen vernetzten Partikeln und Makroporen von wenigen 100 Nanometern aufgebaut ist.

Tabelle 5. Vergleich der synthetisierten monolithischen Aerogele

Material	Funktionelle chirale Gruppe	kumulatives Porenvolumen [‡] [cm^3/g]	BET-Oberfläche [‡] [m^2/g]
10%-UKON3D-AG	L-Alanin	0.83	552.5 ± 2.3
10%-UKON3L-AG	L-Serin	1.56	553.4 ± 0.9
10%-UKON3M-AG	L-Threonin	1.69	606.5 ± 1.2
10%-SER-AG	L-Serin	2.66	472.0 ± 1.1

Analog zu 10%-UKON3L-AG wurden Aerogele mit L-Alanin und L-Threonin als funktioneller Einheit hergestellt (**Tabelle 5**). 10%-SER-AG wurde wie bereits im Fall des mesoporösen Materials in zwei Schritten hergestellt: zunächst erfolgte die Aerogelsynthese eines Aminopropyl-funktionalisierten Silikats¹⁹² und anschließend die Postfunktionalisierung mit L-Serin analog zu **Schema 15**. Für eine ausführliche Charakterisierung sei auf den Anhang verwiesen.

4.3.2. Oberflächenwechselwirkung und Diffusion von (+)3CP und (-)3CP in chiralen Aminosäure-funktionalisierten Organosilikaten



Schema 17. Struktur von (+)3CP bzw. (3R)-3CP und (-)3CP bzw. (3S)-3CP. Die Vorzeichen geben die Drehrichtung linear polarisierten Lichts an.

3CP ist, wie bereits in Kapitel 4.1 gezeigt werden konnte, ein sensitives Sondenmolekül zur Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen in mesoporösen Materialien. Werden die beiden Enantiomere getrennt, kann 3CP ebenfalls zur Charakterisierung diastereotoper Oberflächenwechselwirkungen genutzt werden (**Schema 17**).

Da die enantiomerenreinen Nitroxide nicht kommerziell erhältlich sind, wurde 3CP nach Literaturvorschrift¹⁹³ hergestellt und das Racemat mittels fraktionierter Kristallisation durch L(-)- α -Methylbenzyl-amine für (+)3CP bzw. D(+)- α -Methylbenzyl-amine für (-)3CP getrennt.¹⁹⁴ Die Enantiomerenreinheit wurde nach jedem Kristallisationsschritt anhand des berichteten spezifischen Drehwertes von 79° überprüft.¹⁹⁴ Ausgehend von 1 g Racemat konnte nach dreimaliger Kristallisation jeweils circa 20 mg (+)3CP und (-)3CP mit einem Enantiomerenüberschuss (ee) von 97 % ((+)3CP) und 94 % ((-)3CP) erhalten werden.

Die Charakterisierung der diastereotopen Oberflächenwechselwirkung erfolgte durch Infiltration der porösen Materialien mit einer verdünnten Lösung ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) von (+)3CP bzw. (-)3CP in Ethanol. Diese eignen sich besonders gut für die Untersuchungen und Steuerung der Adsorptionsstärke, wie die vorigen Kapitel belegen. **Abbildung 67** zeigt die ESR-Spektren der (+)3CP- bzw. (-)3CP-Lösungen innerhalb der Poren von 100%-UKON3D bei verschiedenen Temperaturen.

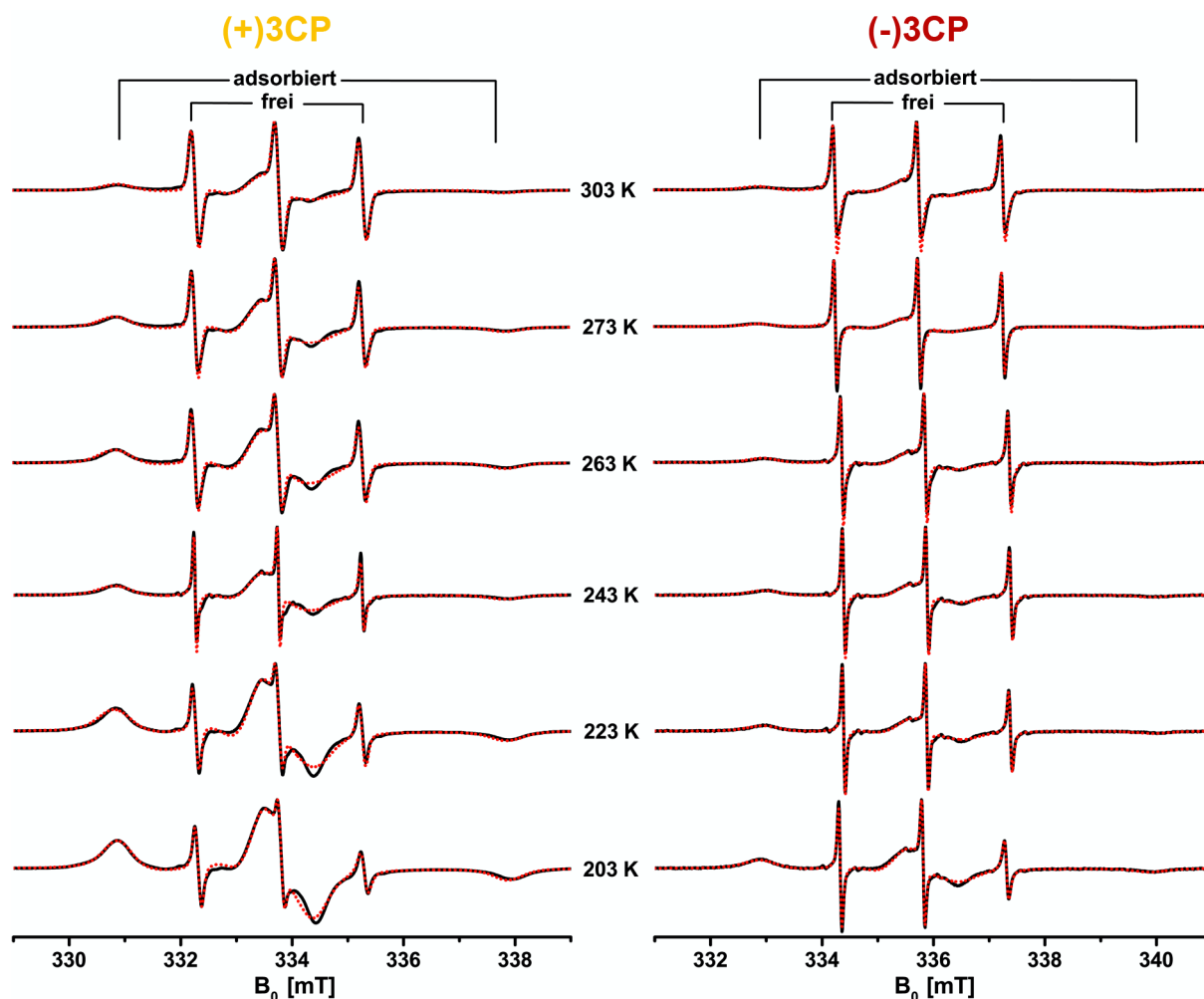


Abbildung 67. ESR-Spektren (schwarz) und deren Simulationen mit EasySpin (rot gepunktet) von (+)3CP (orange) und (-)3CP (rot) in ethanolischer Lösung innerhalb der Poren von 100%-UKON3D bei verschiedenen Temperaturen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden zuerst die Spektren von (+)3CP und (-)3CP bei 203 K mit identischem g - und A -Tensor und angepasster Rotationskorrelationszeit, Linienbreite und dem Verhältnis von schneller zu langsamer Komponente simuliert. Ausgehend davon wurden die höheren Temperaturen durch Anpassung von Rotationskorrelationszeit, Linienbreite und dem Komponentenverhältnis simuliert (Für die genauen Werte siehe Kapitel 7.4.4.1).

Für beide 3CP-Enantiomere werden im untersuchten Temperaturbereich zwei Komponenten in den Spektren mit unterschiedlicher Rotationskorrelationszeit beobachtet. Die breite Komponente mit langsamer Rotationskorrelationszeit kann oberflächenadsorbierten 3CP-Molekülen zugeordnet werden, die schmale Dreilinienskomponente mit schneller Rotationskorrelationszeit kann im Porenvolumen frei rotierenden Molekülen zugeordnet werden.¹⁹⁵ Der Anteil der adsorbierten Komponente dominiert die Spektren über den gesamten Temperaturbereich. Die hohe Oberflächenadsorption kann auf die starke Säure-Base-Wechselwirkung zwischen der Carboxy-Gruppe von 3CP und den Amino-Gruppen der Aminosäuren zurückgeführt werden. Eine ähnliche Beobachtung wurde für 3CP in UKON2D gemacht (**Abbildung 35** in Kapitel 4.1.3). Dort führte die spezifische Säure-Base-Wechselwirkung zwischen 3CP und den Anilin-Gruppen auf der Porenoberfläche von UKON2D

ebenfalls zu einem hohen Anteil der immobilen Komponente. Die stärkere Basizität aliphatischer Amine führt hier zu einer nochmals stärkeren Säure-Base-Wechselwirkung und höherer Oberflächenadsorption. Da die Carboxy-Gruppe von 3CP und die Amino-Gruppe der Aminosäure direkt mit dem chiralen Zentrum der Moleküle verbunden sind, sollte die räumliche Anordnung der funktionellen Gruppen Einfluss auf die Wechselwirkungsstärke besitzen. Bereits qualitativ zeigen die (-)3CP-Spektren über den ganzen Temperaturbereich hinweg einen geringeren Anteil adsorbierter Moleküle in 100%-UKON3D im Vergleich zu (+)3CP. Für quantitative Aussagen wurden die Spektren simuliert.

Da nur geringe Unterschiede in der Oberflächenwechselwirkung erwartet wurden, bedurften die Simulationen besonderer Sorgfalt. Zudem wurde darauf geachtet, dass für alle untersuchten Proben in diesem Kapitel möglichst einheitliche Simulationsparameter für beide in den Materialien verwendet werden. Wenn möglich wurden für (+)3CP in (-)3CP im gleichen Material identische A- und g-Tensoren verwendet, und nur die Rotationskorrelationszeit, Linienbreite und das Verhältnis von langsamer und schneller Komponente in den Simulationen angepasst. Lediglich der A_{zz} -Wert musste aufgrund der Sensitivität für die Umgebungspolarität, die sich durch die Adsorptionsstärke ändert, leicht angepasst werden. Trotz dieser Einschränkungen konnten die Spektren über den ganzen Temperaturbereich mit hoher Präzision simuliert werden (siehe **Abbildung 67**).

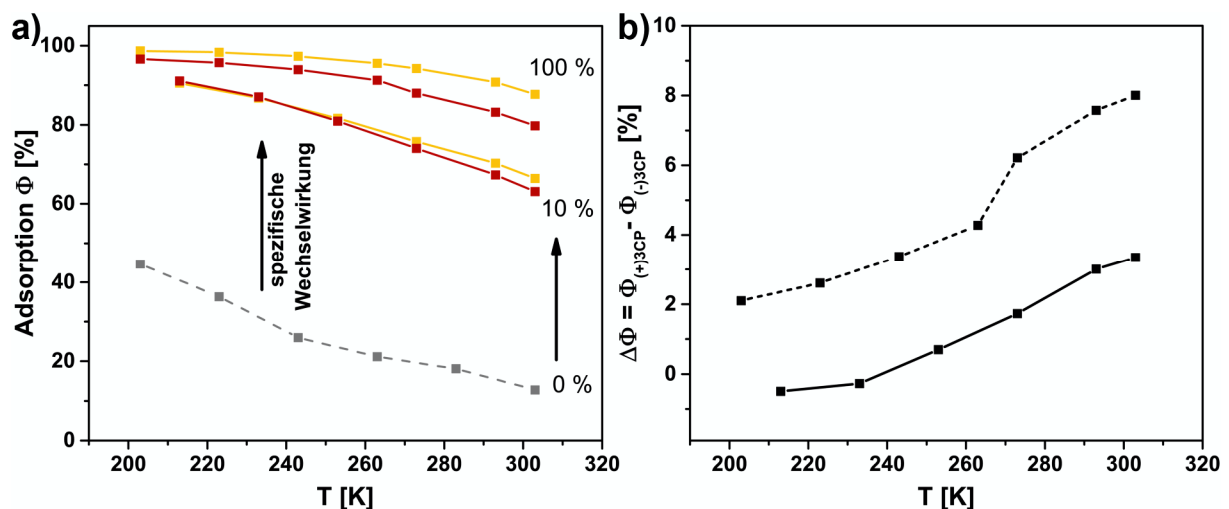


Abbildung 68. a) Adsorptionsstärke von (+)3CP (orange) und (-)3CP (rot) in UKON3D (10% & 100% Funktionalisierung) im Vergleich zu einem mesoporösen Silikat (0%; grau gestrichelt) und b) die daraus berechnete Differenz der Adsorptionsstärke in 10%-UKON3D (durchgehende Linie) und 100%-UKON3D (gepunktete Linie). Die Werte wurden durch Simulation der Spektren mit EasySpin nach dem im Text beschriebenen Verfahren erhalten. (Für die Simulationenwerte siehe Kapitel 7.4.4.1).

Die quantitative Auswertung des Adsorptionsanteils ϕ bestätigt die spezifische Säure-Base-Wechselwirkung in den Materialien (**Abbildung 68a**). In 100%-UKON3D ist die Adsorption bei 203 K fast quantitativ und nimmt mit steigender Temperatur bis 303 K nur wenig ab. Eine Verdünnung der funktionellen Gruppen auf 10 % in 10%-UKON3D (entsprechend 90 % reines Silikat) zeigt, dass die

Adsorption nur etwas kleiner wird. In einem mesoporösen Silikat gleicher Porengröße (MPS-5.4 aus Kapitel 4.1) beträgt die Oberflächenadsorption im gleichen Temperaturintervall zu Beginn 45 % (203 K) und nimmt bis 303 K auf 13 % ab. Das beweist, dass eine spezifische Wechselwirkung der Spinsonde mit den funktionellen Oberflächengruppen vorliegen muss.

Die adsorbierte Anteil von (+)3CP ist in 10%- und 100%-UKON3D stets größer als der adsorbierte Anteil von (-)3CP (**Abbildung 68a**). Es ist also möglich mit ESR-Spektroskopie die Unterschiede der diastereotopen Oberflächenwechselwirkung zwischen 3CP und den Alanin-Gruppen auf der Oberfläche zu beobachten. Zur Betrachtung der Selektivität der diastereotopen Wechselwirkung wurde die Adsorptionsdifferenz berechnet:

$$\Delta\Phi = \Phi_{(+)\text{3CP}} - \Phi_{(-)\text{3CP}} \quad (40)$$

Abbildung 68b zeigt die Veränderung von $\Delta\Phi$ mit der Temperatur in 10%- und 100%-UKON3D. Beide Materialien zeigen eine Zunahme der Selektivität im untersuchten Temperaturbereich und die gleiche Temperaturabhängigkeit. Die höchste Selektivität wird bei 303 K gefunden und beträgt in 100%-UKON3D $\Delta\Phi = 8.0\%$ und in 10%-UKON3D $\Delta\Phi = 3.6\%$. Die Werte erscheinen auf den ersten Blick klein, jedoch ist hier die chirale Seitenkette der Aminosäure nur eine Methylgruppe und für die Adsorptionsunterschiede verantwortlich!

Entscheidend für die Selektivität bzw. Adsorptionsdifferenz ist die Größe und der energetische Unterschied der Adsorptionenthalpien der Enantiomere in Bezug auf die thermische Energie. Ist die Adsorptionsstärke sehr hoch wirkt sich die energetischen Unterschiede der diastereotopen Wechselwirkung nur gering aus. Das gleiche gilt umgekehrt für geringe Adsorptionswerte. Der größte Effekt ist zwischen den Extremfällen zu erwarten, wenn der Anteil aller Wechselwirkungen ähnlich groß ist.

Die Daten zeigen, dass in UKON3D die Säure-Base-Wechselwirkung dominiert, und die energetischen Unterschiede der diastereotopen Oberflächenwechselwirkung erst bei höheren Temperaturen, wenn die Oberflächenadsorption leichter überwunden werden kann, an Einfluss gewinnt. Dies wird durch Berechnung der Adsorptionenthalpien von 3CP in 100%-UKON3D nach Gleichung 20 bestätigt. Für (+)3CP beträgt $\Delta H_{ads}^{(+)\text{3CP}} = 14.98 \text{ kJ/mol}$ und für (-)3CP ist $\Delta H_{ads}^{(-)\text{3CP}} = 12.65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der energetische Unterschied der Adsorptionenthalpie beträgt somit $\Delta\Delta H_{ads} = 2.33 \text{ kJ/mol}$ oder ca. 17 %. Eine Vergrößerung der Adsorptionsselektivität kann durch zwei Maßnahmen erreicht werden: Zum Einen sollten die Unterschiede bei höherer Temperatur zunehmen (siehe **Abbildung 68**), zum Anderen könnten andere chirale Gruppen zu einem stärkeren Effekt führen.

Die Verwendung von Materialien mit Serin (UKON3L) als funktioneller Gruppe hat bereits einen großen Effekt auf die Stärke und Selektivität der Oberflächenwechselwirkung (**Abbildung 69**): Die Adsorptionsstärke hat abgenommen, die Adsorptionsselektivität gegenüber (+)3CP zugenommen.

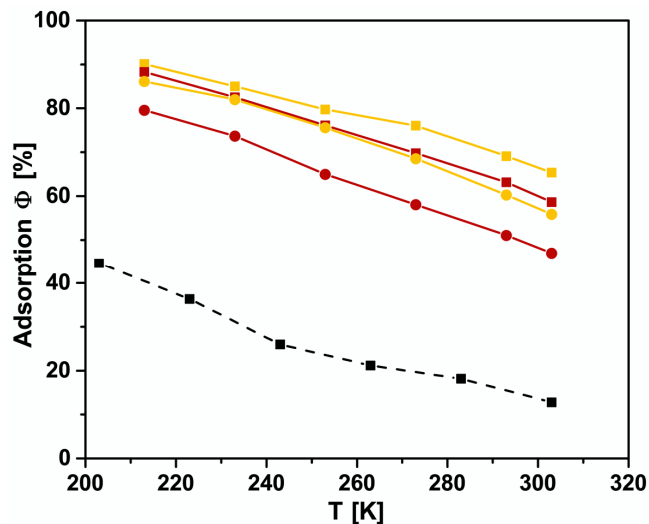


Abbildung 69. Adsorption von (+)3CP (orange) und (-)3CP (rot) in 10%-UKON3L (Vierecke) und 10%-SER-MPS (Kreise). Die Adsorption in einen mesoporösen Silikat ähnlicher Porengröße (MPS-5.4) ist in schwarz eingezeichnet. (Die dazugehörigen ESR-Spektren und Simulationen sind in Kapitel 7.4.4.5 und 7.4.4.9 aufgeführt.)

Abbildung 70a zeigt die Adsorptionsdifferenzen in 5%-UKON3L und 10%-UKON3L. Die Selektivität nimmt mit steigender Temperatur zu und zeigt einen ähnlichen Verlauf zu UKON3D (**Abbildung 68b**). Bei 303 K wird die höchste Adsorptionsdifferenz mit $\Delta\Phi = 5.1\%$ in 5%-UKON3L bzw. $\Delta\Phi = 6.8\%$ in 10%-UKON3L beobachtet. Die Einführung einer Hydroxy-Gruppe führt zu einem fast doppelt so großen Adsorptionsunterschied in 10%-UKON3L im Vergleich zu 10%-UKON3D.

Der Einfluss des Materialrückgrats auf die Adsorptionsselektivität kann am Vergleich der SER-MPS- mit den UKON3L-Materialien

gesehen werden, in denen die L-Serin-Gruppe an eine flexible C_3 -Kette (SER-MPS) statt einem starren Benzolring (UKON3L) gebunden ist. In 10%-SER-MPS wird eine geringere Adsorption (**Abbildung 69**), bei erhöhter Selektivität gefunden (**Abbildung 70b**). Interessanterweise ist in 5%-SER-MPS die Adsorptionsselektivität geringer als in 5%-UKON3L.

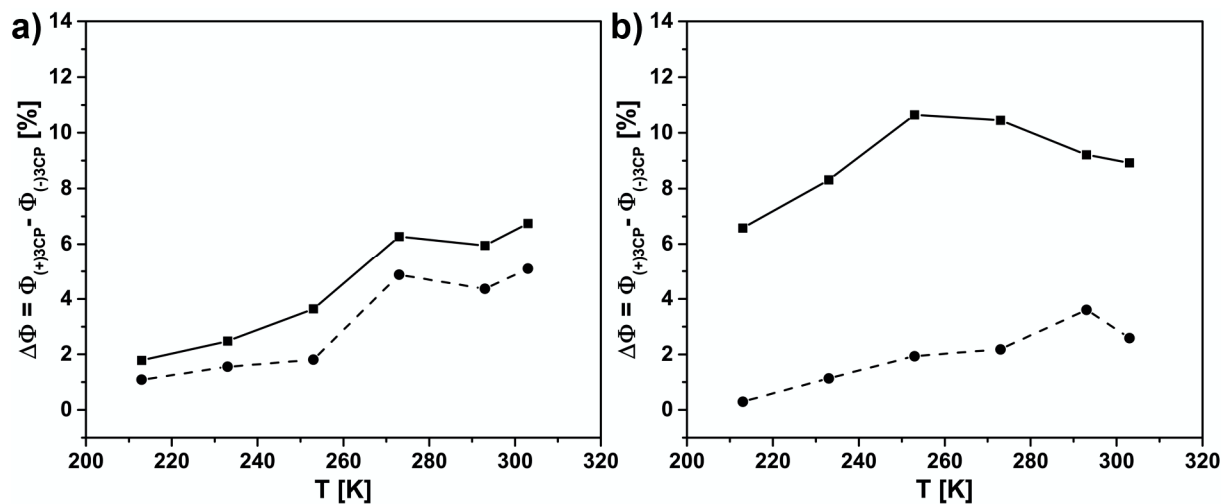


Abbildung 70. Adsorptionsdifferenz zwischen (+)3CP und (-)3CP in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades und der Temperatur in a) UKON3L und b) SER-MPS. Der gestrichelte Graph kennzeichnet jeweils das 5%- Material, die durchgehende Linie das 10% Material. (Die dazugehörigen ESR-Spektren und Simulationen sind in Kapitel 7.4.4.4-5 und 7.4.4.8-9 aufgeführt.)

Das ungewöhnliche Verhalten wird auf einen abstandabhängigen Nachbargruppeneffekt zwischen den Serin-Gruppen zurückgeführt. Die hohe Verdünnung der Serin-Gruppen in 5%-SER-MPS, in Kombination mit der Flexibilität des C_3 -Kette führt zu einer geringeren Adsorptionsstärke und zu einer

geringeren Selektivität. In 10%-SER-MPS ist der mittlere Abstand der Serin-Gruppen geringer und sie können aufgrund der flexiblen Kette die Wechselwirkung von 3CP mit benachbarten Serin-Gruppen beeinflussen und deren Selektivität steigern. Der Beweis für die Existenz eines Nachbargruppeneffekts wird in Kapitel 4.4.1 erbracht, da der Nachweis an einem anderen Material erfolgte, dass mit der hier diskutierten Studie nicht in Zusammenhang steht.

Als Zwischenfazit kann festgehalten werden, dass die Adsorptionsunterschiede von (+)3CP und (-)3CP aufgelöst werden können und spezifische Unterschiede in Bezug auf die chirale Einheit, die Bindung an die Oberfläche und den Funktionalisierungsgrad sichtbar sind. Die Verwendung co-kondensierter und postfunktionalisierter Materialien mit einem Funktionalisierungsgrad von 10 % sind ausreichend um diese Unterschiede aufzulösen. Als nächstes soll die Frage beantwortet werden, ob die Ergebnisse auf Aerogele übertragbar sind und wie die Adsorption mit der Diffusion, als Maß für die Stofftrennung durch diese Materialien, zusammenhängt.

Hierfür wurden die Aerogele 10%-UKON3D-AG, 10%-UKON3L-AG und 10%-SER-AG verwendet, die abgesehen von ihrer Porengrößenverteilung identisch sind zu den mesoporösen Materialien.

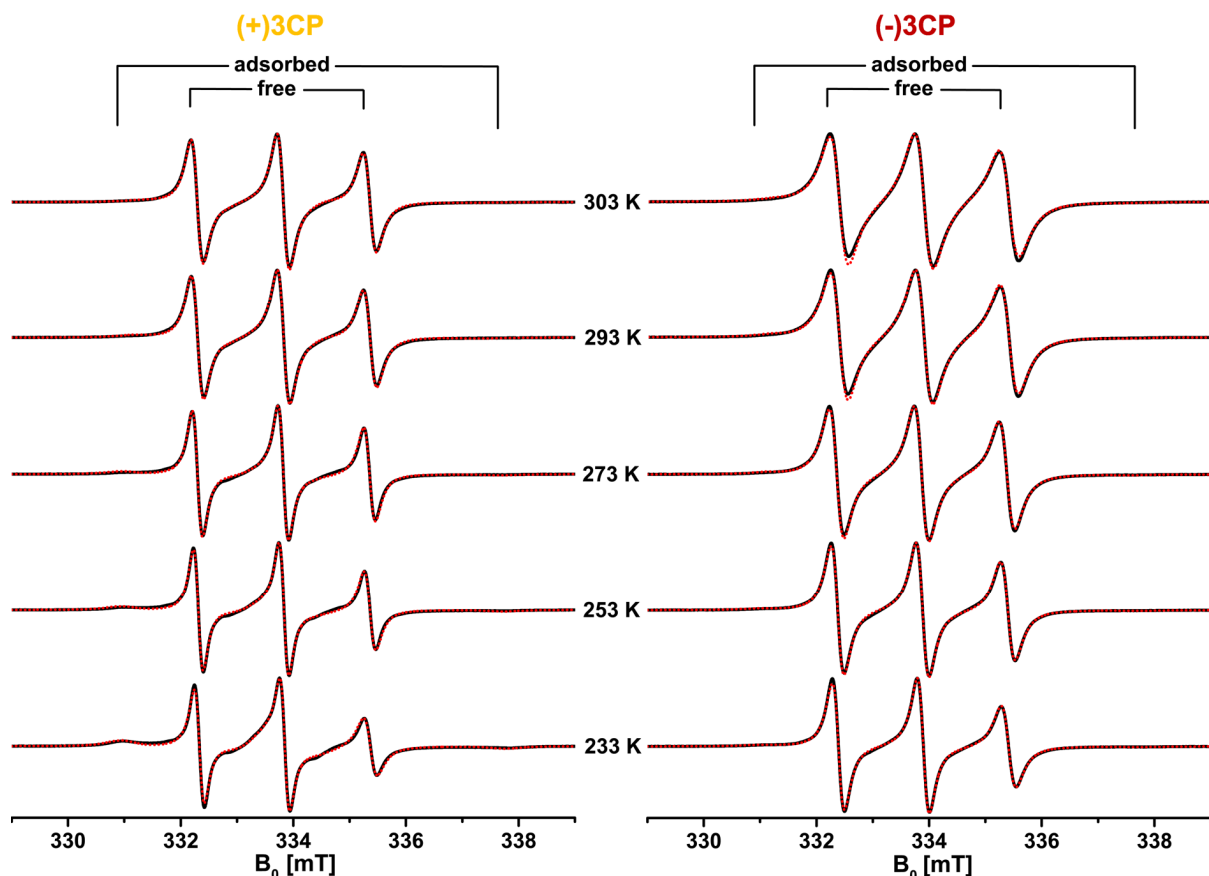


Abbildung 71. ESR-Spektren (schwarz) und Simulationen (rot gepunktet) von (+)3CP (links) und (-)3CP (rechts) in ethanolischer Lösung in den Poren von 10%-UKON3D-AG bei verschiedenen Temperaturen. Die simulierten Spektren wurden mit EasySpin nach dem im Text beschriebenen Verfahren erhalten: zunächst wurden die Spektren bei 233 K für beide Spinsonden mit identischen g- und A-Tensor simuliert. Anschließend wurde bei höheren Temperaturen nur noch die Rotationskorrelationszeit, Linienbreite und das Verhältnis der beiden Komponenten angepasst. (Simulationsparameter siehe Kapitel 7.4.4.3)

Abbildung 71 zeigt exemplarisch die ESR-Spektren von (+)3CP und (-)3CP in 10%-UKON3D-AG. Die Spektren zeigen auch hier 2 Komponenten unterschiedlicher Rotationskorrelationszeit, die in den Poren freierotierenden Molekülen (schnelle Komponente) und oberflächenadsorbierten Molekülen (langsame Komponente) zugeordnet werden können. Der Anteil oberflächenadsorbierter Moleküle am Spektrum hat im Vergleich zum mesoporösen Material abgenommen (**Abbildung 67**). Das kann auf den größeren Porendurchmesser und das kleinere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zurückgeführt werden. In Übereinstimmung mit den mesoporösen Materialien adsorbiert (+)3CP stärker auf der Oberfläche als (-)3CP.

Die Rotationskorrelationszeit der frei rotierenden (+)3CP-Moleküle in 10%-UKON3D-AG ist langsamer als die der (-)3CP-Moleküle. In Kapitel 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass die Rotationskorrelationszeit von 3CP in mesoporösen Silikaten von deren Porendurchmesser abhängt und mit kleiner werdenden Porenradien abnimmt (**Abbildung 31a**). Vermutlich führt die stärkere Wechselwirkung von (+)3CP mit der Oberfläche dazu, dass sich die Moleküle im Mittel nicht so weit von der Oberfläche entfernen und deshalb langsamer rotieren. Besitzt die Materialoberfläche eine andere Polarität als das Lösungsmittel, kann dies an der Hyperfeinaufspaltung in den ESR-Spektren beobachtet werden. Im Fall der schnellen 3CP-Komponente ist das ein isotrop gemittelter Wert A_{iso} . In 10%-UKON3D-AG beträgt $A_{iso}((+)3CP) = 129.04$ MHz und $A_{iso}((-)3CP) = 126.96$ MHz (siehe Simulation Kapitel 7.4.4.3). Die Werte sind höher als in reinem Ethanol ($A_{iso}(3CP \text{ in Ethanol}) = 126.37$ MHz), folglich befinden sich die Spinsonden in einer polareren Umgebung. Das kann nur die Materialoberfläche sein. Da (+)3CP und (-)3CP in das gleiche Material infiltriert wurden, muss sich die mobile Komponente von (+)3CP im Mittel näher an der Porenoberfläche befinden als (-)3CP.

Für die quantitative Auswertung der Oberflächenadsorption wurden die Spektren nach dem Verfahren für die mesoporösen Materialien simuliert (**Abbildung 71**). Zunächst wurden die Spektren von (+)3CP und (-)3CP bei 233 K mit identischen g- und A-Tensor bestimmt und nur die Rotationskorrelationszeit, Linienbreite und das Verhältnis von mobiler zu immobilisierter Komponente angepasst. Anschließend wurde bei höheren Temperaturen nur Rotationskorrelationszeit, Linienbreite und das Verhältnis der zwei Komponenten angepasst.

Abbildung 72a zeigt die erhaltenen Anteile der immobilen bzw. oberflächenadsorbierten Komponente für alle drei Aerogele im untersuchten Temperaturbereich. Der Anteil der adsorbierten Komponente hat in allen Aerogelen gegenüber den mesoporösen Materialien abgenommen. In 10%-UKON3D-AG nimmt die Adsorption von (+)3CP von 63 % bei 233 K auf 24 % bei 303 K ab. Letzterer Wert ist rund 40 % kleiner als im mesoporösen Material. Die Adsorptionsselektivität der beiden Enantiomere unterscheidet sich drastisch von der im mesoporösen Material: die Unterschiede sind größer und die Differenz nimmt im Bereich zwischen 233 K und 303 K von 39.6 % auf 11.2 % ab (**Abbildung 72b**).

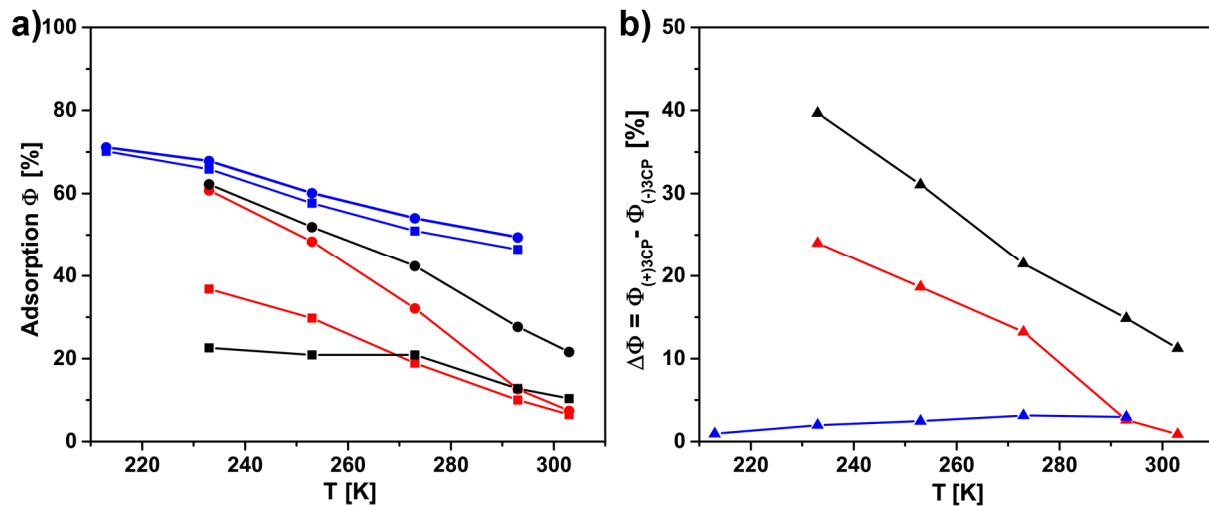


Abbildung 72. a) Adsorptionsstärke von (+)3CP (Kreise) und (-)3CP (Vierecke) in den Aerogelen 10%-UKON3D-AG (schwarz), 10%-UKON3L-AG (rot) und 10%-SER-AG (blau). b) Adsorptionsunterschied zwischen (+)3CP und (-)3CP für die Materialien. (Die Werte wurden durch Spektrensimulation mit EasySpin erhalten (siehe Kapitel 7.4.4.3, 7.4.4.6 und 7.4.4.10))

Offensichtlich dominiert die Säure-Base Wechselwirkung in den größeren Poren des Aerogels nicht mehr das Adsorptionsverhalten. Die Einschränkungseffekte haben durch das kleinere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis abgenommen. Die 3CP-Moleküle können sich weiter von der Oberfläche entfernen und die Stereoinformation der 3CP-Radikale wirkt sich stärker auf die Adsorption aus. Die Abnahme der Adsorptionsdifferenz bei hohen Temperaturen kann auf die insgesamt sehr geringe Adsorption zurückgeführt werden.

Ein ähnliches Verhalten kann für 10%-UKON3L-AG beobachtet werden. Die etwas geringere Oberflächenwechselwirkung im Vergleich zu 10%-UKON3D-AG bedingt einen etwas geringeren Adsorptionsunterschied.

In 10%-SER-AG1 hat sich die Adsorption lediglich aufgrund der größeren Poren um ca. 10% abgenommen und der Adsorptionsunterschied ist etwas geringer. Dass sich das Adsorptionsverhalten hier nicht geändert hat, kann womöglich auf die unterschiedlichen Adsorptions- und Selektivitätsmechanismen zwischen den UKON-Materialien und den Aminopropyl-funktionalisierten Materialien zurückgeführt werden. Die Adsorptionsselektivität in 10%-SER-MPS wurde auf die Flexibilität der C_3 -Linkerkette und dem damit verbundenen Nachbargruppeneffekt zurückgeführt. Das Aerogel besteht aus einem Netzwerk von Nanopartikeln, auf deren konvexer Oberfläche die Serin-Gruppen sitzen. In einem mesoporösen Material ist die Porenoberfläche konkav gekrümmt, wodurch die benachbarten Gruppen besser miteinander interagieren können.

Da die Aerogelmonolithe in den ESR-Probenröhrchen synthetisiert wurden, können diese ohne aufwendige Probenpräparation für die Diffusionsstudie verwendet werden (**Abbildung 73a**) und Diffusion außerhalb der Materialien ausgeschlossen werden.

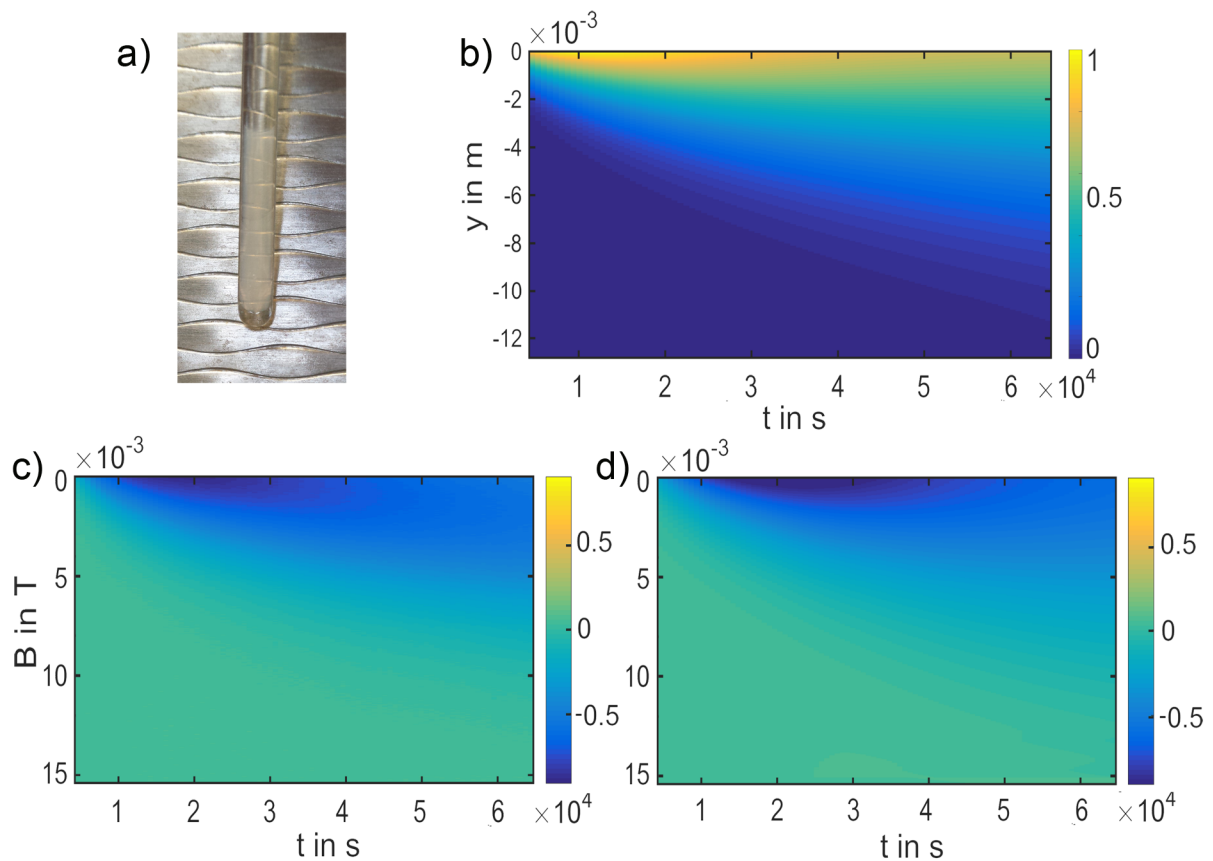


Abbildung 73. a) 10%-UKON3L-AG-Monolith vor Verwendung für die ESR-Bildgebungsexperimente (Größe 2.2 cm). b) 1D-Projektion der Spindichteveränderung mit der Zeit von (-)3CP in Ethanol während der Diffusion durch 10%UKON3L-AG. Eine hohe Spindichte ist gleichbedeutend mit einer hohen Konzentration der Spinsonde. c) Intensität und d) deren Simulation gegen die Zeit nach Transformation ins B-Feld und Entfaltung für den Hochfeldübergang. Die Auswertungsmethode wurde von M. Spitzbarth (Universität Konstanz, AG Drescher) entwickelt und ist nicht Teil dieser Doktorarbeit.

Einzig der Lösungsmittelaustausch nach der Synthese und zwischen den Diffusionsexperimenten muss sehr sorgfältig erfolgen, da dieser aufgrund der geringen Oberfläche sehr langsam ist. Der Lösungsmittelaustausch mit Ethanol wurde für 2 Wochen bei 40°C und einem täglichen Austausch der überstehenden Lösung durch reines Ethanol durchgeführt. Für die Diffusionsexperimente wurden 10 µl einer 0.01 mol/l (-)3CP-Lösung in Ethanol auf das Aerogel gegeben und deren Diffusion durch den Monolithen mittels ESR-Bildgebung verfolgt. Anschließend wurde die Spinsonde aus den Materialien sorgfältig extrahiert und der Monolith für die Diffusionsuntersuchung mit (+)3CP (10 µl einer 0.01 mol/l Lösung in Ethanol) verwendet. Die ESR-Bildgebungsexperimente wurden von M. Spitzbarth durchgeführt und das verwendete Auswertungsprogramm von ihm geschrieben. An dem Auswertungsprogramm habe ich nur in Form von Diskussionen mitgewirkt, mit dem Ziel ein möglichst exaktes Ergebnis zu erhalten. Die Auswertung der Daten, durch Anpassung der Simulationsparameter, wurde von M. Spitzbarth allein und teilweise auch in Zusammenarbeit mit ihm durchgeführt. Die Interpretation der Daten, wie sie in diesem Kapitel wiedergegeben ist, stammt von mir.

Abbildung 73b zeigt die 1D-Projektion der beobachteten Spindichte $\rho_{1d}(y, t)$ von (-)3CP während der Diffusion durch den Aerogelmonolithen. Für die Auswertung wurde ρ_{1d} ins Magnetfeld transformiert und mit einem cw-ESR-Spektrum der Spinsonde, aufgenommen bei gleicher Temperatur nach dem Diffusionsexperiment, entfaltet. Der Zeitpunkt der cw-ESR-Spektrenaufnahme spielt für die Auswertung keine Rolle, da sich das Spektrum während des Diffusionsexperimentes nicht verändern sollte (die Adsorptionsstärke ist zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort gleich).

Für die Auswertung wurde die Signalveränderung der $l = -1$ Hochfeldlinie des Dreilinienspektrums von 3CP verwendet (**Abbildung 73c**). Die Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (**Abbildung 73d**). Die Auswertung hat im Vergleich zum vorigen Kapitel den Vorteil einer höheren Genauigkeit, da keine Artefakte der Fouriertransformation in den simulierten Spektren auftreten können. Auf weitere Details der Auswertungsmethode soll hier nicht eingegangen werden, da diese nicht Teil dieser Doktorarbeit ist und von M. Spitzbarth entwickelt wurde. **Tabelle 6** zeigt die Diffusionskoeffizienten von (+)3CP und (-)3CP aller untersuchten Materialien bei 20°C.

***Tabelle 6.** Diffusionskoeffizienten und Adsorption in Organosilikat-Aerogelen bei 20°C
(Für zugrunde liegende ESR-Bildgebungsexperimente siehe Kapitel 7.4.4.11-14)*

Material	Funkt. Gruppe	Lösungsmittel	(+) 3CP		(-) 3CP	
			Adsorption [%]	Diffusion [m ² /s]	Adsorption [%]	Diffusion [m ² /s]
10%-UKON3D-AG	L-Alanin	Ethanol	27,7	$3,39 \cdot 10^{-11}$	12,8	$1,83 \cdot 10^{-10}$
10%-UKON3L-AG	L-Serin	Ethanol	12,6	$1,69 \cdot 10^{-10}$	10,0	$1,81 \cdot 10^{-10}$
10%-UKON3L-AG	L-Serin	Isopropanol	53,2	$7,03 \cdot 10^{-11}$	48,5	$6,74 \cdot 10^{-11}$
10%-SER-AG	L-Serin	Ethanol	49,4	$2,73 \cdot 10^{-10}$	46,5	$1,38 \cdot 10^{-10}$

Wie die cw-ESR Studien gezeigt haben, adsorbiert (-)3CP in allen Materialien schwächer als (+)3CP. Dementsprechend sollte die Diffusion von (-)3CP durch die Materialien schneller sein, als diejenige von (+)3CP.

Der größte Adsorptionsunterschied bei 20°C wird in 10%-UKON3D-AG beobachtet. Dieser beträgt circa 15 % und spiegelt sich in der großen Differenz der Diffusionskoeffizienten wieder: (+)3CP diffundiert etwa 4.5x langsamer als (-)3CP (**Tabelle 6**).

In 10%-UKON3L-AG ist die Adsorption von (-)3CP annähernd gleich groß wie in 10%-UKON3D-AG und die Diffusionskoeffizienten in den Materialien sind fast identisch. Der Adsorptionsunterschied zwischen (-)3CP und (+)3CP in 10%-UKON3L-AG beträgt jedoch nur 2.6 % und dementsprechend gering ist der Unterschied der Diffusionskoeffizienten ($\Delta D_{tr} = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. 6.6 %).

Da die Diffusion von der Wechselwirkungsstärke mit der Oberfläche abhängt, wurden Experimente in Isopropanol durchgeführt. Aus Kapitel 4.1 ist bekannt, dass dies zu stärkeren

Oberflächenwechselwirkungen führen sollte, die die Diffusion verlangsamen und die Unterschiede zwischen den Enantiomeren besser sichtbar machen sollten. Am Beispiel von 3CP in 10%-UKON3L-AG kann gesehen werden, dass die Adsorption und der Adsorptionsunterschied ansteigt (**Tabelle 6**), und die Diffusion langsamer wird. Allerdings beträgt der Unterschied nur $\Delta D_{tr} = 2.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Variation der Simulationsparameter liefert eine Genauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Damit können Diffusionsunterschiede im Rahmen der Experimente nicht aufgelöst werden. Um verlässliche Unterschiede zu erhalten, müsste die Experimentdauer von derzeit 20-24h drastisch erhöht werden, um der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit Rechnung zu tragen.

Zuletzt wurde die Diffusion von 3CP in 10%-SER-AG gemessen und mit der Adsorptionsstärke verglichen. Für (-)3CP in 10%-SER-AG wird eine stärkere Oberflächenadsorption als in den UKON-Materialien beobachtet und die Diffusionsgeschwindigkeit ist langsamer. Da die Viskosität von Ethanol geringer ist als von Isopropanol, ist die Diffusionsgeschwindigkeit, trotz identischer Adsorption, größer als für 3CP in Isopropanol in 10%-UKON3L-AG. Zudem ist das Porenvolumen von 10%-SER-AG circa 2-3x so groß wie das der UKON-Materialien wodurch die Diffusion weniger eingeschränkt wird.

Einzig die Diffusion von (+)3CP in 10%-SER-AG fällt aus dem Rahmen, obwohl die Adsorption stärker ist als diejenige von (-)3CP. Während der Extraktion von (-)3CP kam es zu einer Rissbildung im Monolithen, durch den ein Teil der Spinsonden leichter diffundieren kann und der für die zu große Diffusionsgeschwindigkeit verantwortlich ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass (+)3CP und (-)3CP unterschiedlich stark auf chiralen Oberflächen poröser Organosilikate adsorbieren und die Unterschiede mit ESR-Spektroskopie beobachtet werden können. Kleine chirale Gruppen, wie die Methylgruppe von Alanin, oder die Hydroxymethylen-Gruppe von Serin sind ausreichend, um diastereotopische Wechselwirkungsunterschiede zwischen 3CP und den Aminosäuren zu bewirken. Im Allgemeinen zeigten die Serin-funktionalisierten Materialien eine höhere Selektivität gegenüber den Alanin-funktionalisierten Materialien mit der kleineren chiralen Gruppe. In 10%-SER-MPS konnte ein starker Nachbargruppeneffekt beobachtet werden, der mit der größten beobachteten Adsorptionsselektivität einherging. In den Aerogelen reduzierte sich die Stärke der Oberflächenwechselwirkungen aufgrund fehlender Einschränkungseffekte und des geringeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Nichtsdestotrotz konnten große Adsorptionsselektivitäten, vor allem bei Temperaturen unterhalb von 0°C, beobachtet werden.

Mit ESR-Bildgebung wurden die Adsorptionsunterschiede mit den Diffusionsgeschwindigkeiten in Bezug gesetzt werden. (+)3CP adsorbierte stärker als (-)3CP auf der Oberfläche der verschiedenen Aerogele und diffundierte langsamer. Die Ergebnisse zeigen, dass die Materialien für die Anwendung als chirale stationäre Phasen in der Chromatographie geeignet wären.

4.4. Abstand und Verteilung funktioneller organischer Gruppen auf der Oberfläche poröser Organosilikate

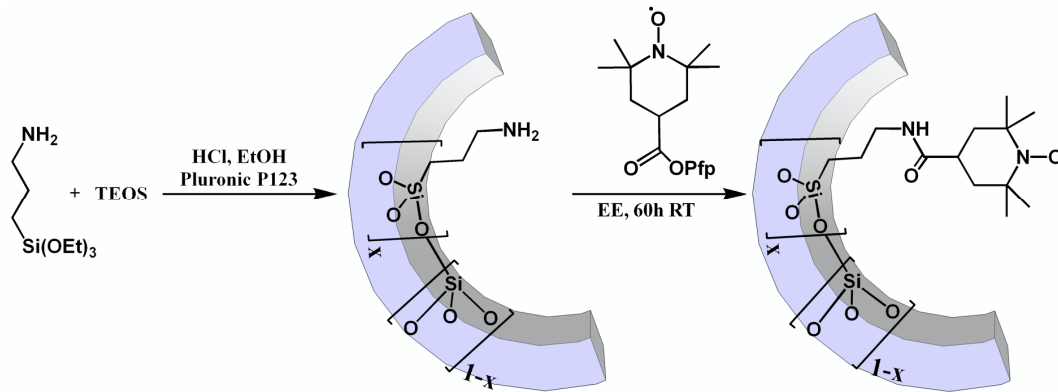
Eine bedeutende Frage im Bereich co-kondensierter Organosilikate ist stets, ob die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Precursoren Einfluss auf deren Verteilung in den Materialien haben, sprich die verschiedenen Precursoren statistisch verteilt vorliegen oder zur Phasenseparation neigen. Im letzten Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Selektivität diastereotoper Oberflächenwechselwirkungen in porösen Materialien vom Funktionalisierungsgrad abhängt. Je mehr chirale Aminosäuregruppen sich auf der Oberfläche der Materialien befinden, desto größer sind die diastereotopen Wechselwirkungsunterschiede mit den 3CP-Radikalen. Ein offener Punkt ist, ob die Unterschiede nur auf der absoluten Anzahl der funktionellen Gruppen beruhen, oder auch auf ihren Wechselwirkungen bzw. ihrer Distanz untereinander und somit, ob die Gruppen statistisch verteilt sind? Vor allem in den Materialien 5%-SER-MPS und 10%-SER-MPS wurden große Selektivitätsunterschiede beobachtet, die auf einen Nachbargruppeneffekt schließen lassen. Ob ein solcher vorliegt und worauf dieser zurückzuführen ist, wurde bisher nicht beantwortet.

Die ESR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit diese Frage anhand der Abstandsabhängigkeit dipolarer Wechselwirkungen benachbarter Radikale zu untersuchen. Daher sollen im Rahmen dieses Kapitels funktionalisierte mesoporöse Organosilikate synthetisiert werden, die an die Oberfläche kovalent gebundene Nitroxide tragen. Aus der systematischen Erhöhung des Anteils der Nitroxid-Gruppen soll untersucht werden, ob sich die magnetischen Wechselwirkungen der Radikale untereinander verändern um daraus auf ihre Anordnung auf der Oberfläche zu schließen. Zum Einen sollen, in Analogie zu den SER-MPS-Materialien, Organosilikate auf Basis von TEOS und APTES in verschiedenen Verhältnissen co-kondensiert und mit einem Nitroxid postfunktionalisiert werden (4.4.1). Zum Anderen sollen durch Co-Kondensation PMOs vom UKON-Typ mit unterschiedlichem Gehalt an Nitroxiden auf der Oberfläche hergestellt werden (4.4.2). Hierbei soll eine direkte Synthese mittels einem neuen Nitroxid-Precursors mit der Postfunktionalisierung verglichen werden.

4.4.1. Nitroxid-funktionalisierte Organosilikate durch Co-Kondensation mit APTES

Ziel dieses Kapitels ist die Charakterisierung der Abstandsverteilung von Aminopropyl-Gruppen in co-kondensierten Organosilikaten aus APTES und TEOS mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden durch ESR-Spektroskopie. Da die Materialien nicht paramagnetisch sind, sollten diese mit einer geeigneten Spinsonde, hier 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (4-Carboxy-TEMPO oder 4CT), funktionalisiert werden. Aus der dipolaren Wechselwirkung der Spinsonden untereinander sollen Rückschlüsse auf deren Abstand zueinander gezogen werden. Eine Variation des

Funktionalisierungsgrades soll zeigen, ob die organischen Gruppen statistisch verteilt vorliegen oder phasensepariert. Im Fall einer statistischen Verteilung sollte die dipolare Verbreiterung der ESR-Spektren mit dem Funktionalisierungsgrad zunehmen, da die Gruppen im Mittel immer näher zusammenrücken. Kommt es während der Synthese zur Phasenseparation zwischen APTES und TEOS, sollte die dipolare Verbreiterung des Nitroxidspektrums unabhängig vom Funktionalisierungsgrad sein.



Schema 18. Synthese von 4CT-MPS

Aminopropyl-funktionalisierte Silikate wurden, analog zum vorigen Kapitel, durch Co-Kondensation von APTES und TEOS hergestellt und mit 4-Carboxy-TEMPO (4CT) postfunktionalisiert (**Schema 18**). Um eine möglichst rasche und quantitative Reaktion zu erreichen, wurde das Pentafluorphenol-(Pfp)-Aktivesterderivat von 4CT verwendet. Im Folgenden werden die organisch funktionalisierten mesoporösen Silikate (MPS) nach ihrem prozentualen Funktionalisierungsgrad X (1 %, 2 %, 5 %, 10 % und 15 %) als X%-4CT-MPS bezeichnet. Da die SER-MPS-Materialien, abgesehen von der Serin- statt 4CT-Gruppe, gleich aufgebaut sind, kann die Abstandsverteilung auch auf diese übertragen werden (vergleiche **Schema 15** und **Schema 18**).

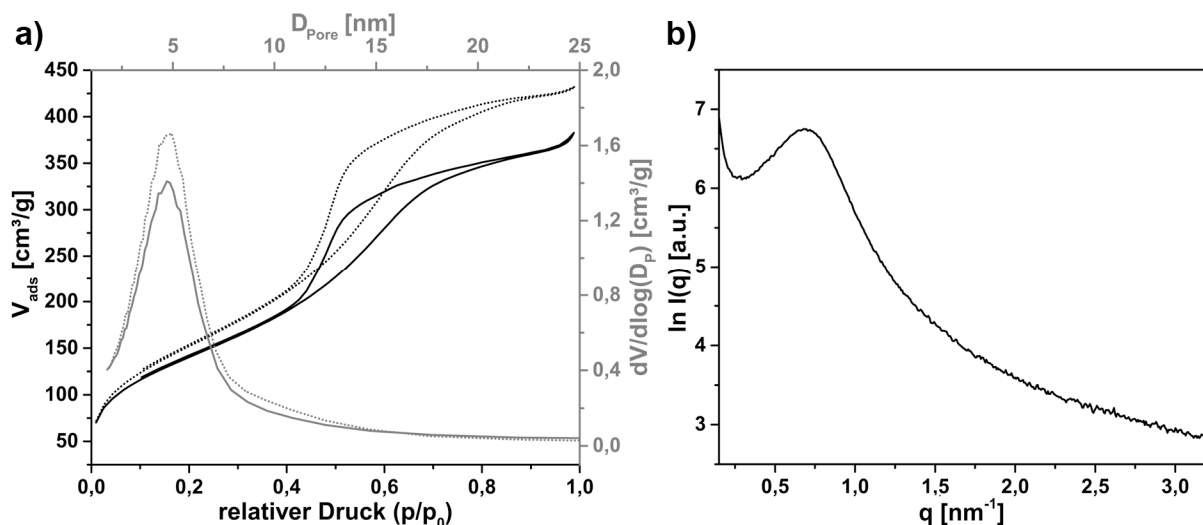


Abbildung 74. Ausgewählte analytische Daten von 5%-4CT-MPS. a) N_2 -Physorptionisotherme (schwarz) und Porengrößenverteilung (grau). Die Isotherme und die Porengrößenverteilung des Vorläufermaterials sind gepunktet dargestellt. b) SAXS nach Postfunktionalisierung mit 4CT.

Die strukturelle Charakterisierung zeigt **Abbildung 74** exemplarisch für 5%-4CT-MPS gezeigt. Die N₂-Isotherme besitzt einen intensiven Kondensationsschritt um $p/p_0 = 0.58$, entsprechend einer mittleren Porengröße von 4.9 nm. Eine mögliche Porenblockierung aufgrund der Postfunktionalisierung wird weder für 5%-4CT-MPS noch die anderen Materialien beobachtet. Die Postfunktionalisierung reduziert die BET-Oberfläche von 565 m²/g auf 516 m²/g. Eine Abnahme des Porendurchmessers wird aufgrund der geringen Funktionalisierung nicht beobachtet. Das SAXS zeigt einen Reflex bei $q = 0.69 \text{ nm}^{-1}$, demnach das Material ein wurmförmiges Porensystem mit einer mittleren Periodizität von 9.1 nm besitzt.

Die strukturellen Daten der übrigen Materialien sind in **Tabelle 7** gezeigt (für Details siehe Kapitel 7.3.3.1). Die Porengröße und BET-Oberfläche der Proben variiert, die Absolutwerte sind für die Studie jedoch von geringerer Bedeutung. Dipol-Wechselwirkungen können in der cw-ESR-Spektroskopie nur bis circa 2 nm anhand der Linienverbreiterung nachgewiesen werden. Da alle Materialien Porengrößen über 4.9 nm besitzen, sollten in den cw-ESR-Spektren nur die Wechselwirkung mit benachbarten Nitroxiden sichtbar sein und nicht mit Nitroxiden auf der gegenüberliegenden Porenoberfläche.

Tabelle 7. Analytische Daten der mit 4CT-funktionalisierten mesoporösen Silikate

Material	Porengröße [nm]	kumulatives Porenvolumen [cm ³ /g]	BET Oberfläche [m ² /g]	Stickstoffgehalt gefunden (theoretisch) [%]
1%-4CT-MPS	4.9	0.68	529.2 ± 3.6	0.48 (0.44)
2%-4CT-MPS	6.2	1.27	772.6 ± 1.7	1.43 (0.85)
5%-4CT-MPS	4.9	0.63	516.4 ± 1.8	1.78 (1.88)
10%-4CT-MPS	8.3	0.95	302.8 ± 1.5	3.04 (3.16)
15%-4CT-MPS	7.5	0.40	160.3 ± 0.9	4.36 (4.08)

Zur quantitativen Bestimmung der Oberflächenfunktionalisierung wurden CHN-Analysen durchgeführt. Besonders sensitiv ist hierbei der Stickstoffwert der Materialien, da dieser durch die Reaktion verdoppelt wird und nur wenig von Lösungsmittelresten im Material beeinflusst wird. **Tabelle 7** zeigt die gefundenen und erwarteten Werte der Materialien. Aufgrund der guten Übereinstimmung kann von einer quantitativen Reaktion ausgegangen werden.

Der Erfolg der Reaktion kann auch an den ESR-Spektren der Materialien belegt werden (**Abbildung 75**). Die Spektren bei 293 K unterscheiden sich grundlegend von den Spektren oberflächenadsorbierter Nitroxide der vorigen Kapitel. Die Linienform ist charakteristisch für eine langsame anisotrope Rotation, wie sie nur durch die kovalente Bindung an die Oberfläche erklärt werden kann (**Abbildung 75a**). Die veränderte Linienform von 2%-4CT-MPS im Vergleich zu den restlichen Materialien kann auf Lösungsmittelreste in den Poren zurückgeführt werden, die zu einer erhöhten Mobilität der Oberflächengruppen führten.

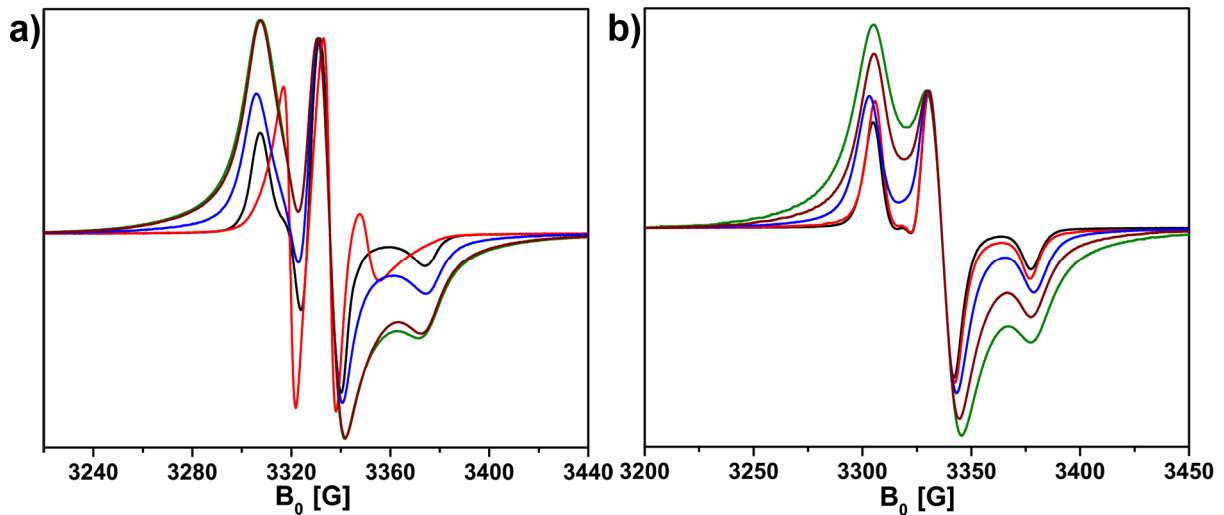


Abbildung 75. ESR-Spektren von 4CT-MPS mit 1% (schwarz), 2% (rot), 5% (blau), 10% (grün) und 15% (braun) Funktionalisierung bei a) 293 K und b) 103 K. (Die Spektren wurden unter identischen Messbedingungen aufgezeichnet.)

Im Hinblick auf die Adsorption von 3CP in SER-MPS im vorigen Kapitel bestätigt dies, dass die Oberflächengruppen sehr flexibel sind und eine geringere Adsorption an ihnen erwarten lassen. Zudem erkennt man, dass die Spektren mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad breiter werden. Dies stellt einen ersten Hinweis auf dipolare Kopplungen der Nitroxide untereinander dar.

Da Rotationsbewegungen der 4CT-Moleküle bei Raumtemperatur dipolare Wechselwirkungen teilweise ausmitteln können, wurden Spektren bei 103 K aufgezeichnet. Die geringe thermische Energie die Rotation der Oberflächengruppen sehr stark und es werden sogenannte Pulverspektren

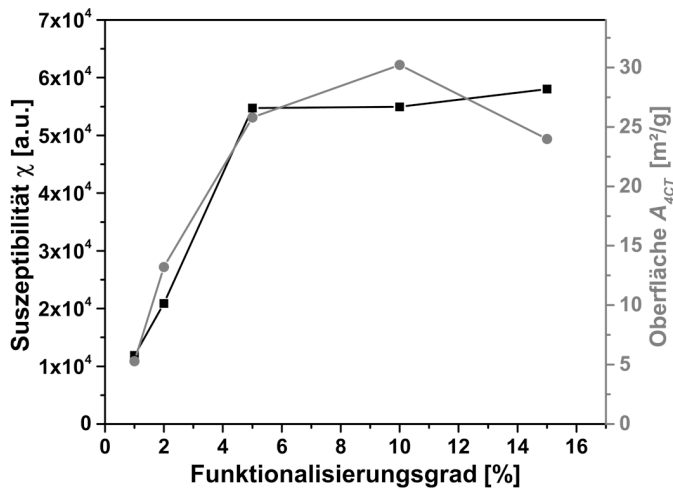


Abbildung 76. Suszeptibilität der 4CT-Gruppen (schwarz) und der theoretisch berechnete Anteil der organisch funktionalisierten Oberfläche von 4CT-MPS (grau) für die verschiedenen Funktionalisierungsgrade. Die Suszeptibilitäten wurden unter identischen Messbedingungen (Mikrowellenleistung, identischer Feldbereich und Datenpunktzahl, Temperatur,...) durch numerische Integration der Spektren aus **Abbildung 75** und anschließende Normierung auf die Substanzmenge erhalten.

beobachtet (**Abbildung 75b**). Aus ihnen kann die Materialzusammensetzung abgeleitet werden, indem die magnetische Suszeptibilität der Materialien durch eine Doppelintegration der Spektren berechnet wird (die Suszeptibilität ergibt sich aus der Fläche unter dem Absorptionsspektrum, in der cw-ESR wird aufgrund experimenteller Besonderheiten die Ableitung eines Absorptionsspektrums gemessen) (**Abbildung 76**). Die magnetische Suszeptibilität ist proportional zur Anzahl ungepaarter Elektronen in der Probe und kann als unabhängige Methode zur Bestimmung der Funktionalisierung dienen.

Von 1% über 2% bis zu 5% Funktionalisierung nimmt die Suszeptibilität linear zu, darüber bleibt sie konstant. Dies ist nicht auf eine unvollständige Reaktion, Porenblockierung oder ähnliches zurückzuführen, sondern der geringeren Oberfläche der Materialien geschuldet (siehe **Tabelle 7**). Unter der Annahme, dass alle organischen Gruppen in den Materialien ins Innere der Poren ausgerichtet sind, nehmen die Silikat- und die Aminopropyl-Einheiten circa die gleiche Fläche an der Oberfläche ein (siehe auch **Schema 18**). In diesem Fall ist der Anteil der organisch funktionalisierten Oberfläche A_{4CT} in Bezug auf die Gesamtoberfläche A_{ges} proportional zum Funktionalisierungsgrad f (Gleichung 47).

$$A_{4CT} = f \cdot A_{ges} \quad (41)$$

Die Berechnung von A_{4CT} zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen der Suszeptibilität und der Oberfläche in den Materialien (**Abbildung 76**). Die konstante Suszeptibilität oberhalb von 5%-4CT-MPS kann also auf die geringere Oberfläche in den Materialien zurückgeführt werden, die für die Postfunktionalisierung mit 4CT zur Verfügung stand. Die eigentliche Reaktion verlief weiterhin quantitativ.

Die zunehmende Verbreiterung der Spektren mit dem Funktionalisierungsgrad belegt, dass die dipolaren Wechselwirkungen der 4CT-Moleküle untereinander zunehmen und die Moleküle statistisch im Material verteilt sind (**Abbildung 75b**).

Eine Abstandsbestimmung kann über verschiedene Wege erfolgen. Eine Möglichkeit der Abstandsberechnung wäre nach Gleichung 7 aus der Maxima-Minima Linienbreite ΔB der Spektren:¹⁹⁶

$$\nu_{dd} = \frac{g\mu_B\Delta B}{h} = \frac{C_{dd}}{r^3}$$

Solcherart berechnete Werte müssen allerdings mit Vorsicht betrachtet werden und stellen die untere Grenze der Abstandsverteilung dar, da kurze Abstände aufgrund der r^3 -Abhängigkeit die dipolare Kopplung dominieren. Genauer wäre der Ansatz, die spektrale Linienform eines isolierten Spin-Markers (ohne Dipol-Dipol-Wechselwirkung) durch Konvolution mit der Abstandsverteilung der Spins zu simulieren.¹⁹⁷

Hier wurde ein statistischer Ansatz gewählt, der auf der Analyse der relativen Linienintensitäten d_1/d basiert (**Abbildung 77**).¹⁹⁸ In erster Näherung ist d_1/d umgekehrt proportional zum Abstand der Spins. Die Gültigkeit der empirischen Gleichung wurde für starre Moleküle und Strukturen mit ungeordneter räumlicher Verteilung bestätigt.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Aufgrund der hohen Komplexität poröser Systeme (statistische Verteilung der Nitroxide auf der Oberfläche, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von Gruppen größer zwei Spinsonden, unterschiedliche Krümmung der Porenoberfläche je nach Porengröße innerhalb eines Materials als auch für die verschiedenen Materialien) ist die Verwendung des d_1/d -Parameters eine gute Alternative zu aufwendigeren Berechnungen.

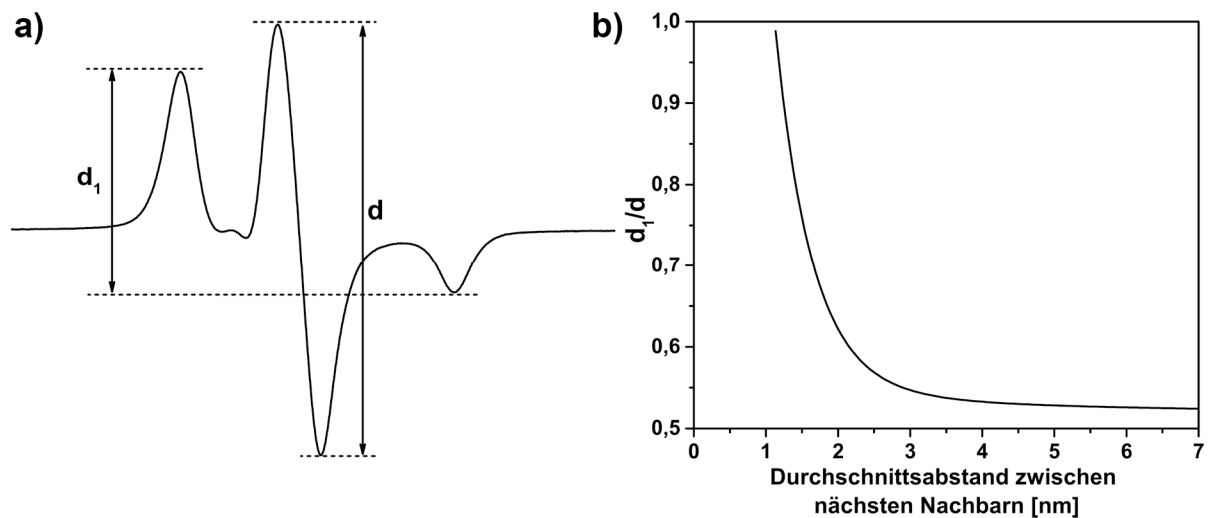


Abbildung 77. a) ESR-Pulverspektrum mit eingezeichnetem d_1 - und d -Parameter. b) d_1/d -Verhältnis in Abhängigkeit des mittleren Spinsondenabstandes anhand empirischer Beobachtungen und Berechnung nach der empirischen Gleichung 48.

Zur Auswertung des d_1/d -Parameters wurde der Ansatz von Ionita et al. verwendet.²⁰⁰ Diese nutzten TEMPO-Lösungen mit bekannter Konzentration und Verteilung der Spinsonden zur Kalibrierung der d_1/d -Parameter und zeigten, dass die Kalibrationskurve zur Bestimmung des mittleren Abstandes von Nitroxiden auf funktionalisierten Goldnanopartikeln verwendet werden kann. Im Rahmen dessen wurde eine empirische Gleichung für den mittleren Abstand \bar{x} der nächsten-Nachbarn abgeleitet:

$$\frac{d_1}{d} = a_1 e^{-a_2(\bar{x}-a_3)} + a_4 + \frac{a_5}{\bar{x}} \quad (42)$$

mit den empirischen Parametern $a_1 = 0.8050$, $a_2 = 2.0150 \text{ nm}^{-1}$, $a_3 = 0.8736 \text{ nm}$, $a_4 = 0.5145$ und $a_5 = 0.06824 \text{ nm}$. Eine Berechnung der d_1/d -Werte nach Gleichung 48 ist in **Abbildung 77b** gezeigt. Innerhalb eines mittleren Abstandes von 1.2 nm bis 2.5 nm reagiert das d_1/d -Verhältnis sehr empfindlich für Abstandsänderungen und es können verlässliche Werte erhalten werden.²⁰²

Angewandt auf die 4CT-MPS Materialien (**Abbildung 75b**) zeigt die Berechnung die Abnahme des mittleren Abstandes mit dem Funktionalisierungsgrad, und bestätigt die statistische Verteilung der organischen Gruppen in den Materialien (**Tabelle 8**).

Tabelle 8. Mittlerer Abstand der 4CT-Gruppen in x%-4CT-MPS nach Gleichung 48.

Material	Mittlerer Abstand funktioneller Gruppen [nm]
1%-4CT-MPS	> 7
2%-4CT-MPS	2.0
5%-4CT-MPS	1.8
10%-4CT-MPS	1.3
15%-4CT-MPS	1.4

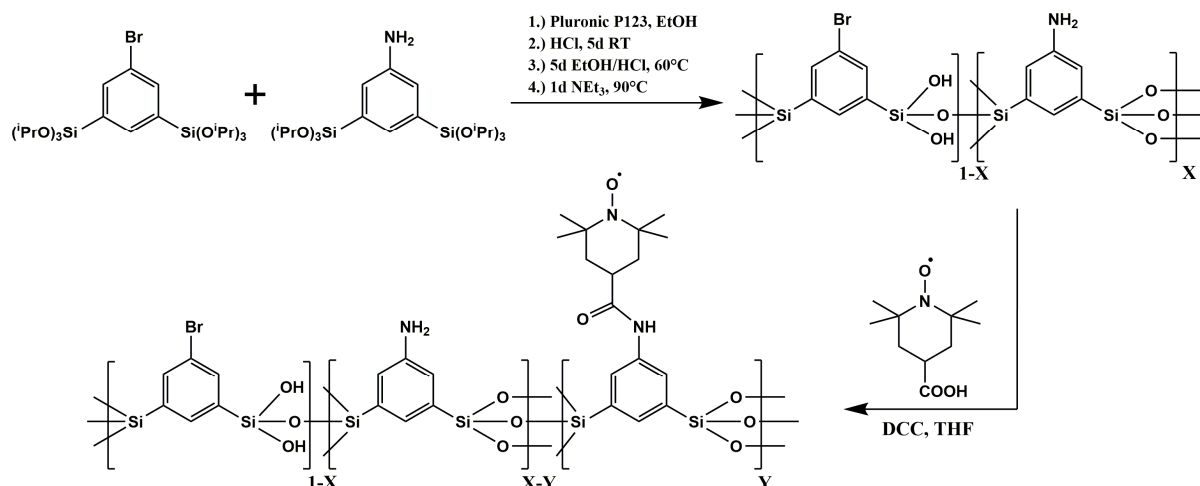
Was bedeuten die Ergebnisse für die Serin-funktionalisierten Organosilikate SER-MPS aus dem vorigen Kapitel? Da die SER-MPS-Materialien über die gleiche Syntheseroute wie die 4CT-MPS-Materialien hergestellt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Verteilung der funktionellen Gruppen in 5%-SER-MPS und 10%-SER-MPS identisch ist mit derjenigen in 5%-4CT-MPS und 10%-4CT-MPS. Berücksichtigt man die Länge von 9.3 Å einer Serin-Aminopropylkette in gestrecktem Zustand, werden die großen Selektivitätsunterschiede von 5%-SER-MPS und 10%-SER-MPS offensichtlich (**Abbildung 70b**). Die Länge der Serin-Aminopropylkette führt zu einer hohen Flexibilität und geringen Selektivität der Adsorptionsstelle (Amin-Gruppe von Serin). Der mittlere Abstand von 1.8 nm der funktionellen Gruppen ist doppelt so groß wie eine vollständig gestreckte Serin-Aminopropylkette und belegt, dass die funktionellen Gruppen als größtenteils isolierte Adsorptionsstellen betrachtet werden müssen. Nur für kleinere Abstände als das statistische Mittel bzw. im vollkommen gestreckten Zustand kommen sich die Seringruppen in 5%-SER-MPS nahe. In 10%-SER-MPS ist der mittlere Abstand der funktionellen Gruppen nur noch 1.3 nm. Die Adsorption von 3CP an den Serin-Aminopropylgruppen kann dort durch benachbarte Serin-Aminopropylgruppen leicht beeinflusst werden. Dieser Nachbargruppeneffekt führt letztlich zu der viel höheren Adsorptionsselektivität von (+)3CP gegenüber (-)3CP.

4.4.2. Nitroxid-funktionalisierte Organosilikate vom UKON-Typ

Die Synthese Nitroxid-funktionalisierter UKON-Materialien erfolgte im Hinblick auf die Untersuchung von Nachbargruppeneffekten. Die Verwendung von 4-Carboxy-TEMPO (4CT) ermöglicht, die Wechselwirkungen benachbarter Gruppen anhand der Dipol-Wechselwirkung mit cw-ESR-Spektroskopie zu beobachten und den Abstand der funktionellen Gruppen untereinander zu untersuchen.

Ein Weg zu Nitroxid-modifizierten, mesoporösen PMO-Materialien ist die Postfunktionalisierung. Diese hat den Vorteil, dass nur die Oberflächengruppen in den Materialien funktionalisiert werden und deren Abstandsverteilung unabhängig von der Verteilung der funktionellen Gruppen innerhalb der Porenwände gemessen werden kann.

Hierfür wurde 3,5-bis-(triisopropoxysilyl)-Brombenzol mit 1 %, 2 %, 4 % und 10 % 3,5-bis-(triisopropoxysilyl)-Anilin co-kondensiert (im Folgenden X%-UKON2D genannt) und anschließend in einer DCC-Kupplungsreaktion mit 4CT zu 4CT@X%-UKON2D postfunktionalisiert (**Schema 19**).



Schema 19. Synthese von 4CT@X%-UKON2D ausgehend von der Co-Kondensation von 3,5-bis-(triisopropoxysilyl)-Brombenzol und 3,5-bis-(triisopropoxysilyl)-Anilin und anschließender Postfunktionalisierung.

Beispielhaft für die Materialien sollen die Eigenschaften von 4CT@4%-UKON2D besprochen werden. Die N₂-Isotherme belegt den mesoporösen Charakter des Materials (**Abbildung 78a**). Die BET-Oberfläche beträgt 502 m²/g und der Hystereseschritt um p/p₀ = 0.47 kann einer mittleren Porengröße von 3.4 nm zugeordnet werden. Im SAXS wird ein Reflex bei q_[100] = 0.85 beobachtet, der auf ein wurmförmiges Porensystem mit einer mittleren Periodizität von 7.4 nm schließen lässt (**Abbildung 78b**).

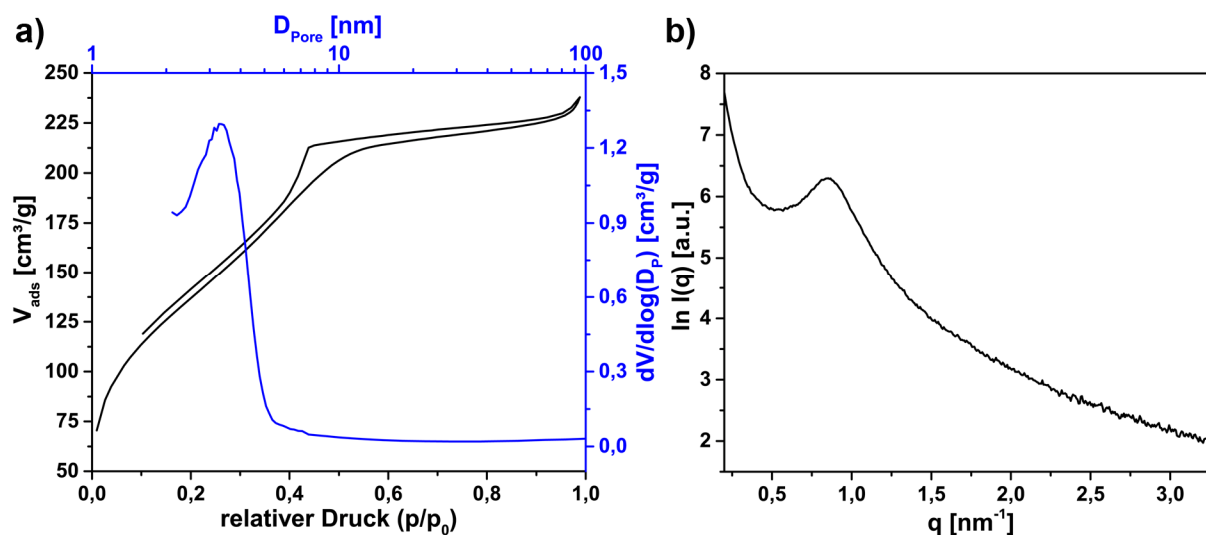


Abbildung 78. a) N₂-Physorptionisotherme (schwarz) und berechnete Porengrößenverteilung (grau) sowie b) SAXS des postfunktionalisierten Materials zur strukturellen Charakterisierung von 4CT@4%-UKON2D.

Die strukturellen Daten der übrigen Materialien sind in **Tabelle 9** zusammengefasst. Eine Änderung der Precursorzusammensetzung hatte keinen Einfluss auf die Struktur der Materialien. Porenabstand, Porengröße und die BET-Oberfläche der Materialien sind sehr ähnlich.

Tabelle 9. Analytische Daten der 4CT@X%-UKON2D-Materialien

Material	Porenabstand [nm]	Porengröße [nm]	BET Oberfläche [m ² /g]	Stickstoffgehalt gefunden (theoretisch) [%]
4CT@1%-UKON2D	6.9	3.2	472.5 ± 3.5	0.17 (0.07)
4CT@2%-UKON2D	7.1	3.3	420.2 ± 1.8	0.30 (0.14)
4CT@4%-UKON2D	7.4	3.5	501.6 ± 1.7	0.35 (0.29)
4CT@10%-UKON2D	7.5	3.6	586.8 ± 2.1	0.52 (0.71)

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung wurden CHN-Analysen durchgeführt. Für die Auswertung wurde der Stickstoffwert herangezogen, da dieser kaum durch Lösungsmittel- oder Templatreste beeinflusst wird, die in den Materialien noch enthalten sein könnten. Die Werte korrelieren gut mit den theoretisch berechneten, sind aber aufgrund der geringen Absolutwerte mit etwas Vorsicht zu betrachten (**Tabelle 9**). Zum Beweis, dass die Nitroxide kovalent an die Oberfläche der Materialien gebunden wurden, wurden ESR-Messungen bei 293 K durchgeführt. Die Spektren zeigen eine anisotrop rotierende Nitroxid-Spezies, wie sie durch die kovalente Bindung von 4CT an die Oberfläche zu erwarten ist (**Abbildung 79a**).

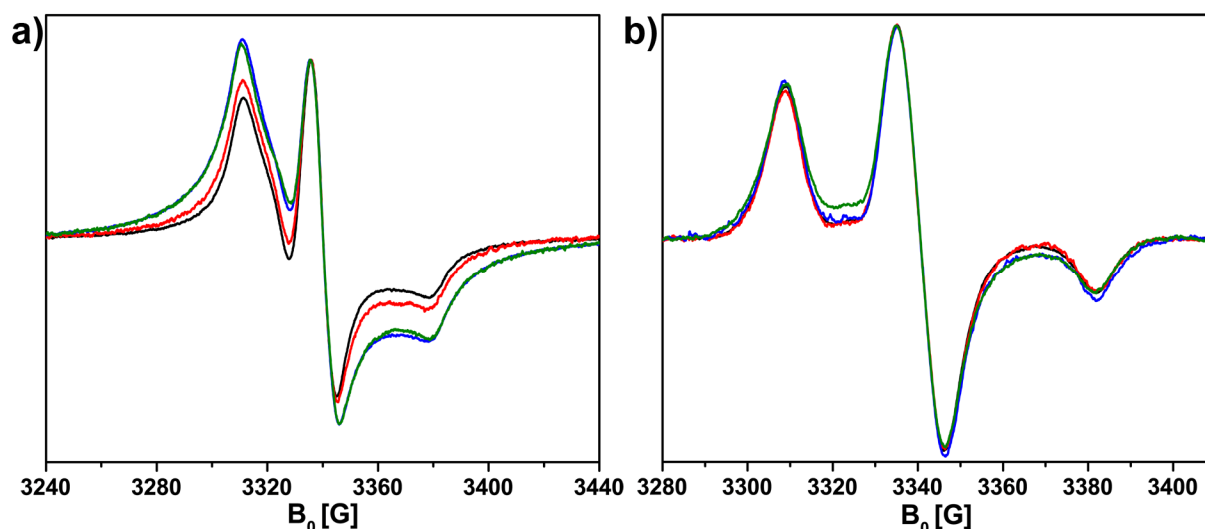


Abbildung 79. cw-ESR-Spektren von 4CT@1%-UKON2D (schwarz), 4CT@2%-UKON2D (rot), 4CT@4%-UKON2D (blau) und 4CT@10%-UKON2D (grün) bei a) 293 K und b) 103 K. (Die Spektren wurden unter identischen Messbedingungen (Mikrowellenleistung, identischer Feldbereich und Datenpunktzahl, ...) aufgezeichnet.)

Bei 103 K ist die Rotation der 4CT-Moleküle gehemmt und es werden Pulverspektren erhalten (**Abbildung 79b**). Die Spektren zeigen nur marginale Unterschiede und eine Verbreiterung der Linienform durch dipolare Wechselwirkungen der Nitroxide untereinander ist nicht zu beobachten. Wird die Linienbreite von 4CT@1%-UKON2D als nicht verbreiterte Referenz verwendet, ist die Linienbreite in 4CT@10%-UKON2D lediglich um $\Delta\Delta B = 0.29$ G größer. Nach Gleichung 7 kann daraus der minimale Abstand zu 3.9 nm berechnet werden – der Wert liegt jedoch außerhalb des verlässlich

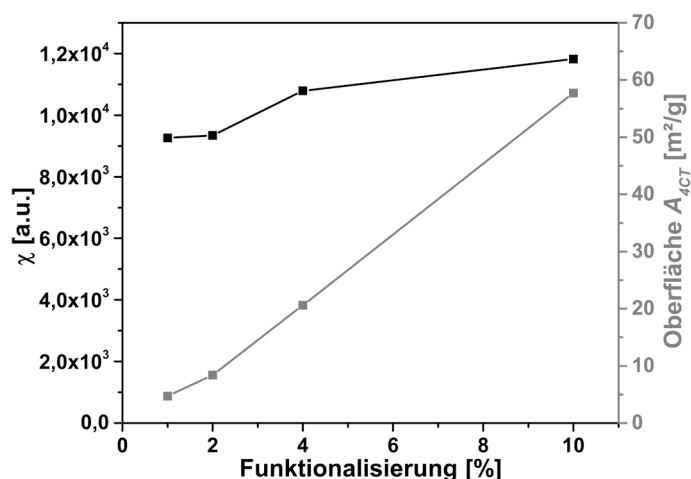


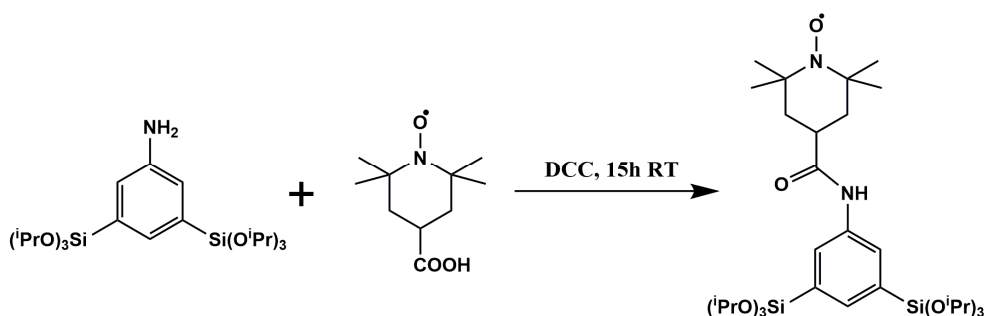
Abbildung 80. Suszeptibilität der 4CT@UKON2D-Materialien (schwarz) und der theoretisch berechnete Anteil der organisch funktionalisierten Oberfläche (grau) von 4CT@UKON2D für die verschiedenen Funktionalisierungsgrade. Die Werte wurden unter identischen Messbedingungen (Mikrowellenleistung, identischer Feldbereich und Datenpunkanzahl, Temperatur,...) durch numerische Integration der Spektren aus **Abbildung 79** und anschließende Normierung auf die Substanzmenge erhalten.

messbaren Bereiches. Der d_1/d -Parameter ist ebenfalls außerhalb seines Sensitivitätsbereiches. In Konsequenz können die 4CT-Gruppen in den Materialien als komplett isoliert voneinander betrachtet werden.

Die Berechnung der Suszeptibilität zeigt, dass mit höherem Anteil Anilin-Gruppen in den Materialien mehr 4CT-Moleküle an die Oberfläche gebunden wurden (**Abbildung 80**). Die theoretisch zur Verfügung stehende Oberfläche auf Basis einer rein statistischen Verteilung der Brombenzol- und Anilin-Einheiten im Material zeigt, dass eine größere Änderung zu erwarten gewesen wäre. Dafür gibt es zwei

Erklärungen: zum Einen ist die Kupplungsreaktion mit aromatischen Aminen sehr langsam, und zum Anderen dauert der Stofftransport zu den Reaktionszentren innerhalb der Poren sehr lange. Eine Reaktionszeit von 60h war vermutlich nicht ausreichend.

Für die direkte Synthese eines PMOs, wurde ein neuer UKON-Precursor (3,5-Bis-(triisopropylsilyl)-anilin-4CT) synthetisiert (**Schema 20**):



Schema 20. Synthese des UKON3K-Precursors 3,5-Bis-(triisopropoxysilyl)-anilin-4CT.

Eine Charakterisierung des Precursors kann mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) erfolgen (**Abbildung 81a**). Die gefundene Masse und das Isotopenmuster bestätigen die Zusammensetzung des Precursors. Das cw-ESR-Spektrum zeigt, dass die Nitroxid-Gruppe intakt ist (**Abbildung 81b**). Unter der Annahme eines kugelförmigen Moleküls wurde aus der Rotationskorrelationszeit der hydrodynamische Radius nach Stokes-Einstein-Debye (Gleichung 33) berechnet. Der Radius hat von 3.5 Å (4CT) auf 4.9 Å zugenommen und bestätigt die erfolgreiche Synthese.

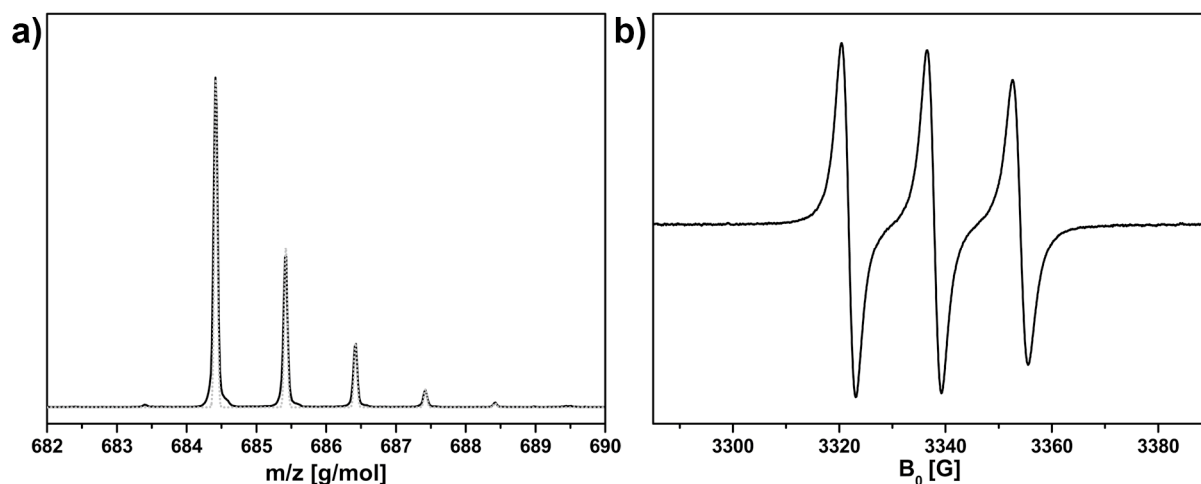
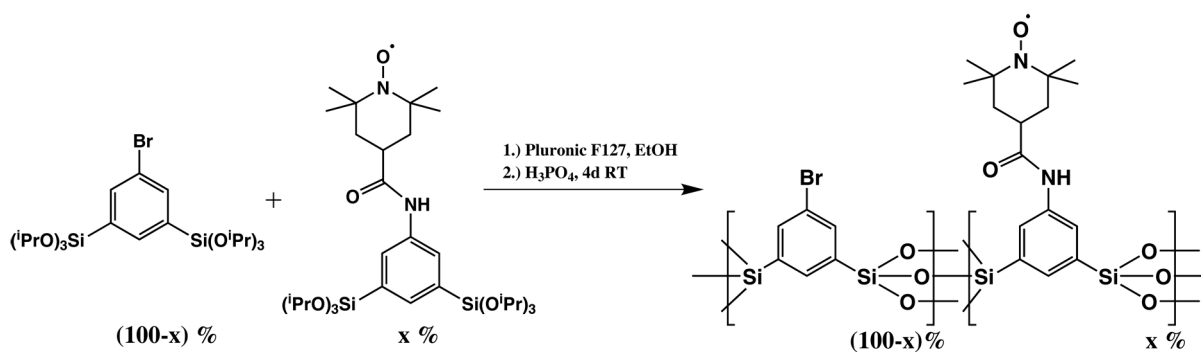


Abbildung 81. Analytik zur Charakterisierung des UKON3K-Precursors 3,5-Bis-(triisopropoxysilyl)-anilin-4CT. a) Mit ESI-MS gemessenes Isotopenmuster des protonierten Precursors (schwarz) und Simulation auf Basis der Summerformel (grau gepunktet) b) cw-ESR-Spektrum einer verdünnten Lösung in Ethanol bei 293 K.

Der Precursor wurde mit 3,5-bis-(triisopropoxysilyl)-Brombenzol in einer Co-Kondensation zur Synthese des neuen paramagnetischen PMOs UKON3K verwendet (**Schema 21**). In Analogie zum 4CT@UKON2D Material betrug der Anteil des paramagnetischen Precursors 1 %, 2 %, 4 % und 10 %. Aufgrund der Säurelabilität des Precursors in starken Säuren wie Salzsäure, mussten die Reaktionsbedingungen angepasst werden.^{86, 203} Mit verdünnter Phosphorsäure kann diese Zersetzung verhindert werden bei gleichzeitigem Erhalt einer geordnet mesoporösen Struktur.⁸⁶



Schema 21. Synthese von x%-UKON3K.

Das erhaltene Material entspricht 4CT@UKON2D, mit dem Unterschied, dass nicht nur die Anilin-Gruppen auf der Porenoberfläche die 4CT-Gruppe tragen, sondern das gesamte Material funktionalisiert ist (zum Vergleich siehe **Schema 19**).

Die Säurelabilität des Nitroxids macht eine Extraktion sehr schwierig. Etablierte Methoden wie die Extraktion in 50% w/w konzentrierter Salzsäure in Ethanol oder Kalzination bei $\approx 500^\circ\text{C}$ können nicht verwendet werden. Daher wurden die Materialien ohne Extraktion für die ESR-Studien verwendet. Die Bildung eines mesoporösen Materials kann auch ohne Extraktion mit SAXS nachgewiesen werden (**Abbildung 82**). Alle Materialien zeigen einen intensiven Reflex, demzufolge sie eine wurmförmige

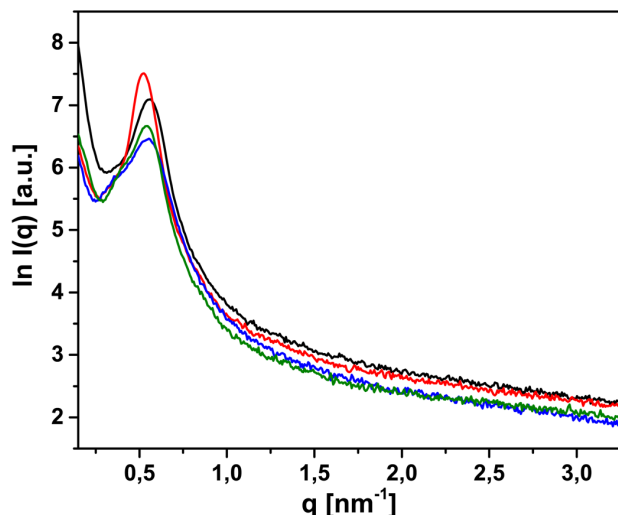


Abbildung 82. SAXS-Diffraktogramme der nicht extrahierten Materialien 1%-UKON3K (schwarz), 2%-UKON3K (rot), 4%-UKON3K (blau) und 10%-UKON3K (grün).

in der Porenwand können gar nicht rotieren. Neben dem dominanten Nitroxid-Signal wird bei 3367 G ein weiteres, sehr schwaches Signal beobachtet, das bereits in verschiedenen UKON Materialien beobachtet worden ist und auf Defekte im Material zurückgeführt werden kann.¹³⁴ Aufgrund der geringen Intensität kann das Defektsignal für die weitere Analyse vernachlässigt werden.

Bei 103 K werden Pulverspektren beobachtet (**Abbildung 83b**). Wie auch für 4CT@UKON2D ist hier keine signifikante Verbreiterung der Spektren zu beobachten. Für x%-UKON2D ist bekannt, dass keine Phasenseparation zwischen den Precursoren während der Synthese auftritt.¹³⁵ Da die Linienbreite der Nitroxid-Gruppen in UKON3K der von 4CT@UKON2D entspricht, kann für UKON3K eine Phasenseparation ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Nitroxide sind zu weit voneinander entfernt um im cw-ESR-Spektrum eine Linienverbreiterung durch dipolare Wechselwirkungen zu zeigen.

Porenstruktur mit einem Porenabstand zwischen 11.0 nm und 12.1 nm besitzen.

Die ESR-Spektren zeigen, dass die Nitroxid-Gruppe während der Synthese intakt geblieben ist (**Abbildung 83**). Die langsame anisotrope Rotation bei 293 K bestätigt, dass der Nitroxid-Precursor kovalent an das Material gebunden wurde (**Abbildung 83a**). Im Vergleich zu 4CT-MPS oder 4CT@UKON2D ist die Rotation noch stärker gehemmt. Die Rotation der Nitroxid-Gruppen auf der Porenoberfläche wird durch das Templat eingeschränkt, Nitroxid-Gruppen

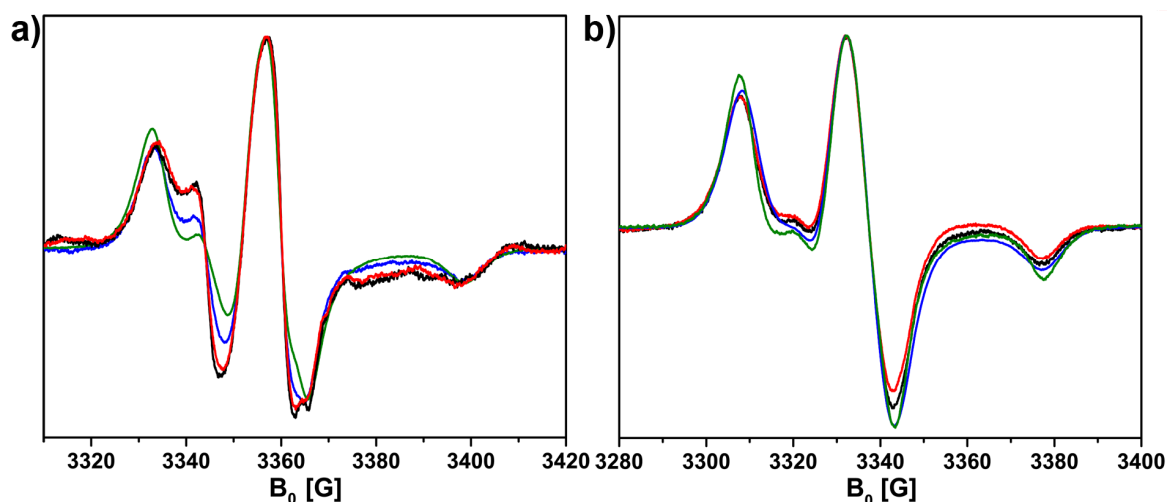


Abbildung 83. cw-ESR-Spektren von pulverförmigen 1%-UKON3K (schwarz), 2%-UKON3K (rot), 4%-UKON3K (blau) und 10%-UKON3K (grün) bei a) 293 K und b) 103 K. (Die Spektren wurden unter identischen Messbedingungen (Mikrowellenleistung, identischer Feldbereich und Datenpunktanzahl, ...) aufgezeichnet.)

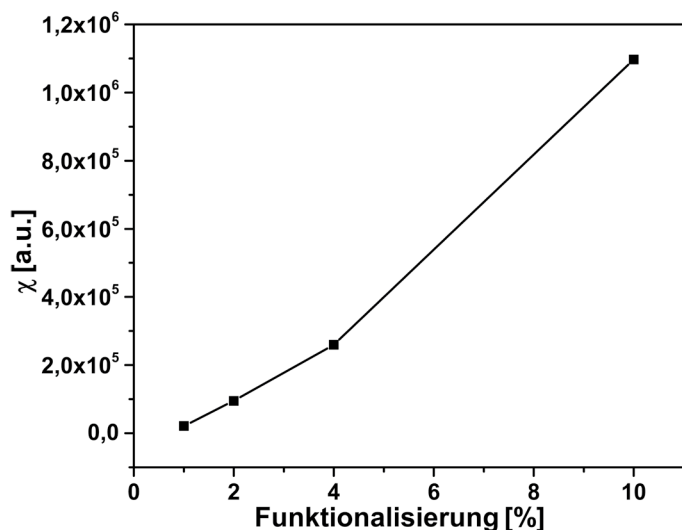


Abbildung 84. Suszeptibilität der UKON3K-Materialien in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades des Nitroxid-Precursors. Die Werte wurden unter identischen Messbedingungen (Mikrowellenleistung, identischer Feldbereich und Datenpunktzahl, Temperatur,...) durch numerische Integration der Spektren aus **Abbildung 83** und anschließende Normierung auf die Substanzmenge erhalten.

drastisch reduziert. Da die Moleküle statistisch verteilt vorliegen, muss der Grund in der Molekülgröße liegen. Eine einfache geometrische Strukturoptimierung des Nitroxid-Precursor liefert einen Abstand zwischen 8 Å bis 11 Å zwischen der Nitroxid-Gruppe und den Silizium-Zentren des Moleküls. Entlang der Verknüpfungsrichtung zweier Precursor-Moleküle beträgt der Abstand der funktionellen Gruppen zwischen 10 Å und 12 Å. Lediglich parallel zum Benzolring oder aufgrund der Unordnung der Monomereinheiten im Material könnten sich die Nitroxid-Gruppen im Material näherkommen. Die großen Abstände in Kombination mit der hohen Verdünnung der funktionellen Gruppen und die Tatsache, dass cw-ESR-Spektroskopie dipolare Wechselwirkungen nur für Abstände kleiner 2 nm wahrnehmen kann, erklärt das Fehlen der Linienverbreiterung.

In früheren Arbeiten wurden die Magnetischen Eigenschaften in UKON2A komplexierter Übergangsmetalle untersucht. Je nach Metallion wurden dipolare Wechselwirkungen ab einem Funktionalisierungsgrad von 10 % bis 40 % beobachtet.^{134, 135}

Ab wann dipolare Wechselwirkungen in Nitroxid-modifizierten Organosilikaten auftreten, wurde zusammen mit A. Schachtschneider und M. Spitzbarth weiterbearbeitet und veröffentlicht.⁷⁵ Die Synthese des Materials wurde zusammen mit A. Schachtschneider entwickelt und von ihm durchgeführt. Hierfür habe ich eine Vorläuferverbindung zu 4-ethynyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-ethynyloxy-TEMPO) synthetisiert und stand für die folgenden Precursor- und Materialsynthesen, um einen möglichst homogenen Gradienten zu erzielen, beratend zur Verfügung. Die ESR-Spektren wurden von M. Spitzbarth gemessen und hauptsächlich von ihm ausgewertet, die dipolare Verbreiterung der Spektren von mir untersucht.

Durch zweifache Integration der Tieftemperaturspektren wurde die Suszeptibilität χ der Materialien bestimmt (**Abbildung 84**). Die starke Zunahme mit dem Funktionalisierungsgrad bestätigt, dass die Nitroxid-Gruppen im Material komplett erhalten geblieben sind. Eine Zerstörung des Nitroxid-Precursors kann demnach nicht für das Fehlen dipolarer Wechselwirkungen (Linienverbreiterung) verantwortlich sein.

Die Wechselwirkungen mit funktionellen Nachbargruppen in UKON-Materialien, deren funktionelle Gruppen durch Co-Kondensation „verdünnt“ wurden, ist

Hierfür ist ein zylinderförmiges, monolithisches Aerogel mit Azid-Gruppen synthetisiert worden, dass in einer Klick-Reaktion (1,3-dipolarer Huisgen-Zykloaddition) mit 4-ethynoxy-TEMPO derivatisiert worden ist. Durch die spezielle Reaktionsführung, bei der der Monolith nur mit dem Boden in die Reaktionslösung eintauchte, konnte ein kontinuierlicher Gradient des TEMPO-Derivats erreicht werden. Für weitere Details sei auf die Veröffentlichung verwiesen, hier soll nur kurz auf die magnetischen Eigenschaften des Materials eingegangen werden.^{75, 204}

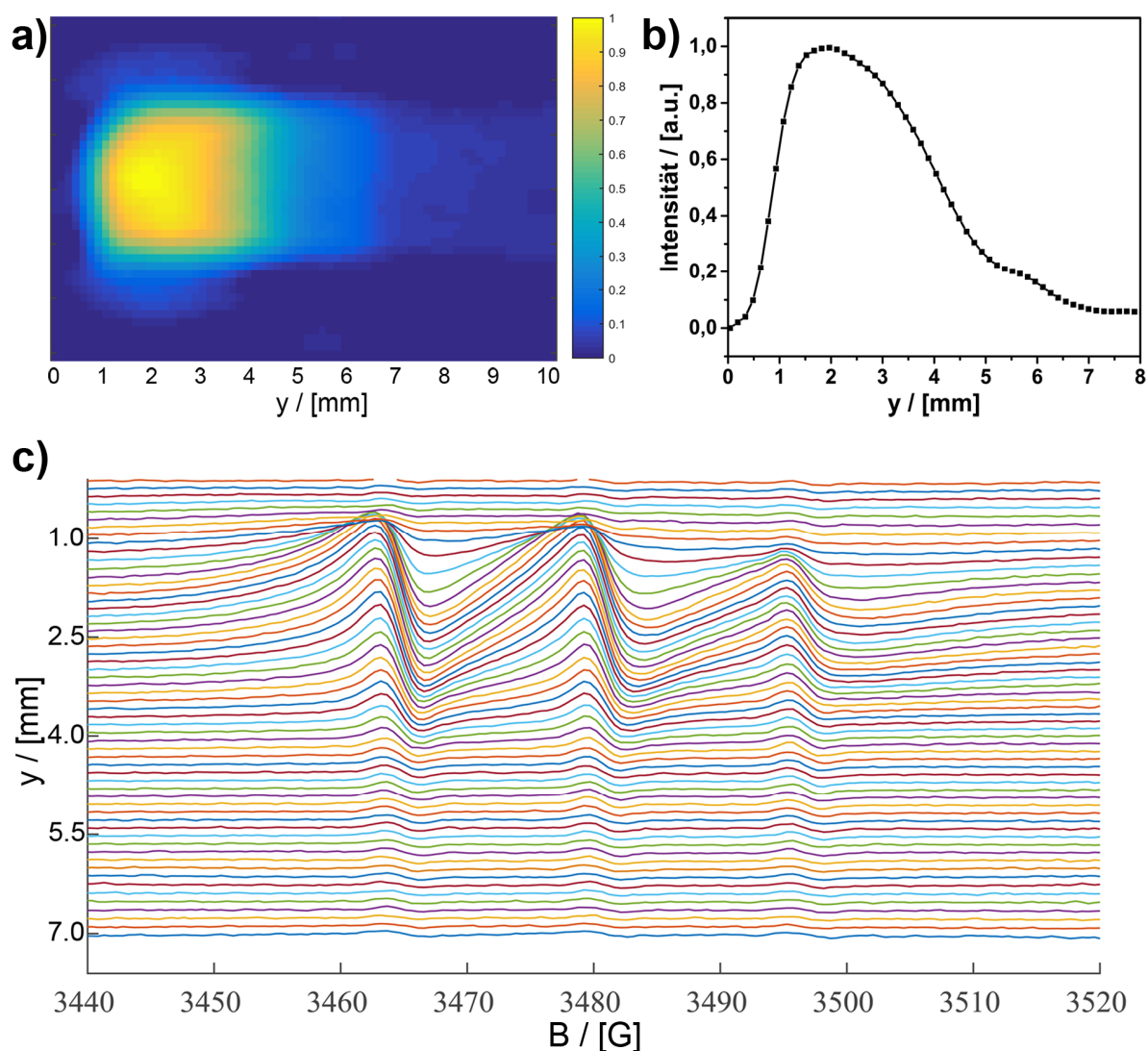


Abbildung 85. ESR-Bildgebung an einem Organosilikat-Aerogelmonolithen mit Nitroxid-Gradient. a) 2D-Darstellung der Verteilung der Nitroxid-Gruppen innerhalb des Aerogels nach der Klick-Reaktion. b) 1D-Darstellung der Signalintensität entlang des Gradientens. c) Spektren entlang der Gradientenrichtung.(a) + b) entnommen aus Ref. 75 mit Erlaubnis von John Wiley and Sons, Inc.)

Der TEMPO-Gradient kann mit ESR-Bildgebung sichtbar gemacht werden (**Abbildung 85a**). Die Intensität ist proportional zur lokalen Dichte der TEMPO-Gruppen und zeigt einen kontinuierlich abnehmenden Intensitätsgradienten über eine Länge von circa 8 mm (**Abbildung 85b**).

Der Abstand der Nitroxid-Gruppen kann aus den orts aufgelösten ESR-Spektren entlang der Gradientenachse des Materials gewonnen werden (**Abbildung 85c**). Da die Spektren des Aerogels bei Raumtemperatur und mit Lösungsmittel gefüllten Poren gemessen wurden, können die Nitroxid-Gruppen um ihre Bindungsachse rotieren und eine dipolare Verbreiterung teilweise ausmitteln. Eine Interpretation soll daher nur qualitativ erfolgen. An den Orten geringer Intensität sind die Spektren schmaler als an den Orten hoher Intensität. Aufgrund der kovalenten Bindung des TEMPO-Derivats an die Oberfläche kann die Verbreiterung nur auf dipolare Wechselwirkungen zurückgehen. Die Linienverbreiterung kann nur unterhalb von $\gamma = 4.7$ mm beobachtet werden. Dies entspricht einem Funktionalisierungsgrad von 30 % an diesem Ort (vergleiche **Abbildung 85b**). Damit ist der Wert in guter Übereinstimmung mit den zuvor berichteten Werten von 40 % in Mangan-komplexierten UKON2A¹³⁴ und Vanadyl-komplexierten UKON2A¹³⁵.

In Konsequenz muss für die UKON3D- und UKON3L-Materialien aus dem letzten Kapitel gelten, dass dort Nachbargruppeneffekte eine geringe bis keine Rolle spielen. Im Einklang dazu hat der Adsorptionsunterschied aufgrund diastereotoper Wechselwirkungen in den PMOs von 5 % auf 10 % Funktionalisierung weniger stark zugenommen als in SER-MPS, in dem starke Nachbargruppeneffekte bei der Erhöhung der Funktionalisierung von 5 % auf 10 % auftreten.

Im Rahmen dieses Kapitels wurde gezeigt, dass in Organosilikaten vom UKON-Typ, die mit TEMPO-Derivaten funktionalisiert worden sind, dipolare Wechselwirkungen zwischen Nitroxid-Gruppen auftreten und mit cw-ESR-Spektroskopie beobachtet werden können. Die dipolaren Wechselwirkungen führen zu einer Linienverbreiterung in den Spektren und dienen als Modellsystem für die Charakterisierung von Nachbargruppeneffekten.

Die Stärke der Dipol-Wechselwirkungen hängt vom Funktionalisierungsgrad der Materialien ab. In den PMOs UKON3K und 4CT@UKON2D konnte mit Funktionalisierungen bis 10 % keine dipolare Verbreiterung nachgewiesen werden. Erst die Synthese eines Aerogels mit Nitroxid-Gradienten ermöglichte den Nachweis dipolarer Verbreiterungen bei Funktionalisierungen größer 30 %. Der größere Wert als 10 % für gleichwertig funktionalisierte Organosilikate auf Basis der co-Kondensation von APTES und TEOS und dem daraus synthetisierten 4CT-MPS (Kapitel 4.4.1) konnte auf die unterschiedliche Größe der funktionellen Einheiten in den Materialien zurückgeführt werden. Das Silsesquioxan-Rückgrat der UKON-Materialien führt zu einem viel größeren Abstand der funktionellen Gruppen und reduziert mögliche Nachbargruppeneffekte und -wechselwirkungen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit konnten umfassende Einblicke in die Wirt-Gast-Wechselwirkungen von persistenten zyklischen Nitroxid-Radikalen in porösen Silikaten und Organosilikaten gewonnen werden. Der Paramagnetismus der Radikale erlaubte die selektive und sensitive Beobachtung der Dynamik der Nitroxid-Radikale mittels ESR-Spektroskopie, während die verwendeten Materialien und Lösungsmittel aufgrund ihres Diamagnetismus unsichtbar blieben. Die Sensitivität der Sondenmoleküle für ihre Mikroumgebung erlaubte die Ableitung dynamischer Parameter der Gastmoleküle in Lösung innerhalb der Kanäle von mesoporösen und makroporösen Wirtsmaterialien. Dieses Wissen konnte im Laufe der Kapitel sukzessive aufgebaut und vertieft werden. Gleichzeitig konnten neue Einblicke in die Materialeigenschaften von mesoporösen Silikaten und PMOs, des hier in der Arbeitsgruppe entwickelten UKON-Typs gewonnen werden. Die Besonderheit der UKON-PMOs, beliebig funktionalisierbare Benzolderivate als verbrückende organische Gruppen zu verwenden, bildete den Ausgangspunkt zu einem Material übergreifenden systematischen Verständnis von Oberflächenwechselwirkungen und Einschränkungseffekten. Hierbei konnten immer wieder Bezüge zu industriell bedeutenden Anwendungen poröser Organosilikate, wie der Stofftrennung, der Katalyse oder der Verwendung als Adsorbentien aufgezeigt werden.

Im ersten Kapitel wurde, unter Verwendung der ESR-Sonde 3-Carboxy-PROXYL (3CP), die grundlegende Methodik zur Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit mesoporösen Silikaten und Organosilikaten entwickelt. In den Spektren konnten zwei Komponenten beobachtet werden, die sich in ihrer Rotationskorrelationszeit unterscheiden haben und auf verschiedene physikalische Zustände der Spinsonde innerhalb der Poren des Materials zurückgeführt werden konnten. Die langsam rotierende Komponente konnte oberflächenadsorbierten Molekülen zugeordnet werden, die schnell rotierende Komponente Molekülen, die sich innerhalb des Porenvolumens frei bewegen. Das Verhältnis der Komponenten ist spezifisch für jedes Material, Lösungsmittel und Temperatur Kombination und kann auf unterschiedlich starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Zur Trennung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Einschränkungs- und Oberflächeneffekte wurden zwei verschiedene Materialklassen untersucht: mesoporöse Silikate mit verschiedenen Porengrößen und mesoporöse Organosilikate mit verschiedenen Oberflächengruppen.

Die mesoporösen Silikate wurden als Modellsysteme für die Charakterisierung von Einschränkungseffekten untersucht, da sie nur schwache Oberflächenwechselwirkungen mit 3CP gezeigt haben. Mit abnehmenden Porendurchmesser der Materialien nimmt die Rotationsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der Rotation von 3CP in den Poren der Materialien ab.

In den Organosilikaten zeigte sich, dass das Verhältnis von oberflächenadsorbierten und freien 3CP stark vom individuellen Wechselspiel zwischen Spinsonde, Lösungsmittel- und Oberflächenpolarität abhängt. Im unpolaren Material MPS-TMS (Mit Methyl-Gruppen auf der Porenoberfläche), zeigte 3CP in Ethanol starke Oberflächenwechselwirkungen, im mäßig polaren UKON1 (Mit Brombenzol-Gruppen auf der Oberfläche) mittelstarke Oberflächenwechselwirkungen. Eine Besonderheit stellte das Material UKON2A (mit Benzoesäure-Gruppen auf der Oberfläche) dar, für welches kaum Oberflächenadsorption und nur marginale Einschränkungseffekte auf die Rotation beobachtet wurden. Das konnte auf die hohe Polarität der Porenoberfläche zurückgeführt werden. Hingegen sind im ähnlich polaren Material UKON2D (mit Anilin-Gruppen) sehr starke Einschränkungseffekte und Oberflächenadsorption aufgrund spezifische Säure-Base-Wechselwirkungen beobachtet worden. Die Berechnung der Adsorptionenthalpie bestätigte den großen Unterschied zwischen spezifischen und unspezifischen Oberflächenwechselwirkungen: in UKON2D beträgt die Adsorptionenthalpie von 3CP 83 kJ/mol, in UKON2A nur 6.8 kJ/mol.

Abschließend zeigte die vereinte Analyse aller durchgeführter Experimente, dass der Anteil freien 3CPs in allen Materialien linear mit der Polarität des Lösungsmittels zusammenhängt. Nur wenn die mittlere Polaritätsänderung der Umgebung durch die Einschränkung in den mesoporösen Materialien gering ist, wird eine hohe Mobilität (geringe Adsorption) beobachtet.

Im zweiten Kapitel wurden komplementäre Studien zur Diffusion mit TEMPONE als ESR-Sonde bzw. TEMPONE-OH als NMR-Sonde innerhalb der in Kapitel 4.1 verwendeten mesoporösen Silikate und Organosilikate durchgeführt. Die verschiedenen Techniken erlaubten, Diffusion von der molekularen Skala (< 10 nm; cw-ESR) über die Mesoskala (10 nm – 10 µm; MAS PFG NMR) bis hin zur Makroskala zu beobachten und dadurch komplementäre Informationen über die Materialeigenschaften zu gewinnen. Ausgehend von der molekularen Skala konnten Faktoren wie Lösungsmittel-Spinsonden-Wechselwirkungen, Lösungsmittel-Oberflächen-Wechselwirkungen, Spinsonde-Oberflächen-Wechselwirkungen und Einschränkungseffekte mit Durchmesser, Anordnung und Konnektivität der Poren auf der Mesoskala und dem Einfluss von Phasengrenzen auf der Makroskala in Beziehung gesetzt werden.

Die Einschränkungseffekte unter den Wirt-Gast-Wechselwirkungen wurden in mesoporösen Silikaten untersucht. Mit kleiner werdenden Porendurchmesser hat die Diffusion auf der molekularen Skala und der Mesoskala abgenommen, ein Skaleneffekt zwischen den beiden blieb aufgrund der geringen Oberflächenwechselwirkungen aus.

In den mesoporösen Organosilikaten hängt die Stärke der Oberflächenwechselwirkungen von den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche ab und bestimmt die Diffusionsgeschwindigkeit: in MPS-TMS wird die stärkste Oberflächenadsorption und langsamste Diffusion, in UKON2A keine

Oberflächenadsorption und die schnellste Diffusion und in UKON1 mittlere Werte beobachtet. Es konnten Unterschiede zwischen molekularer Diffusion und Mesoskala-Diffusion aufgelöst und eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit um den Faktor 2-3 hin zu größeren Skalen beobachtet werden.

Die Stärke der cw-ESR-Methodik besteht jedoch in ihrem Informationsgehalt über intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Spinaustausch, die mit herkömmlichen Diffusionstechniken nicht zugänglich sind. In der ESR-Spektroskopie wird Dipol-Dipol-Wechselwirkung beobachtet, wenn zwei Radikale in relativer Nähe zueinander sind, Spinaustausch wenn diese miteinander kollidieren. Als charakteristische Größe für das Verhältnis von Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu Spinaustausch wurde die Temperatur minimaler Linienbreite T_m abgeleitet, bei der die beiden Wechselwirkungen zu 50 % zur Linienbreite beitragen. In einer TEMPONE-Lösung in Ethanol ist $T_m \approx 180$ K. In mesoporösen Silikaten dominiert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung über weite Temperaturbereiche und T_m liegt zwischen 263 K (MPS-12.2) und 303 K (MPS-5.4). In den mesoporösen Organosilikate hängt T_m stark von der Oberflächenpolarität ab und reicht von 230 K (in MPS-TMS) bis nahe an den Schmelzpunkt von Ethanol (UKON1 und UKON2A). Die Ergebnisse zu T_m weisen darauf hin, dass die funktionellen Gruppen auf der Porenoberfläche Einfluss auf das gesamte Porenvolumen nehmen und nicht nur auf die Oberflächenadsorption an sich. Das Ergebnis ist von besonderer Bedeutung für Reaktionen/Katalyse unter einschränkenden Bedingungen, da deren Kinetik oder mögliche Reaktionspfade (intra- vs. Intermolekulare Reaktionen) maßgeblich von der Geschwindigkeit der Molekülkollisionen abhängen.

Aufbauend auf den ersten beiden Kapiteln wurden in Kapitel drei die ESR-Studien zur Untersuchung diastereotoper Wechselwirkungen zwischen (+)3CP bzw. (-)3CP und chiralen Organosilikaten fortgesetzt, die Alanin- oder Serin-Gruppen als chirale Selektoren enthalten. Wegen der besseren Strukturierbarkeit wurden hauptsächlich co-kondensierte Organosilikate eingesetzt, die zu 5 % oder 10 % Aminosäure-Gruppen enthalten.

Es sind spezifische Wechselwirkungen zwischen der Carboxy-Gruppe von 3CP und der Amino-Gruppe der Aminosäuren beobachtet worden, deren Stärke vom chiralen Zentrum in 3CP bzw. der Aminosäure beeinflusst worden ist. Dies Oberflächengruppen führten bereits in Materialien mit 5 %-Funktionalisierung zu sehr starker Adsorption (70 - 95 %) und beobachtbaren Selektivitätsunterschieden in der Adsorption von (+)3CP und (-)3CP. (+)3CP adsorbierte stets stärker als (-)3CP. In mesoporösen Materialien hat die Selektivität mit der Temperatur zugenommen und maximale Werte von 3.6 % in 10%-UKON3D (L-Alanin-Gruppen), 6.8 % in 10%-UKON3L (L-Serin-Gruppen) und 10.8 % in 10%-SER-MPS (L-Serin-Gruppen) erreicht. Die höhere Selektivität an Serin-Gruppen kann auf den größeren sterischen Einfluss der Serin-Seitenkette zurückgeführt werden. Die Flexibilität der Aminopropylketten in 10%-SER-MPS ermöglichte Wechselwirkungen der Serin-Gruppen

untereinander (Nachbargruppeneffekt) und ist der Grund für die höhere Selektivität im Vergleich zu 10%-UKON3L. In monolithischen Aerogelen reduzierte sich die Oberflächenadsorption aufgrund des kleineren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Damit einher ging eine größere Adsorptionsselektivität von (+)3CP in die Materialien, die bis zu 39.6 % in 10-UKON3D-AG erreichte. Die Diffusionsstudien von 3CP in den Aerogelmaterialien bestätigten den Zusammenhang zwischen Adsorption und makroskopischer Diffusionsgeschwindigkeit. Die stärkere Adsorption von (+)3CP führt zu einer langsameren Diffusion durch die Materialien und je größer die Adsorptionsselektivität ist, desto größer sind die Diffusionsunterschiede. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass monolithische UKON-Aerogele für die Verwendung als chirale Trennmedien geeignet wären.

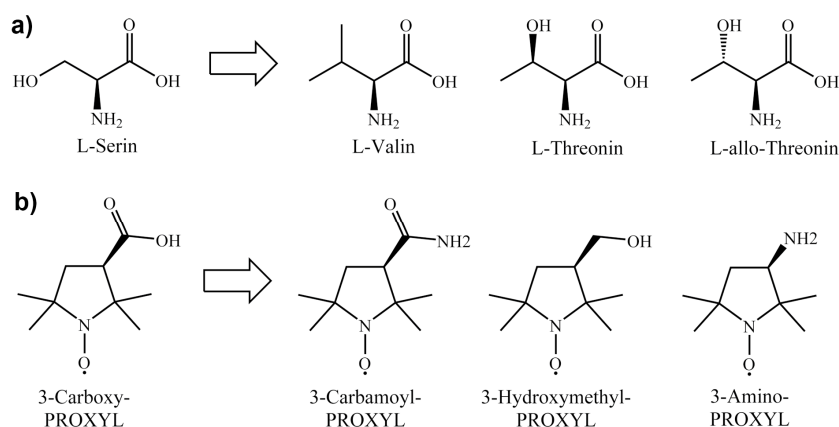
Im letzten Kapitel wurden die magnetischen Wechselwirkungen von Oberflächengruppen untereinander untersucht. 4CT wurde als Spin-Marker kovalent an die Oberfläche mesoporöser Organosilikate gebunden und die dipolare Wechselwirkung mit benachbarten 4CT-Gruppen in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad zwischen 1 % und 10 % gemessen. Dies geschah mitunter für ein besseres Verständnis der Materialien aus dem vorigen Kapitel.

Die cokondensierten Organosilikate aus APTES und TEOS, die mit 4CT postfunktionalisiert wurden (4CT-MPS), können als direkte Analoga zu den SER-MPS Materialien angesehen werden. Die ESR-Spektren von X%-4CT-MPS zeigten eine Zunahme der dipolaren Wechselwirkung mit dem Funktionalisierungsgrad X, der mit einer Abnahme des mittleren Abstandes der Gruppen untereinander einhergeht. Die funktionellen Gruppen in den Materialien liegen statistisch verteilt vor, eine Phasenseparation zwischen APTES und TEOS während der Synthese kann ausgeschlossen werden. In 10%-4CT-MPS, dem Analogon zu 10%-SER-MPS, ist der mittlere Abstand benachbarter 4CT-Moleküle 1.3 nm bei einer Länge der 4CT-Aminopropyl-Kette von 0.9 nm. Die Länge der Serin-Aminopropylkette beträgt ca. 0.8 nm. Folglich kann die hohe Adsorptionsselektivität von 3CP in 10%-SER-MPS durch einen Nachbargruppeneffekt und die Wechselwirkung mit mehreren chiralen Zentren erklärt werden. In den mit TEOS co-kondensierten PMOs 4CT@X%-UKON2D und X%-UKON3K konnte bis X = 10 % keine dipolare Wechselwirkung nachgewiesen werden, da die Wiederholeinheiten (1,3-verbrückte Phenylringe) in den Materialien größer sind. Der Nachweis dipolarer Wechselwirkungen konnte an einem Aerogel mit chemischen Nitroxid-Gradienten erbracht werden. Erst ein Funktionalisierungsgrad größer 30 % führen zu dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Gruppen.

Die hier dargelegte Doktorarbeit gab einen ersten Einblick in das enorme Potential der ESR-Spektroskopie für die Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen unter den einschränkenden Bedingungen mesoporöser Organosilikate und Organosilikat-Aerogelen. Für eine Fortführung der Arbeit gibt es verschiedene Möglichkeiten: zum Beispiel könnten weitere spezialisierte

Adsorptionsstudien durchgeführt werden, da bisher nur ein geringer Anteil der verfügbaren UKON-PMOs für die Einschränkungstudien verwendet, und deren Wirt-Gast-Wechselwirkungen charakterisiert wurden. Durch eine Erweiterung der Studien auf Materialien mit Alkohol-, Thiol-, Aldehyd-, Keton- oder Amid-Gruppen ist es möglich die Polarität der Materialien feiner zu variieren und deren Einfluss auf die Oberflächenwechselwirkungen zu untersuchen. Auf der Seite der Nitroxide sind eine Vielzahl weiterer zyklischer Fünfring- und Sechsring-Nitroxide erhältlich, die sich in der funktionellen Gruppe unterscheiden. Im Hinblick auf chromatographische Anwendungen wäre eine Kombination der Adsorptionsstudien mit Diffusionsuntersuchungen gewinnbringend. Alternativ könnten auf Basis der Erkenntnisse zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Spinaustausch Untersuchungen zu Reaktionen und deren Kinetik unter einschränkenden Bedingungen durchgeführt werden. In Materialien mit viel Spinaustausch finden Molekülkollisionen häufiger statt und Reaktionen könnten schneller ablaufen.

Direktes Anknüpfungspotential besteht auch im Bereich der diastereotopen Oberflächenwechselwirkungen und Diffusionsuntersuchungen von 3CP in den aminosäurehaltigen mesoporösen Organosilikaten und Organosilikat-Aerogelen aus Kapitel 4.3. Da kleinste Änderungen an der Aminosäure (Hydroxymethyl-Seitenkette in Serin statt der Methyl-Seitenkette in Alanin) sich auf die Adsorptionselektivität auswirken, sollten weitere Aminosäuren mit anderen Seitenketten untersucht werden (**Schema 22a**). Zum Beispiel würde die Verwendung von L-Valin den sterischen Einfluss auf die Adsorption an der Amin-Gruppe vergrößern, an L-Threonin- bzw. L-Allo-Threonin-Gruppen könnte der Orientierungseinfluss eines zweiten chiralen Zentrums auf die Wechselwirkung mit 3CP untersucht werden. Komplementär wäre die Verwendung weiterer chiraler Nitroxide möglich (**Schema 22b**).



Schema 22. a) *Vielfersprechende Aminosäuren als funktionelle Gruppen für chirale Organosilikate.*

b) *Kommerziell erhältliche chirale Spinsonden für das Studium diastereotoper Oberflächenwechselwirkungen.*

Das Potential der ESR-Bildgebung ist ebenfalls noch nicht erschöpft. Bisher wurden ortsaufgelöste Experimente unabhängig von Diffusionsexperimenten durchgeführt. An Materialien mit chemischen Gradienten könnte die Kombination beider Aspekte für die ortsspezifische Charakterisierung der

Diffusionsgeschwindigkeit genutzt werden. Je nach Richtung des Gradienten könnte die unterschiedliche Direktionalität und Geschwindigkeit des Stofftransportes untersucht werden. Ein Gradient entlang der Diffusionsrichtung sollte ortsabhängig die Geschwindigkeit ändern, ein Gradient vom Rand des Materials zu dessen Zentrum hätte Einfluss auf den Transportweg beziehungsweise -ort. Zum Beispiel würde ein von innen nach außen verlaufender Polaritätsgradient den bevorzugten Aufenthaltsort und die Diffusionsrichtung eines Moleküls abhängig von dessen Polarität steuern.

Ein anderer Ansatz mit zeitaufgelöster ESR-Bildgebung wäre die chromatographische Trennung von Stoffgemischen zu untersuchen. Dafür müssten die Spinsonden nur unterschiedliche Spektroskopische Eigenschaften besitzen, im Falle von Nitroxiden zum Beispiel durch Isotopenmarkierung mit ^{14}N und ^{15}N . Mit einer Durchflussapparatur, wie sie von Okazaki et al. für ein ESR-Spektrometer entwickelt wurde, könnten echte chromatographische Studien mit Spinsonden in den Materialien durchgeführt werden.²⁰⁵

Gepulste ESR-Experimente bieten ebenfalls ein bisher ungenutztes Potential für Einschränkungsstudien in mesoporösen Organosilikaten und könnten zu einem tieferen Verständnis beitragen. Mit einem Spin-Echo- oder DEER-(Doppel-Elektron-Elektron-Resonanz)-Experiment könnte die relative Spindichte in den Materialien gemessen werden. Zum Beispiel sollte die Oberflächenadsorption in Nanoporen zu einer inhomogenen Verteilung der Nitroxide und einer lokal erhöhten Nitroxid-Dichte führen. ESEEM- (englisch electron spin echo envelope modulation) und ENDOR-(englisch electron nuclear double resonance)-Experimente können die Wechselwirkung mit Kernspins bis zu einem Abstand von circa 1 nm auflösen. Daraus könnte die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und der Oberfläche viel detaillierter als durch cw-ESR-Spektroskopie alleine charakterisiert werden um daraus spezifische Wechselwirkungen der Nitroxide mit einzelnen Oberflächengruppen oder deren Orientierung an der Porenoberfläche abzuleiten. Aus der Kombination der verschiedenen Experimente sollte es möglich sein, die Abstandsverteilung der Moleküle zur Oberfläche zu berechnen – eine Information die bisher nur mit molekulardynamischen Simulationen zugänglich ist. So könnte die Frage beantwortet werden, ob sich nicht adsorbierte Moleküle wirklich frei durch die Poren bewegen können oder immer in Oberflächennähe bleiben.

6. Literaturverzeichnis

1. A. A. Karim, Q. Dou, Z. Li and X. J. Loh, *Chemistry – An Asian Journal*, 2016, **11**, 1300-1321.
2. L. Yang, X. Tan, Z. Wang and X. Zhang, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 7196-7239.
3. G. Yu, K. Jie and F. Huang, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 7240-7303.
4. X. Yang, H. Yu, L. Wang, R. Tong, M. Akram, Y. Chen and X. Zhai, *Soft Matter*, 2015, **11**, 1242-1252.
5. M. J. Webb, S. Deroo, C. V. Robinson and N. Bampos, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9358-9360.
6. Q.-D. Hu, G.-P. Tang and P. K. Chu, *Accounts Chem Res*, 2014, **47**, 2017-2025.
7. Z. Dan, H. Cao, X. He, L. Zeng, L. Zou, Q. Shen and Z. Zhang, *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, **483**, 63-68.
8. Z. Dong, Q. Luo and J. Liu, *Chem Soc Rev*, 2012, **41**, 7890-7908.
9. D.-H. Qu, Q.-C. Wang, Q.-W. Zhang, X. Ma and H. Tian, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 7543-7588.
10. E. A. Appel, F. Biedermann, U. Rauwald, S. T. Jones, J. M. Zayed and O. A. Scherman, *J Am Chem Soc*, 2010, **132**, 14251-14260.
11. M. Sohmiya, K. Saito and M. Ogawa, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, **16**, 054201.
12. M. Wessig, M. Drescher and S. Polarz, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 2805-2816.
13. Y. Yao, Y. Wang, R. B. Zhao, L. Shao, R. K. Tang and F. H. Huang, *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, **4**, 2691-2696.
14. H. Zheng, C. Gao, B. Peng, M. Shu and S. Che, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 7230-7237.
15. C. Gao, H. Zheng, L. Xing, M. Shu and S. Che, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 5437-5444.
16. M. W. A. MacLean, L. M. Reid, X. Wu and C. M. Crudden, *Chemistry – An Asian Journal*, 2015, **10**, 70-82.
17. M.-x. Su, Z.-y. Liu, J.-l. Chen, L.-f. Cheng, B. Li, F. Yan and B. Di, *Rsc Adv*, 2014, **4**, 54998-55002.
18. C. Casado, J. Castan, I. Gracia, M. Yus, A. Mayoral, V. Sebastian, P. Lopez-Ram-de-Viu, S. Uriel and J. Coronas, *Langmuir*, 2012, **28**, 6638-6644.
19. A. Shimojima and K. Kuroda, *The Chemical Record*, 2006, **6**, 53-63.
20. A. Mehdi, C. Reye and R. Corriu, *Chem Soc Rev*, 2011, **40**, 563-574.
21. L. Pozhar, *Virtual Synthesis of Nanosystems by Design: From First Principles to Applications*, Elsevier 2015.
22. C. D. Norton and W. H. Thompson, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 19107-19114.
23. T. Ukmar, U. Maver, O. Planinšek, A. Pintar, V. Kaučič, A. Godec and M. Gaberšček, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 1112.
24. F. Lin, X. Meng, M. Mertens, P. Cool and S. Van Doorslaer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 22623-22631.
25. V. Chashchikhin, E. Rykova and A. Bagaturyants, *J Phys Chem Lett*, 2013, **4**, 2298-2302.
26. R. Krishna, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19756-19781.
27. R. Wu, L. Hu, F. Wang, M. Ye and H. Zou, *Journal of chromatography. A*, 2008, **1184**, 369-392.
28. M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, **17**, R461-R524.
29. S. Polarz and A. Kuschel, *Chem-Eur J*, 2008, **14**, 9816-9829.
30. A. Thomas, S. Polarz and M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5081-5087.
31. C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 2006, **18**, R15-68.
32. M. Okazaki, S. Seelan and K. Toriyama, *Applied Magnetic Resonance*, 2009, **35**, 363-378.
33. S. Anandan and M. Okazaki, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2005, **87**, 77-92.

34. R. Kumarasinghe, E. D. Higgins, T. Ito and D. A. Higgins, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 715-723.
35. M. Ogawa, K. Saito and M. Sohmiya, *Eur J Inorg Chem*, 2015, **2015**, 1126-1136.
36. C. Guo and G. P. Holland, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 25663-25672.
37. S. C. Park, T. Ito and D. A. Higgins, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 26101-26110.
38. M. Fernandez, A. Pampel, R. Takahashi, S. Sato, D. Freude and J. Karger, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2008, **10**, 4165-4171.
39. J. Karger, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2015, **16**, 24-51.
40. J. Karger and R. Valiullin, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 4172-4197.
41. D. Mehlhorn, R. Valiullin, J. Karger, K. Cho and R. Ryoo, *Materials*, 2012, **5**, 699-720.
42. C. Chmelik, D. Enke, P. Galvosas, O. Gobin, A. Jentys, H. Jobic, J. Karger, C. B. Krause, J. Kullmann, J. Lercher, S. Naumov, D. M. Ruthven and T. Titze, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2011, **12**, 1130-1134.
43. F. Hoffmann and M. Froba, *Chem Soc Rev*, 2011, **40**, 608-620.
44. S. Polarz and B. Smarsly, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2002, **2**, 581-612.
45. Y. Liu, J. Goebel and Y. Yin, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 2610-2653.
46. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
47. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 10834-10843.
48. D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications, 3-Volume Set*, John Wiley & Sons 2015.
49. P. Alexandridis, *Chem Eng Technol*, 2011, **34**, 15-28.
50. P. Van der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche and F. J. Romero-Salguero, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 3913-3955.
51. G. S. Attard, J. C. Glyde and C. G. Goltner, *Nature*, 1995, **378**, 366-368.
52. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548.
53. Z. Luan, J. A. Fournier, J. B. Wooten and D. E. Miser, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2005, **83**, 150-158.
54. Y.-T. Hsu, W.-L. Chen and C.-M. Yang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 2777-2783.
55. S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, R. Popovitz-Biro, L. Omer, V. Frydman, Y. Talmon and D. Goldfarb, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2779-2792.
56. M.-C. Liu, C.-S. Chang, J. C. C. Chan, H.-S. Sheu and S. Cheng, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2009, **121**, 41-51.
57. D. Carta, S. Bullita, M. F. Casula, A. Casu, A. Falqui and A. Corrias, *ChemPlusChem*, 2013, **78**, 364-374.
58. A.-W. Xu, J. C. Yu, Y.-P. Cai, H.-X. Zhang and L.-Z. Zhang, *Chem. Commun.*, 2002, 1614-1615.
59. <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>.
60. S. Polarz and M. Antonietti, *Chem. Commun.*, 2002, 2593-2604.
61. A. Feinle, M. S. Elsaesser and N. Husing, *Chem Soc Rev*, 2016.
62. J. Zhu, K. Kailasam, X. Xie, R. Schomaecker and A. Thomas, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 2062-2067.
63. C. Perego and R. Millini, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 3956-3976.
64. X. Liu, P. Wang, L. Zhang, J. Yang, C. Li and Q. Yang, *Chemistry – A European Journal*, 2010, **16**, 12727-12735.
65. M. Okazaki and K. Toriyama, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 9122-9129.
66. M. Okazaki and K. Toriyama, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7654-7658.
67. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Froba, *Angew Chem Int Edit*, 2006, **45**, 3216-3251.
68. K. Kanamori and K. Nakanishi, *Chem Soc Rev*, 2011, **40**, 754-770.

69. T. Cheng, Q. Zhao, D. Zhang and G. Liu, *Green Chemistry*, 2015, **17**, 2100-2122.
70. S. A. Lermontov, N. A. Sipyagina, A. N. Malkova, A. V. Yarkov, A. E. Baranchikov, V. V. Kozik and V. K. Ivanov, *Rsc Adv*, 2014, **4**, 52423-52429.
71. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9611-9614.
72. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford and A. Stein, *Chemistry of Materials*, 1999, **11**, 3302-3308.
73. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs and G. A. Ozin, *Nature*, 1999, **402**, 867-871.
74. W. Wang, J. E. Lofgreen and G. A. Ozin, *Small*, 2010, **6**, 2634-2642.
75. A. Schachtschneider, M. Wessig, M. Spitzbarth, A. Donner, C. Fischer, M. Drescher and S. Polarz, *Angewandte Chemie*, 2015, **127**, 10611-10615.
76. R. Meinsch, K. Hormann, R. Hakim, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *Rsc Adv*, 2015, **5**, 20283-20294.
77. B. E. Yoldas, M. J. Annen and J. Bostaph, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 2475-2484.
78. A. M. Siouffi, F. Ziarelli and S. Caldarelli, *Journal of Chromatography A*, 2006, **1109**, 26-31.
79. H. Tueysuez and F. Schueth, in *Advances in Catalysis, Vol 55*, eds. B. C. Gates and F. C. Jentoft, 2012, vol. 55, pp. 127-239.
80. N. Husing, U. Schubert, R. Mezei, P. Fratzl, B. Riegel, W. Kiefer, D. Kohler and W. Mader, *Chemistry of Materials*, 1999, **11**, 451-457.
81. H. Nishihara, S. R. Mukai, Y. Fujii, T. Tago, T. Masuda and H. Tamon, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 3231-3236.
82. D. M. Smith, D. Stein, J. M. Anderson and W. Ackerman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **186**, 104-112.
83. D. Baute, V. Frydman, H. Zimmermann, S. Kababya and D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7807-7816.
84. Y. Deligiannakis, M. Louloudi and N. Hadjiliadis, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, **204**, 1-112.
85. S. Ruthstein, V. Frydman and D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 9016-9022.
86. S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau and D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1739-1748.
87. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chemistry of materials*, 2000, **12**, 1961-1968.
88. H. Caldaru, A. Caragheorghopol, F. Savonea, D. J. Macquarrie and B. C. Gilbert, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 6032-6038.
89. S. Ruthstein and D. Goldfarb, 2008, **21**, 184-215.
90. A. Zurner, J. Kirstein, M. Doblinger, C. Brauchle and T. Bein, *Nature*, 2007, **450**, 705-708.
91. S. Ito, S. Fukuya, T. Kusumi, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, Y. Goto, M. Ikai, T. Tani and S. Inagaki, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11884-11891.
92. M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and S. W. Sing Kenneth, in *Pure and Applied Chemistry* 2015, vol. 87, p. 1051.
93. M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, **82**, 1059-1073.
94. B. A. McCool, N. Hill, J. DiCarlo and W. J. DeSisto, *Journal of Membrane Science*, 2003, **218**, 55-67.
95. M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychoz and M. Froba, *Langmuir*, 2013, **29**, 14893-14902.
96. B. Alonso and C. Marichal, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 3808-3820.
97. H. Koller and M. Weiss, *Topics in current chemistry*, 2012, **306**, 189-227.
98. P. J. Barrie, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press 2000, vol. Volume 41, pp. 265-316.
99. I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N. S. Golubev, G. H. Findenegg and H. H. Limbach, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11924-11939.
100. G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmler, E. Gedat, B. Grunberg, Y. Xu, H. H. Limbach, I. Shenderovich, A. Vyalikh and G. Findenegg, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2007, **9**, 4843-4853.

101. W. Masierak, T. Emmler, E. Gedat, A. Schreiber, G. H. Findenegg and G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18890-18896.
102. E. Gedat, A. Schreiber, J. Albrecht, T. Emmler, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H. H. Limbach and G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1977-1984.
103. J.-L. Bonardet, J. Fraissard, A. Gédéon and M.-A. Springuel-Huet, *CATAL. REV.—SCI. ENG.*, 1999, **41**, 115-225.
104. F. Guenneau, M. Nader, P. Salame, F. Launay, V. Semmer-Herledan and A. Gedeon, *Catalysis Today*, 2006, **113**, 126-130.
105. S. J. Huang, S. Huh, P. S. Lo, S. H. Liu, V. S. Lin and S. B. Liu, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2005, **7**, 3080-3087.
106. F. Guenneau, K. Panesar, A. Nossov, M.-A. Springuel-Huet, T. Azais, F. Babonneau, C. Tourne-Peteilh, J.-M. Devoisselle and A. Gedeon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 18805-18808.
107. J. Kärger, 2008, **7**, 85-133.
108. H. Alsayouri, O. C. Gobin, A. Jentys and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8602.
109. F. Furtado, P. Galvosas, M. Goncalves, F. D. Kopinke, S. Naumov, F. Rodriguez-Reinoso, U. Roland, R. Valiullin and J. Karger, *J Am Chem Soc*, 2011, **133**, 2437-2443.
110. A. Galarneau, F. Guenneau, A. Gedeon, D. Mereib, J. Rodriguez, F. Fajula and B. Coasne, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 1562-1569.
111. D. Schneider, D. Mehlhorn, P. Zeigermann, J. Karger and R. Valiullin, *Chem Soc Rev*, 2016, **45**, 3439-3467.
112. A. Pampel, F. Engelke, P. Galvosas, C. Krause, F. Stallmach, D. Michel and J. Karger, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2006, **90**, 271-277.
113. M. Sharifi, M. Wark, D. Freude and J. Haase, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2012, **156**, 80-89.
114. M. Chiesa, E. Giamello and M. Che, *Chem Rev*, 2010, **110**, 1320-1347.
115. S. V. Potts, L. J. Barbour, D. A. Haynes, J. M. Rawson and G. O. Lloyd, *J Am Chem Soc*, 2011, **133**, 12948-12951.
116. H. J. Cowley, J. J. Hayward, D. R. Pratt and J. M. Rawson, *Dalton transactions*, 2014, **43**, 1332-1337.
117. Z. Q. Liu, M. F. Ottaviani, L. Abrams, X. G. Lei and N. J. Turro, *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 8040-8047.
118. M. F. Ottaviani, N. J. Turro, S. Jockusch and D. A. Tomalia, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2046-2053.
119. M. F. Ottaviani, X. G. Lei, Z. Q. Liu and N. J. Turro, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 7954-7962.
120. M. Okazaki and K. Toriyama, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 13180-13185.
121. M. Okazaki and K. Toriyama, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20068-20071.
122. M. Okazaki, K. Toriyama, N. Sawaguchi and K. Oda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2004, **77**, 87-93.
123. M. Okazaki, S. Anandan, S. Seelan, M. Nishida and K. Toriyama, *Langmuir*, 2007, **23**, 1215-1222.
124. B. L. Bales, F. L. Harris, M. Peric and M. Peric, *Journal of physical chemistry A*, 2009, **113**, 9295-9303.
125. J.-H. Sachse, M. D. King and D. Marsh, *Journal of Magnetic Resonance*, 1987, **71**, 385-404.
126. A. Blank, Y. Talmon, M. Shklyar, L. Shtirberg and W. Harneit, *Chem Phys Lett*, 2008, **465**, 147-152.
127. Y. Talmon, L. Shtirberg, W. Harneit, O. Y. Rogozhnikova, V. Tormyshev and A. Blank, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2010, **12**, 5998-6007.
128. O. E. Yakimchenko, E. N. Degtyarev, V. N. Parmon and Y. S. Lebedev, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 2038-2041.
129. S. Polarz and A. Kuschel, *Advanced materials*, 2006, **18**, 1206-1209.
130. A. Kuschel, H. Sievers and S. Polarz, *Angew Chem Int Edit*, 2008, **47**, 9513-9517.
131. A. Kuschel and S. Polarz, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 1272-1280.
132. A. Kuschel and S. Polarz, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 6558-6565.

133. S. Mascotto, D. Wallacher, A. Kuschel, S. Polarz, G. A. Zickler, A. Timmann and B. M. Smarsly, *Langmuir*, 2010, **26**, 6583-6592.
134. A. Kuschel, M. Luka, M. Wessig, M. Drescher, M. Fonin, G. Kiliani and S. Polarz, *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**, 1133-1143.
135. A. Kuschel, M. Drescher, T. Kuschel and S. Polarz, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 1472-1482.
136. M. Wessig, *Masterarbeit, Universität Konstanz*, 2010.
137. T. Watanabe, T. Yahagi and S. Fujiwara, *Journal of the American Chemical Society*, 1980, **102**, 5187-5191.
138. S. A. Dzuba, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000, **56**, 227-234.
139. A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press on Demand 2001.
140. A. Lund, M. Shiotani and S. Shimada, *Principles and applications of ESR spectroscopy*, Springer Science & Business Media 2011.
141. J. Wertz, *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*, Springer Science & Business Media 2012.
142. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford University Press 1970.
143. S. Stoll and A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance*, 2006, **178**, 42-55.
144. V. I. Bakhmutov, *Solid-State NMR in Materials Science: Principles and Applications*, CRC Press 2011.
145. D. C. Apperley, R. K. Harris and P. Hodgkinson, *Solid-State NMR: Basic Principles and Practice*, Momentum Press 2012.
146. M. J. Duer, *Solid state NMR spectroscopy: principles and applications*, John Wiley & Sons 2008.
147. T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier Science, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, 2008, **27**.
148. L. Avram and Y. Cohen, *Chem Soc Rev*, 2015, **44**, 586-602.
149. D. M. R. Jorg Karger, Doros N. Theodorou *Diffusion in Nanoporous Materials, 2 Volume Set*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
150. J. Karger and D. M. Ruthven, *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**, 4027-4048.
151. J. Karger, T. Binder, C. Chmelik, F. Hibbe, H. Krautscheid, R. Krishna and J. Weitkamp, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 333-343.
152. R. Krishna, *Chem Soc Rev*, 2012, **41**, 3099-3118.
153. R. Valiullin, in *Annual Reports on Nmr Spectroscopy, Vol 79*, ed. G. A. Webb 2013, vol. 79, pp. 23-72.
154. H. J. Cho, E. E. Sigmund and Y. Q. Song, *Materials*, 2012, **5**, 590-616.
155. J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, Elsevier 2006.
156. A. B. Abell, K. L. Willis and D. A. Lange, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **211**, 39-44.
157. F. L. A. and S. D. I., *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York, 1987.
158. H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Springer-Verlag 2013.
159. L. Reimer and G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer-Verlag 2013.
160. M. Hesse and H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage*, Georg Thieme Verlag 2014.
161. H. Günzler and H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons 2012.
162. C. M. Earnest, *Compositional analysis by thermogravimetry*, 1988.
163. H. Budzikiewicz and M. Schäfer, *Massenspektrometrie: eine Einführung*, John Wiley & Sons 2012.
164. M. A. Wahab and J. N. Beltramini, *Rsc Adv*, 2015, **5**, 79129-79151.
165. J. G. Croissant, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, J.-O. Durand and N. M. Khashab, *Nanoscale*, 2015, **7**, 20318-20334.

166. M. W. A. MacLean, T. K. Wood, G. Wu, R. P. Lemieux and C. M. Crudden, *Chemistry of Materials*, 2014, **26**, 5852-5859.
167. N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, *Chem Soc Rev*, 2011, **40**, 789-800.
168. B. Smarsly, S. Polarz and M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 10473-10483.
169. P. J. Cox, S. Blaney, S. W. Love, N. Shankland and D. B. Sheen, *Journal of Chemical Crystallography*, 1995, **25**, 845-850.
170. S. Polarz, B. Voelker and F. Jeremias, *Dalton transactions*, 2010, **39**, 577-584.
171. H. J. Steinhoff, A. Savitsky, C. Wegener, M. Pfeiffer, M. Plato and K. Mobius, *Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg.*, 2000, **1457**, 253-262.
172. Y. S. Jun, Y. S. Huh, H. S. Park, A. Thomas, S. J. Jeon, E. Z. Lee, H. J. Won, W. H. Hong, S. Y. Lee and Y. K. Hong, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13076-13086.
173. R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group 2007.
174. M. Wessig, M. Spitzbarth, M. Drescher, R. Winter and S. Polarz, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 15976-15988.
175. C. Carrara, G. Pages, C. Delaurent, S. Viel and S. Caldarelli, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 18776-18781.
176. A. Nayeem, S. B. Rananavare, V. S. S. Sastry and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 6887.
177. M. Spitzbarth, M. Wessig, T. Lemke, A. Schachtschneider, S. Polarz and M. Drescher, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 17474-17479.
178. M. Terazima, *Accounts Chem Res*, 2000, **33**, 687-694.
179. S. Sato, M. Tsunoda, M. Suzuki, M. Kutsuna, K. Takido-uchi, M. Shindo, H. Mizuguchi, H. Obara and H. Ohya, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, **71**, 2030-2039.
180. K. M. Salikhov, *Applied Magnetic Resonance*, 2010, **38**, 237-256.
181. M. Terazima, S. Tenma, H. Watanabe and T. Tominaga, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 1996, **92**, 3057-3062.
182. A. Thibaut, A. M. Misselyn-Bauduin, J. Grandjean, G. Broze and R. Jerome, *Langmuir*, 2000, **16**, 9192-9198.
183. M. S. Arnold, J. Suntivich, S. I. Stupp and M. C. Hersam, *ACS Nano*, 2008, **2**, 2291-2300.
184. M. Schmid and H. Coelfen, *bisher unveröffentlicht*.
185. S. Naumov, R. Valiullin, J. Karger, R. Pitchumani and M. O. Coppens, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2008, **110**, 37-40.
186. Y. K. Shin, U. Ewert, D. E. Budil and J. H. Freed, *Biophys. J.*, 1991, **59**, 950-957.
187. M. D. Mantle, D. I. Enache, E. Nowicka, S. P. Davies, J. K. Edwards, C. D'Agostino, D. P. Mascarenhas, L. Durham, M. Sankar, D. W. Knight, L. F. Gladden, S. H. Taylor and G. J. Hutchings, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 1073-1079.
188. J. Kärger and R. Valiullin, *eMagRes*, 2011.
189. I. Sierra, D. Pérez-Quintanilla, S. Morante and J. Gañán, *Journal of Chromatography A*, 2014, **1363**, 27-40.
190. A. Kuschel, *Dissertation, Universität Konstanz*, 2009.
191. X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan and S. Cheng, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 1763-1769.
192. L. Yan, Q. Zhang, J. Zhang, L. Zhang, T. Li, Y. Feng, L. Zhang, W. Zhang and Y. Zhang, *Journal of Chromatography A*, 2004, **1046**, 255-261.
193. K. Yamada, Y. Kinoshita, T. Yamasaki, H. Sadasue, F. Mito, M. Nagai, S. Matsumoto, M. Aso, H. Suemune, K. Sakai and H. Utsumi, *Archiv der Pharmazie*, 2008, **341**, 548-553.
194. K. Flohr, R. M. Paton and E. T. Kaiser, *Journal of the American Chemical Society*, 1975, **97**, 1209-1218.
195. A. Moscatelli, A. Galarneau, F. Di Renzo and M. F. Ottaviani, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18580-18589.
196. G. Jeschke, *Kurze Einführung in die Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie* 2007.

197. H. J. Steinhoff, N. Radzwill, W. Thevis, V. Lenz, D. Brandenburg, A. Antson, G. Dodson and A. Wollmer, *Biophys. J.*, 1997, **73**, 3287-3298.
198. A. I. Kokorin, in *Nitroxides - Theory, experiment and applications*, InTech Rijeka, Croatia 2012, ch. 4, pp. 113-164.
199. G. I. Likhtenshtein, *Biophysical labeling methods in molecular biology*, Cambridge University Press 1993.
200. P. Ionita, A. Caragheorgheopol, B. C. Gilbert and V. Chechik, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 3734-3742.
201. A. I. Kokorin, K. I. Zamaraev, G. L. Grigorian, V. P. Ivanov and E. G. Rozantsev, *Biofizika*, 1972, **17**, 34-41.
202. L. J. Berliner, G. R. Eaton and S. S. Eaton, *Distance measurements in biological systems by EPR*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
203. L. Tebben and A. Studer, *Angewandte Chemie*, 2011, **123**, 5138-5174.
204. A. Schachtschneider, Dissertation, Universität Konstanz, 2016.
205. M. Okazaki, P. Jin, K. Ohta and K. Toriyama, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11086-11094.
206. K. Schwetlick, *Organikum, 23. Aufl*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2009.

7. Anhang

7.1. Abkürzungsverzeichnis

3CP	3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl bzw. 3-Carboxy-PROXYL; Nitroxid-Spinsonde
4CT	4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl bzw. 4-Carboxy-TEMPO; Nitroxid-Spinsonde
APTMS	Aminopropyl-trimethoxysilan
APTES	Aminopropyl-triethoxysilan
AUZ	Analytische Ultrazentrifugation
BET	Brunauer, Emmet, Teller; Oberflächenbestimmungsmethode
BPP-DSTE	<u>D</u> ouble <u>S</u> timulated <u>E</u> cho with <u>B</u> ipolar <u>P</u> ulses; NMR-Messmethode
cp	cross polarization, Festkörper-NMR-Messmethode
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
ESEEM	Electron Spin Echo Envelope Modulation; ESR-Messmethode
ESI-MS	Elektronenspray-Ionisierungsmassenspektrometrie
ESR	Elektronenspinresonanz
EPR	Elektron paramagnetische Resonanz; anderer Begriff für ESR
EtOH	Ethanol
FK	Festkörper
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl; Schutzgruppe
hpdec	high power proton decoupling; NMR-Messmethode
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie
J	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
KIT-6	Karlsruher Institut für Technologie – 6, mesoporöses Silikat

MAS	Magic Angle Spinning
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41, mesoporöses Silikat
MeOH	Methanol
MPS	mesoporöses Silikat
OPfp	Pentafluorphenol-Rest; Schutzgruppe
Oxo-TEMPO	siehe TEMPONE
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PFG	Pulsed Field Gradient
PMO	periodisch mesoporöses Organosilikat
ⁱ PrO	Isopropoxy-Rest
ⁱ PrOH	Isopropanol
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SBA-15	Santa Barbara Amorphous – 15, mesoporöses Silikat
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
TEMPOL	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl; Nitroxid-Spinsonde
TEMPONE	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon; Nitroxid-Spinsonde
TEMPONE-OH	1-hydroxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon
TMS	Trimethylsilyl
UKON	Universität Konstanz, PMO-Materialklasse

7.2. Verwendete analytische Geräte & Messmethodik

ESR Spektroskopie: cw-ESR-Spektren wurden entweder an einem Bruker Elexsys E580 X-Band Spektrometer mit einem Oxford Instruments Gasfluss-Kryostat und einem Bruker ER 4122 SHQE Resonator gemessen, oder an einem Miniscope MS 400 von Magnettech mit einem TC-H03 Temperaturcontroller und einem, mit den Helmholtzspulen verbundenen, Wärmetauscher Haake SC100 von Thermo Fischer. Für ESR-Bildgebungsexperimente wurde ebenfalls das Elexsys E580 mit einem ER 4180 TMHS Resonator und E540 GCX2 Gradientenspulensystem verwendet.

ESR-Materialcharakterisierungen von Nitroxiden-funktionalisierten Materialien (Kapitel 4.4) wurden mit ca. 10 mg der entsprechenden Substanz in einem ESR-Messröhrchen mit 3 mm Außendurchmesser angefertigt. Die Mikrowellenstärke wurde jeweils angepasst um Sättigungseffekte auf die Spektren zu vermeiden. Die Modulationsamplitude wurde an die Linienform angepasst und betrug höchstens $1/3$ der Linienbreite des zentralen Übergangs. Vor jeder Messung wurden die Proben für ca. 15 min bei der Messtemperatur equilibriert, bevor ein Spektrum aufgezeichnet wurde.

Für alle **ESR-Dynamikmessungen an Nitroxiden** in Lösung, die in mesoporösen Materialien eingeschränkt wurden (Kapitel 4.1 bis 4.3) gilt: Die Messungen wurden in kommerziell erhältlichen und für die Analyse aufgereinigten Lösungsmitteln (99.99+) ohne weitere Aufreinigung durchgeführt.

Die verwendeten Konzentrationen betragen je nach Material zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ M und $2 \cdot 10^{-3}$ M und hatten keinen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften. Für die Diffusionsexperimente mit cw-ESR wurden zusätzlich höhere Konzentrationen von 0.050 M, 0.075 M und 0.100 M verwendet.

Für die Experimente wurden ca. 50 mg des porösen Materials mindestens 10mal im Vakuum unter leichtem Erwärmen auf einen Druck von 0.1 mbar entgast und anschließend wieder mit Argon 5.0 befüllt. Parallel wurden ca. 2.5 ml der Nitroxidlösung durch 5 Einfrier-Entgasungsschritte im Hochvakuum (ca. 10^{-5} mbar) entgast, anschließend mit Argon 5.0 versetzt und der Vorgang noch einmal (Kapitel 4.1 & 4.3) bzw. zweimal für die cw-ESR Diffusionsexperimente (Kapitel 4.2) wiederholt. Die Materialien wurden mit der Lösung überschichtet und unter leichtem Rühren über Nacht infiltriert. Die überstehende Lösung wurde entfernt und die äußere Oberfläche der Materialien dreimal mit dem reinen, je nach verwendeter Nitroxidlösung, entgasten Lösungsmittel gewaschen und das Material unter Argon in ein Schutzgasmessröhrchen überführt. Referenzmessungen an nicht eingeschränkten Lösungen wurden analog nach der entsprechenden Anzahl von Einfrier-Entgasungsschritten unter Argon durchgeführt.

Die ESR-Spektren wurden in einem Leistungsbereich zwischen 24.4 μ W und 1.56 mW aufgezeichnet. Die Teilweise-Sättigung der Übergänge bis 1.56 mW hatte keinen Einfluss auf die Linienform der Nitroxidspektren, was durch entsprechende Vergleichsspektren verifiziert wurde. Die

Modulationsamplitude wurde für jede Temperatur an die Linienform angepasst und betrug höchstens 1/3 der schmalsten aufzulösenden Details (normalerweise der $m_1 = 1$ Übergang der mobilen Komponente in den Zweikomponentenspektren). Vor jeder Messung und nachdem eine neue Temperatur eingestellt wurde, wurde mindestens 10 Minuten gewartet bevor das Spektrum aufgezeichnet wurde. Die Durchlaufzeit eines Scans betrug mindestens 90 s bei einer Feldänderung von 150 G um Intensitätseinflüsse auf sehr schmale Übergänge zu verhindern. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Matlab-Toolbox EasySpin¹⁴³ simuliert. Das detaillierte Vorgehen wird auf Seite 193 beschrieben.

Flüssig-NMR: Routinemessungen wurden an einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer aufgenommen. Für die Messungen wurden ca. 30 mg Substanz in 0.5 ml Lösungsmittel gelöst und die Bruker Standard Pulsparametersätze verwendet.

Für komplexere Substanzen wurde ein Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer mit Cryoplattform verwendet. Für die Messungen wurden ca. 30 mg Substanz in 0.5 ml Lösungsmittel gelöst und die Messparameter gegebenenfalls nach den etablierten Methoden an die Substanzeigenschaften angepasst.

Festkörper-NMR: alle Experimente wurden an einem Bruker Avance III 400 MHz solid-state NMR mit PH MAS DVT 400W1 BL4 N - P / H CGR Probenkopf mit z-Gradienten durchgeführt. Für die Experimente wurde ein Zirkonia-Rotor mit 4 mm Außendurchmesser verwendet, der mit ca. 60 – 70 mg homogen verdichtetem Material gefüllt wurde. Alle Messungen (¹H-Einzelpuls-Experimente und hpdec (high power decoupling), cp (cross polarization) und Festkörper-Echo-Experimente zur Beobachtung der Heterokerne ¹³C und ²⁹Si) fanden bei 10 kHz Rotationsgeschwindigkeit in einem klimatisierten Raum bei 25°C statt.

Die hpdec-Pulssequenz wurde zur Eliminierung von Protonenkopplungen unter Erhalt integrierbarer Signalintensitäten verwendet. In stark verdünnten Proben, oder falls eine Integrierbarkeit nicht erforderlich war, wurde das cp-Experiment verwendet. Das Festkörper-Echo-Experiment wurde für Proben verwendet, deren FID durch Quadrupol-Kopplungen oder homonukleare Dipol-Dipol-Kopplungen schnell abnahm.

Für einfache **NMR-Materialcharakterisierungen** wurden folgende Parameter verwendet: ¹³C-Pulslängen und Relaxationszeiten wurden repräsentativ an UKON1 bestimmt und anschließend für alle PMOs verwendet. Für protonenentkoppelte Spektren (hpdec) wurde eine ¹³C-Pulslänge von 4.0 µs bei 84.8 W und eine Relaxationszeitverzögerung von 125s verwendet. ¹³C-Kreuzpolarisationsexperimente (cp) wurden mit 3.25 µs Protonenanregung bei 146 W und 2000 µs Mischzeit bei 162.2 W und 10 s Relaxationszeitverzögerung angefertigt. ²⁹Si-Pulslängen und Relaxationszeiten wurden repräsentativ

an einem mesoporösen Silikat mit 5 nm Poren bestimmt und anschließend für alle Proben verwendet. Einzelpuls- und Hahn-Echo Experimente wurden mit einer ^{29}Si -Pulslänge von 8 μs bei 27.44 W und einer Relaxationslaufzeit von 350s durchgeführt. ^{29}Si -Kreuzpolarisationsexperimente (cp) wurden mit 3.25 μs Protonenanregung bei 146 W und 9000 μs Mischzeit bei 180 W und 15 s Relaxationszeitverzögerung angefertigt.

NMR-Diffusionsmessungen wurden wie folgt durchgeführt: 180 μl einer entgasten 1M TEMPONE-OH Lösung in Ethanol (mindestens 10 Einfrier-Entgasungsschritte) wurden über Nacht und unter Argon in 70 mg eines ebenfalls entgasten mesoporösen Materials infiltriert. Die überstehende Lösung wurde entfernt, das Material auf einem Filterpapier getrocknet und in einen Zirkonia-Rotor mit 4 mm Außendurchmesser überführt. Die Messungen erfolgten bei 4000 Hz Rotationsfrequenz. Für jede Probe wurde der 90° -Pulswinkel und die Relaxationszeit bestimmt und die Diffusionsmessung entsprechend angepasst. Die Messung der Diffusion erfolgte mit BPP-DSTE-Pulssequenz bestehend aus einem doppelt stimulierten Echo mit bipolaren Gradientenpulsen und einer Detektionsverzögerung von 5 ms um mögliche Ringströme aufgrund der Gradientenpulse in der Probe abklingen zu lassen (Eddy-Ströme). Die Diffusionszeit betrug zwischen 50 ms und 80 ms und die Gradientenstärke zwischen 1250 und 2500 μs um das Signal auf ca. 10 % seiner ursprünglichen Stärke abzuschwächen. Die Gradientenstärke wurde linear in 16 Schritten von 5 % auf 90 % der Maximalstärke erhöht. Zudem wurden 3 spoil-Gradienten mit einer Länge von 750 μs und einer Stärke von -17.13, -13.17 und -15.37 bezogen auf die maximale Gradientenstärke verwendet. Für die Auswertung der Experimente wurde das Signal der vier äquivalenten Methylgruppen der ^1H -Spektren verwendet und der Diffusionswert mit der Bruker Topspin Software Version 3.2 ausgewertet. Die Diffusionskoeffizienten wurden durch eine mono- bzw. biexponentielle Anpassung an die experimentelle Signalintensität bestimmt. Zur Berechnung eines Mittelwerts wurden alle Experimente dreimal durchgeführt.

SAXS: alle Diffraktogramme wurden an einem Bruker AXS Nanostar mit Cu-K α Quelle bei 40kV und 35mA und einem positionssensitiven Flächendetektor im Abstand von 64.25 cm zur Probe gemessen. In einem typischen Experiment wurden einige μg des Materials (vor der Extraktion in Form eines transparenten Gels; nach der Extraktion als feines Pulver) auf eine röntgentransparente Folie aufgetragen und dessen Diffraktogramm in Transmission gemessen. Typischerweise wurden bei 400 counts/s ein Diffraktogramm für 45 min – 1h aufgezeichnet und das Streumuster abstandsabhängig integriert.

N₂-Physisorptionsmessungen: wurden an einem Micromeritics Tristar unter N₂ bei 77.35 K durchgeführt. Die Messungen wurden mit ca. 30 mg Substanzmenge einer zuvor bei 70°C über Nacht

im Vakuum getrockneten Probe durchgeführt. Das Probenröhrchen wurde mit einem Glasstab (Reduktion des Totvolumens) und einer isothermen Ummantelung ausgestattet um die Messgenauigkeit zu erhöhen. Die Messpunkte wurden aufgezeichnet, nachdem der eingestellte Druck mindestens für 10 Sekunden stabil blieb.

Hg-Porosimetrie: Hg-Intrusionsmessungen wurden an einem Micromeritics AutoPoreIV durchgeführt. Die Messungen wurden mit ca. 30 mg Substanzmenge einer zuvor bei 70°C über Nacht im Vakuum getrockneten Probe durchgeführt.

TEM: Die Aufnahmen wurden an einem Zeiss Libra 120 oder einem JEOL JEM 2200FS Elektronenmikroskop angefertigt. Dazu wurde eine kleine Menge der pulverförmigen Materialien trocken auf ein mit einer dünnen Kohlenstoffolie beschichteten Kupfergrid aufgebracht.

SEM: Alle Messungen wurden an einem Zeiss Cross Beam 1540XB Elektronenmikroskop durchgeführt. Alle Proben wurden für die Messung auf eine leitfähige Kohlenstoffoberfläche aufgebracht und vor der Messung mit einer wenige atomlagendicken Goldschicht beschichtet.

Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario EL durchgeführt. Die Experimente wurden mit ca. 2 – 2.5 mg Probensubstanz durchgeführt und dreimal wiederholt zur Mittelwertbildung.

FT-IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer Spektrum 100 mit ATR-Messeinheit aufgenommen. Die Probe wurde auf den ATR-Kristall aufgetragen und mit einem Stempel fest angedrückt. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 20 Scans aufgezeichnet.

ITC Messungen wurden an einem iTC200 Mikrokalorimeter von Malvern aufgenommen. Für die Adsorptionsstudien von TEMPONE und TEMPONE-OH auf Silikatnanopartikeln wurde eine 0.20 mg/ml ethanolische Silikatnanopartikellösung in der Messzelle vorgelegt und eine 8 mM Lösung von TEMPONE bzw. TEMPONE-OH zugetropft bis sich die gemessene Enthalpie nicht mehr änderte.

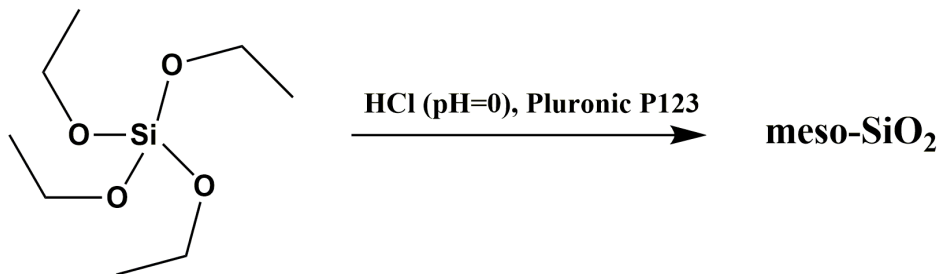
AUZ Sedimentationsexperimente wurden an einem Optima XL-I von Beckman Coulter angefertigt, welches mit einer Absorbanz- und Interferenzdetektionseinheit ausgestattet wurde. Die Probenkonzentration zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung betrug 0.1 mg/ml.

7.3. Experimenteller Anhang

Alle molekularen Precursorreaktionen und Postmodifizierungen wurden unter Schutzgas (Ar) mit Hilfe der Standard-Schlenck-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den bewährten Methoden getrocknet und gereinigt.²⁰⁶

7.3.1. Synthesen zu Kapitel 4.1 & 4.2

7.3.1.1. Synthese mesoporöser Silikate am Beispiel von MPS-5.4



5g Pluronic 123 werden in 10g TEOS gelöst. Falls erforderlich werden ein paar Tropfen Ethanol zugegeben, bis sich eine homogene Lösung bildet. Anschließend wird 5g HCl (pH = 0) zugegeben und das entstehende Ethanol im Vakuum bei 45°C entfernt bis sich ein durchsichtiges Blasenartiges Gel bildet. Zuletzt wird das Material über Nacht bei 60°C ausgehärtet und danach für 6h bei 550°C kalziniert.

Analytik (siehe auch Abbildung 19):

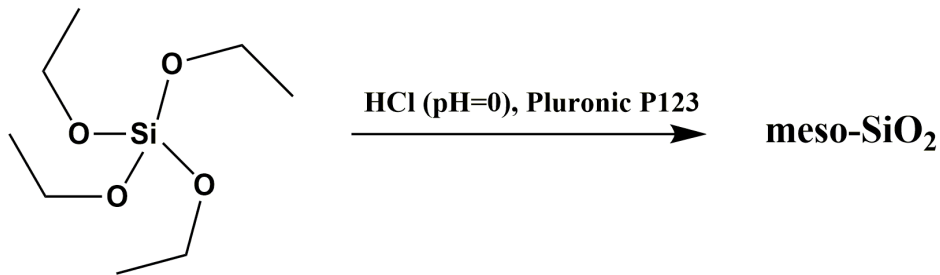
²⁹Si-NMR (79.5 MHz, one pulse [$d_1 = 350$ s], 10kHz) typisches Q_x-Signal: $\delta = 100.5$ ppm (Q₃), 108.9 ppm (Q₄)

FT-IR (ATR): $\nu = 3748$ cm⁻¹ (Si-OH); 3500-3100 cm⁻¹ (O-H); 1635 cm⁻¹ (δ OH); 1076 cm⁻¹ (ν_{as} Si-O); 810 cm⁻¹ (ν_s Si-O)

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 548.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 5.4 nm

SAXS (CuK α): $q_{[100]} = 0.81$ nm⁻¹, $q_{[110]} = 1.38$ nm⁻¹, $q_{[200]} = 1.60$ nm⁻¹, $D_{P-P} = 7.7$ nm, hexagonales Porensystem

7.3.1.2. Varianten für Porengrößenvariation



Eine entsprechende Menge an Pluronic P123 oder Pluronic F127 werden in TEOS und einer kleinen Menge Ethanol unter Rühren gelöst bis sich eine homogene Lösung bildet (siehe Tabelle für Details). Anschließend wird HCl (pH = 0) zugegeben und das entstehende Ethanol im Vakuum bei 45°C entfernt bis sich ein durchsichtiges Blasenartiges Gel bildet. Zuletzt wird das Material über Nacht bei 60°C ausgehärtet und danach für 6h bei 550°C kalziniert.

Material	TEOS	Templat	Templatmenge	HCl (1M)	Mesitylen	Ethanol
MPS-3.2	10 g	Pluronic P123	3 g	5 g	-	ca. 2 Pipetten
MPS-4.1	10 g	Pluronic P123	4 g	5 g	-	ca. 4 Pipetten
MPS-4.6	10 g	Pluronic P123	5 g	5 g	-	ca. 5 Pipetten
MPS-5.4	10 g	Pluronic P123	6 g	5 g	-	ca. 6 Pipetten
MPS-5.8	20 g	Pluronic F127	10 g	10 g	-	ca. 3 Pipetten
MPS-6.5	20 g	Pluronic F127	10 g	10 g	2,5 g	ca. 3 Pipetten
MPS-8.0	20 g	Pluronic F127	10 g	10 g	10 g	ca. 3 Pipetten
MPS-10.6	20 g	Pluronic F127	10 g	10 g	15 g	ca. 3 Pipetten
MPS-12.2	10 g	Pluronic F127	6,5 g	5 g	10 g	-

Analytik (siehe auch Abbildung 20):

Material	Porenabstand ^{1,2} [nm]	Porengröße ^{1,3} [nm]	Porenvolumen ^{1,3} [cm ³ /g]	BET Oberfläche ^{1,3} [m ² /g]
MPS-3.2	6.2	3.2	1.85	516.80 ± 3.60
MPS-4.1	6.5	4.1	2.64	521.51 ± 1.25
MPS-4.6	6.8	4.6	2.78	529.22 ± 0.95
MPS-5.4	7.0	5.4	3.10	548.76 ± 0.89
MPS-5.8	7.9	5.8	3.34	482.76 ± 0.95
MPS-6.5	8.4	6.5	3.82	480.09 ± 1.04
MPS-8.0	10.0	8.0	3.89	454.66 ± 0.80
MPS-10.6	13.0	10.6	3.92	443.86 ± 1.02
MPS-12.2	13.5	12.2	3.94	421.09 ± 2.07

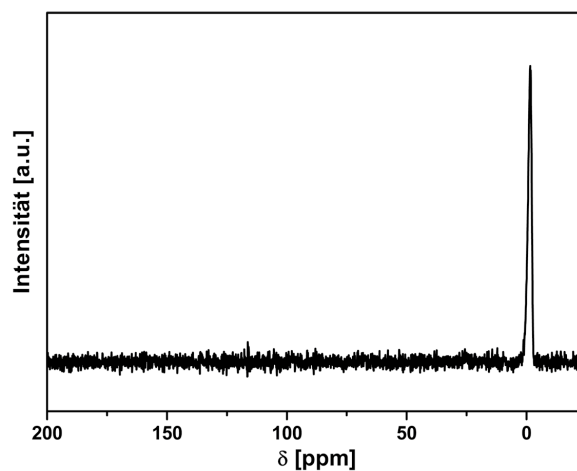
7.3.1.3. Synthese von MPS-TMS aus MPS-5.4

Zu 1.01 g entgastem MPS-5.4 werden 46 ml Toluol und 17 ml Trimethylchlorsilan (0,135 mol) zugegeben. Anschließend wird für 24h unter Rückfluss erhitzt. Die überstehende Lösung wird entfernt und anschließend jeweils für einen Tag einmal mit Toluol und zweimal mit THF extrahiert.

Analytik (Siehe auch Abbildung 25):

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, cp, 10kHz): $\delta = 11.8$ ppm (Si-Me₃), 102.6 ppm (Q₃), 112.3 ppm (Q₄) (Abbildung 25)

¹³C-NMR (100.6 MHz, cp, 10kHz): $\delta = -1.4$ ppm (CH₃)

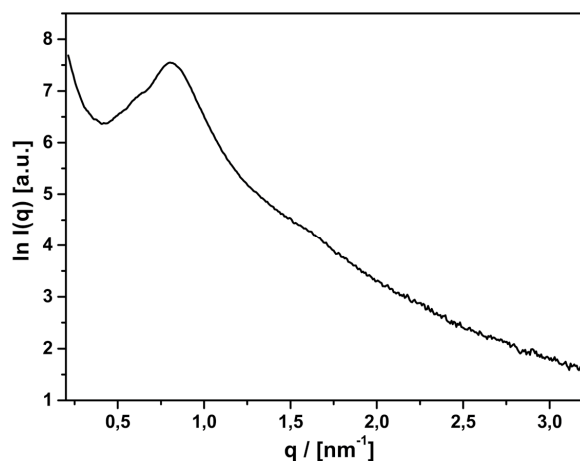


CHN: 4.08 % (C), 1.05 % (H) entsprechend 1.15 mmol/g bzw. 1.75 Gruppen/nm².

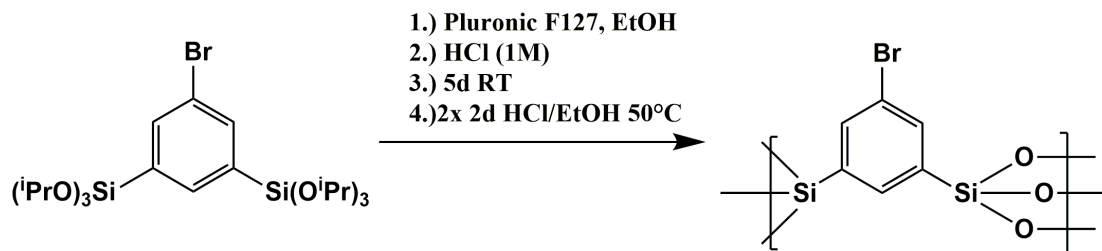
FT-IR (ATR): $\nu = 3500-3100$ cm⁻¹ (O-H); 2966, 2909 cm⁻¹ (ν CH_x); 1079 cm⁻¹ (ν_{as} Si-O); 847 cm⁻¹ (ν_{as} Si-C); 806 cm⁻¹ (ν_s Si-O); 759 cm⁻¹ (ν_s Si-C) cm⁻¹

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 342.0 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.4 nm (Abbildung 25).

SAXS (CuK α): $q_{[100]} = 0.81$ nm⁻¹, $q_{[200]} = 1.61$ nm⁻¹, $D_{p-p} = 7.7$ nm, hexagonales Porensystem



7.3.1.4 Synthese von UKON1



1.01 g 3,5-Bistriisopropoxysilyl-brombenzol werden mit 0.80 g Pluronic F127 (bzw. 0.76 g Pluronic P123) in 2.52 g Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter schnellem Rühren wird 0.54 g 1M HCl langsam zugetropft. Es wird weitergerührt, bis sich eine homogene Lösung bildet und anschließend für weitere 5 Minuten. Die Lösung wird für mindestens 5-7 Tage bei offenem Reaktionsgefäß und Raumtemperatur stehen gelassen bis sich ein festes Gel ausgebildet. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der nach dem Kleinmahlen für 2.5 d in einer Mischung aus 50g Ethanol und 50 g HCl (konz.) bei 50-60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Anschließend wird der Extraktions- und Waschschrift wiederholt und das Material zuerst für kurze Zeit bei 100°C und schließlich im Vakuum getrocknet.

Analytik (siehe Abbildung 21):

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, one pulse [$d_1 = 350$ s], 10kHz): typisches T_x -Signal $\delta = 64.2$ ppm (T_1), 73.4 ppm (T_2), 81.7 ppm (T_3)

¹³C-NMR (100.6 MHz, hpdec [$d_1 = 120$ s], 10kHz): $\delta = 116.5$ ppm, 127.4 ppm, 132.0 ppm

Struktur unter Verwendung von Pluronic F127 (Abbildung 26):

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 559.9 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.4 nm

SAXS (CuK α): $q_{[110]} = 0.522$ nm⁻¹, $q_{[200]} = 0.722$ nm⁻¹, $q_{[211]} = 0.883$ nm⁻¹, $q_{[220]} = 1.043$ nm⁻¹, $q_{[310]} = 1.270$ nm⁻¹ $D_{p-p} = 16.9$ nm, kubisch innenzentrierte Porenanordnung (Im3m)

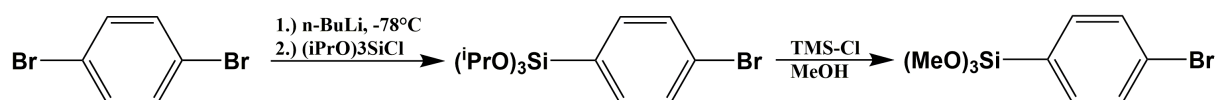
TEM: kubisches Porensystem

Struktur unter Verwendung von Pluronic P123 (Abbildung 21):

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 725.1 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.6 nm

SAXS (CuK α): $q_{[100]} = 0.67$ nm⁻¹, $D_{p-p} = 9.4$ nm, wurmförmiges Porensystem

7.3.1.5. Synthese von 4-Trimethoxysilyl-brombenzol



1. Schritt

25.01 g Dibrombenzol (0.106 mol) wird bei $-78^\circ C$ in 350 ml Diethylether vorgelegt. Es werden 47 ml einer 2.5M Butyllithium Lösung zugetropft und für 30 Minuten bei $-78^\circ C$ weitergerührt bevor 40 ml Triisopropoxychlorosilan zugetropft werden. Die Lösung wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, das Lösungsmittel entfernt und in Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Kugelrohrdestillation im Vakuum bei $110^\circ C$ wird das reine 4-Triisopropoxysilyl-brombenzol erhalten.

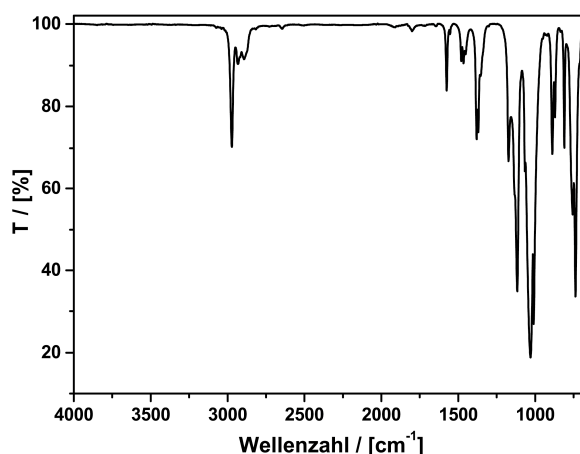
Analytik:

^1H-NMR (400.1 MHz): $\delta = 1.13$ ppm (d, 9H, $^3J = 6.1$ Hz), 4.18 ppm (sept., 1H, $^3J = 6.1$ Hz), 7.44 ppm (qart., 4H, $^3J = 10.9$ Hz)

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz): $\delta = 25.5$ ppm (CH_3); 54.6 ppm (CH); 124.9, 130.9, 131.9, 136.5 ppm (arom.-C)

$^{29}Si-NMR$ (79.5 MHz): $\delta = -62.5$ ppm

FT-IR: $\nu = 742$ cm^{-1} (C-Br); 1037 cm^{-1} (Si-O); 1347 – 1575 cm^{-1} (arom. & aliph. C-C); 2872 – 2973 cm^{-1} (arom. & aliph. C-H)



2. Schritt

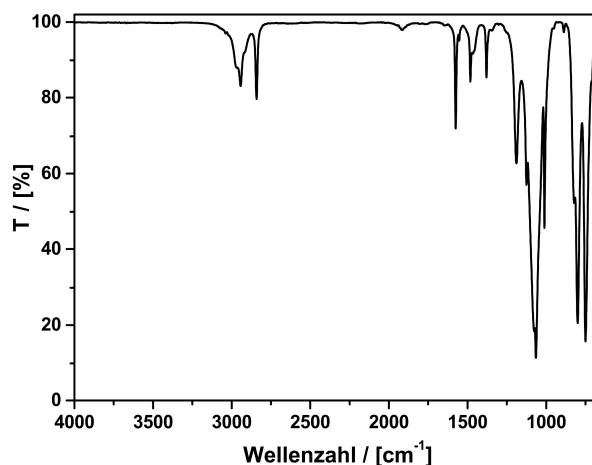
10.00 g 4-Triisopropoxysilyl-brombenzol werden in 65 ml trockenem Methanol mit 0.5 ml Trimethylsilylchlorid für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum

entfernt. Nach Kugelrohrdestillation im Vakuum bei 75°C wird das reine 4-Trimethylsilyl-brombenzol erhalten.

Analytik:

¹H-NMR (400.1 MHz): δ = 3.61 ppm (s, 9H), 7.52 ppm (qart., 4H, 3J = 5.9 Hz)

FT-IR: ν = 750.0, 799.8 cm^{-1} (C-Br); 1064.8 cm^{-1} (Si-O); 1342 – 1576 cm^{-1} (arom. & aliph. C-C); 2840 – 2971 cm^{-1} (arom. & aliph. C-H)



7.3.1.6. Postfunktionalisierung von UKON1 mit 4-Trimethylsilyl-brombenzol

0.21 g UKON1 in 20 ml Toluol werden mit 1.5 ml 4-Trimethylsilyl-brombenzol (7.5 mmol) versetzt und für 23h unter Rückfluss erhitzt. Das Material wird abfiltriert, 2 Tage in Toluol und anschließend einen Tag in THF extrahiert.

Analytik (siehe auch Abbildung 22):

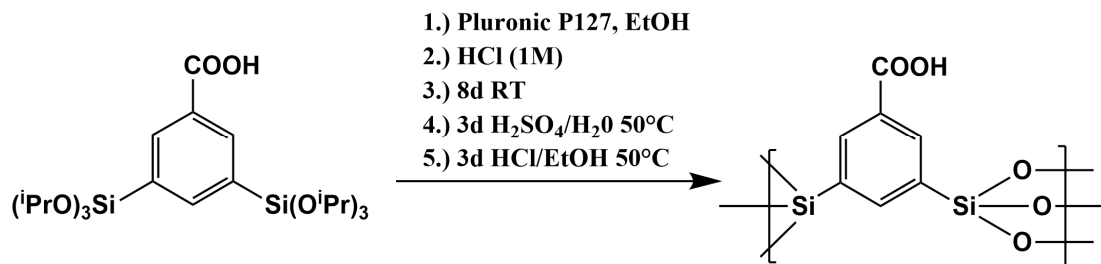
²⁹Si-NMR (79.5 MHz, one pulse [d_1 = 350 s], 10kHz): typisches T_x -Signal δ = 63.6 ppm (T_1), 73.4 ppm (T_2), 81.1 ppm (T_3)

¹³C-NMR (100.6 MHz, hpdec [d_1 = 120 s], 10kHz): δ = 116.6 ppm, 124.6 ppm, 128.9 ppm 132.0 ppm

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 512.0 m^2/g , BJH-Porendurchmesser = 4.3 nm

SAXS (CuK α):, $q_{[110]}$ = 0.67 nm^{-1} D_{P-P} = 9.4 nm, wurmförmiges Porensystem

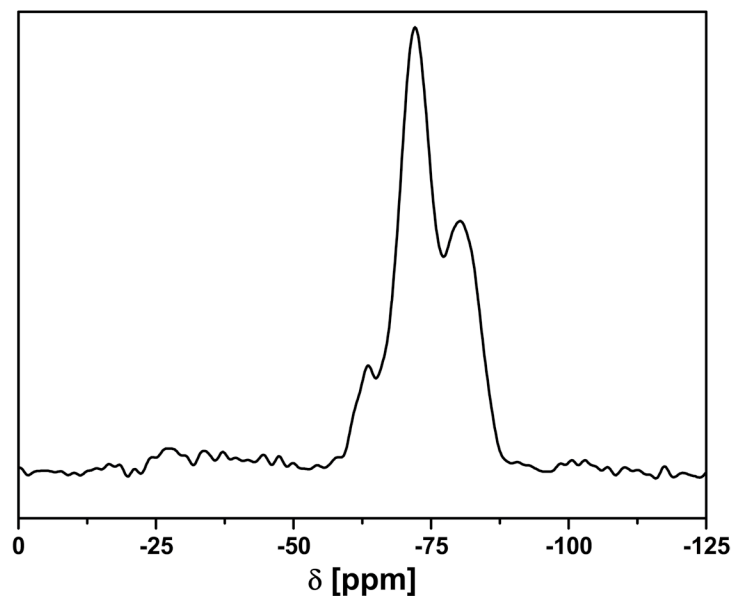
7.3.1.7. Synthese von UKONZA



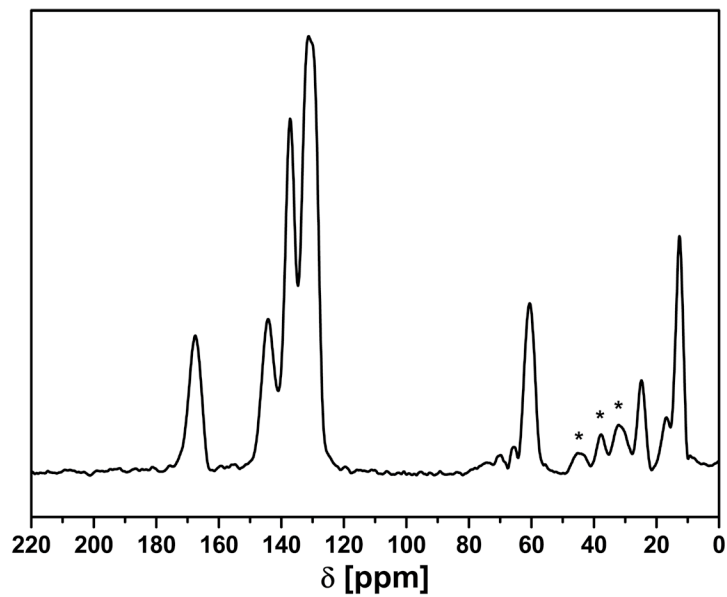
0.50 g 3,5-Bistriisopropoxysilyl-benzoesäure werden mit 0.375 g Pluronic F127 (bzw. 0.28 g Pluronic P123) in 1.32 g Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter schnellem Rühren wird 0.28 g 1M HCl langsam zutropft. Es wird weitergerührt, bis sich eine homogene Lösung bildet und anschließend für weitere 5 Minuten. Die Lösung wird für 8 Tage bei offenem Reaktionsgefäß und Raumtemperatur stehen gelassen bis sich ein festes Gel ausgebildet. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der nach dem Kleinmahlen für 3 d in einer Mischung aus 30g Wasser und 30 g H₂SO₄ (konz.) bei 60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Anschließend wird mit 30 g Ethanol und 30 g HCl (konz.) extrahiert, filtriert, und mit Ethanol und Aceton gewaschen. Schließlich wird das Material zuerst für kurze Zeit bei 100°C und anschließend im Vakuum getrocknet.

Analytik:

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, cp, 10kHz): typisches T_x-Signal δ = 63.4 ppm (T₁), 72.0 ppm (T₂), 80.4 ppm (T₃)



¹³C-NMR (100.6 MHz, hpdec [d₁ = 120 s], 10kHz): δ = 13.0 ppm. 60.2 ppm (Reste der Isopropylgruppen); 130.7 ppm, 137.1 ppm, 144.5 ppm (arom. C); 167.7 ppm (COOH)



Struktur unter Verwendung von Pluronic F127 (Abbildung 27):

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 702.5 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.5 nm

SAXS (CuKα): q_[110] = 0.53 nm⁻¹, q_[200] = 0.72 nm⁻¹, q_[220] = 1.02 nm⁻¹, q_[310] = 1.23 nm⁻¹ D_{p-p} = 17.3 nm, kubisch innenzentrierte Porenanordnung (Im3m)

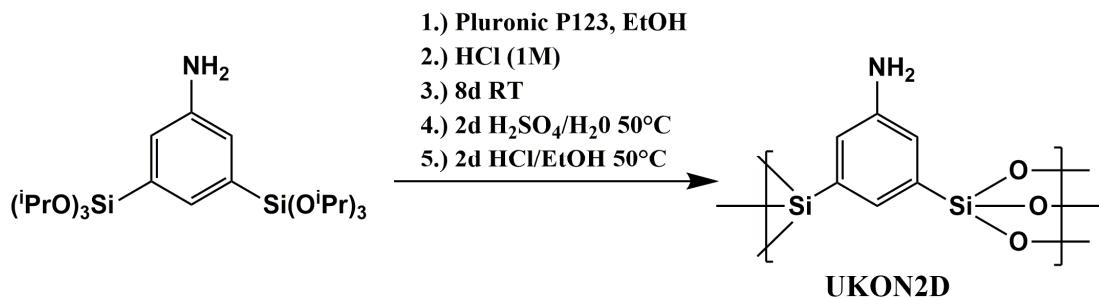
TEM: kubisches Porensystem

Struktur unter Verwendung von Pluronic P123 (Abbildung 23):

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 869.2 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.1 nm

SAXS (CuKα): q_[100] = 0.69 nm⁻¹, D_{p-p} = 9.1 nm, wurmförmiges Porensystem

7.3.1.8. Synthese von UKON2D



0.50 g 3,5-Bistriisopropoxysilyl-anilin werden mit 0.295 g Pluronic P123 in 1.32 g Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter schnellem Rühren wird 0.29 g 1M HCl langsam zugetropft. Es wird weitergerührt, bis sich eine homogene Lösung bildet und anschließend für weitere 5 Minuten. Die Lösung wird für 8 Tage bei offenem Reaktionsgefäß und Raumtemperatur stehen gelassen bis sich ein festes Gel ausgebildet. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der nach dem Kleinmahlen für 3 d in einer Mischung aus 30g Wasser und 30 g H₂SO₄ (konz.) bei 60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Anschließend wird mit 30 g Ethanol und 30 g HCl (konz.) bei 50°C extrahiert, filtriert, und mit Ethanol und Aceton gewaschen. Schließlich wird das Material zuerst für kurze Zeit bei 100°C und anschließend im Vakuum getrocknet.

Analytik:

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, cp, 10kHz): typisches T_x-Signal δ = 62.8 ppm (T₁), 72.7 ppm (T₂), 80.2 ppm (T₃)

¹³C-NMR (100.6 MHz, cp, 10kHz): δ = 131.4 ppm, 139.8 ppm (arom. C); 144.8 ppm (arom. C-NH₂)

FT-IR: ν = 3500-3000 (ν O-H); 2971-2861 (ν CH_x); 1583-1290 (arom.+aliph. C-C); 1070 (ν_{as} Si-O) cm⁻¹

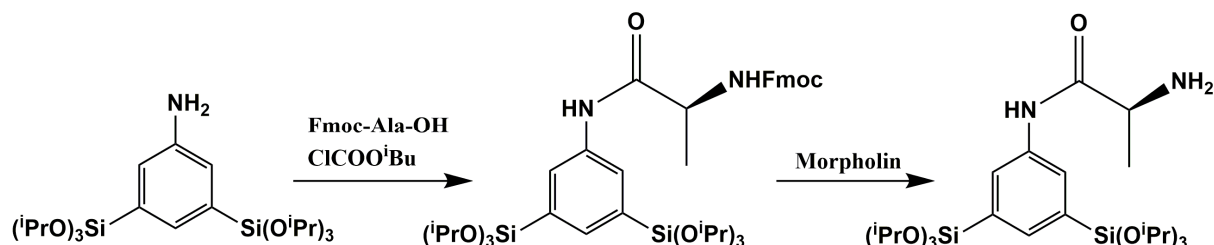
Struktur unter Verwendung von Pluronic P123 (Abbildung 24):

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 638.7 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.2 nm

SAXS (CuKα): q_[100] = 0.65 nm⁻¹, D_{P-P} = 9.6 nm, wurmförmiges Porensystem

7.3.2. Synthesen zu Kapitel 4.3

7.3.2.1. Synthese von L-3,5-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ala-NH₂



1. Stufe

1.24 g L-Fmoc-Ala-OH (3.99 mmol) werden in einer Mischung aus 22 ml DMF und 22 ml DCM (Dichlormethan) gelöst. Die Lösung wird auf -12°C gekühlt und es erfolgt die Zugabe von 3.99 ml N-Methylmorpholin (1M in DCM) und 3,99 ml Chlorameisensäureisobutylester (1M in DCM). Die Lösung wird für 20 min bei -12°C gerührt. In einem separaten Kolben wird 2.00 g 3,5-Bis-tri-isopropoxysilylanilin (3.99 mmol) in 22 ml DMF und 22 ml DCM gelöst und bei -12°C 3.99 ml N-Methylmorpholin (1M in DCM) zugegeben. Die beiden Lösungen werden vereint, über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die Substanz in Pentan aufgenommen und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation entfernt. Nach dem Entfernen des Pentans wird das Reinprodukt durch Säulenchromatographie erhalten ($R_f = 0.38 - 0.23$ in PE/EE 6:1). Ausbeute: 1,80 g (3,14 mmol, 79 %).

Analytik:

¹H-NMR (400.1 MHz, Toluol-D₈): $\delta = 1.05$ ppm (d, 3H, ³J = 6.94 Hz, Ala-CH₃); 1.27 ppm (d, 36H, ³J = 6.16 Hz, ⁱPr-CH₃); 3.95 ppm (t, 1H, ³J = 6.75 Hz, Fmoc-CH); 4.08 ppm (quint., 1H, Ala-CH); 4.28 ppm (m, 1H, Fmoc-CH₂); 4.34 ppm (m, 1H, Fmoc-CH₂); 4.41 ppm (sept, 6H, ³J = 6.16 Hz, ⁱPr-CH); 5.22 ppm (d, 1H, J = 6.39 Hz, Ala-NH); 7.12 (2x t um 1.29 Hz versetzt, 2H, ³J = 7.44 Hz), 7.19 (2x t um 0.87 Hz versetzt, 2H, ³J = 7.45 Hz), 7.38 (d, 1H, ³J = 7.02 Hz), 7.42 (d, 1H, ³J = 7.51 Hz), 7.52 ppm (d, 2H, ³J = 7.51 Hz) (alles Fmoc-arom. H); 8.01 ppm (s, 1H, Anilin-NH); 8.11 ppm (s, 1H, p-arom.-H); 8.32 ppm (s, 2H, o-arom.-H);

¹³C-NMR (100.6 MHz, Toluol-D₈): $\delta = 18.00$ ppm (Ala-CH₃); 25.80 ppm (ⁱPr-CH₃); 47.58 ppm (Fmoc-CH); 51.25 ppm (Ala-CH); 65.79 ppm (ⁱPr-CH); 67.00 ppm (Fmoc-CH₂); 120.14, 125.63, 127.30, 127.84 ppm (arom. Fmoc-CH); 128.21 ppm (o-Anilin-C); 133.82 ppm (m-Anilin-C); 137.42 ppm (Anilin C-N); 137.82 ppm (p-Anilin-C); 141.73, 141.77 ppm (Fmoc-tert-C); 144.29, 144.37 ppm (Fmoc-tert-C); 156.49 ppm (Fmoc-C=O); 172.29 ppm (Ala-C=O);

2. Stufe

0.50 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ala-NHFmoc (0.64 mmol) werden in 8 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Es werden 1.0 ml Morpholin zugetropft und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt in Pentan auf und zentrifugiert unlösliche Bestandteile ab. Anschließend wird das Produkt über Säulenchromatographie mit PE/EE 5:1 → 0:1 aufgereinigt. Ausbeute 0.27 g (71 %).

Analytik:

¹H-NMR (400.1 MHz, Toluol-D8): δ = 0.82 ppm (Ala-NH₂); 1.02 ppm (d, 3H, ³J = 7.17 Hz, Ala-CH₃); 1.28 ppm (d, 36 H, ³J = 6.12 Hz, ⁱPr-CH₃); 3.99 (q, 1H, Ala-CH), 4.42 (sept., 6H, ³J = 6.12 Hz, ⁱPr-CH), 7.74 (t, 1H, ⁴J = 0.95 Hz, p-arom. H), 7.95 (d, 2H, ⁴J = 0.95 Hz, o-arom. H), 9.28 (s, 1H, Anilin-NH) ppm

¹³C-NMR (100.6 MHz, Toluol-D8): δ = 20.82 ppm (Ala-CH₃); 25.44 ppm (ⁱPr-CH₃); 50.89 ppm (Ala-CH); 65.40 ppm (ⁱPr-CH); 126.76 ppm (o-Anilin-C); 133.42 ppm (m-Anilin-C); 136.62 ppm (p-Anilin-C); 137.73 ppm (Anilin C-N); 172.26 ppm (C=O);

7.3.2.2 Synthese von UKON3D



0.38 g 3,5-Bistriisopropoxysilylanilin-Ala-NH₂ werden mit 0.267 g Pluronic P123 in 0.7 g Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter schnellem Rühren wird 0.22 g 1M HCl langsam zugetropft. Es wird weitergerührt, bis sich eine homogene Lösung bildet und anschließend für weitere 15 Minuten. Die Lösung wird für 10 Tage bei offenem Reaktionsgefäß und Raumtemperatur stehen gelassen bis sich ein festes Gel ausgebildet. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der zunächst für 1h bei 80°C gealtert und anschließend Kleingemahlen wird. Es wird in einer Mischung aus 30g Wasser und 30 g H₂SO₄ (konz.) bei 60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton

gewaschen. Anschließend wird mit 30 g Ethanol und 30 g HCl (konz.) bei 60°C extrahiert, filtriert, und mit Ethanol und Aceton gewaschen. Schließlich wird das Material zuerst für kurze Zeit bei 100°C und anschließend im Vakuum getrocknet.

Analytik (siehe auch Abbildung 60):

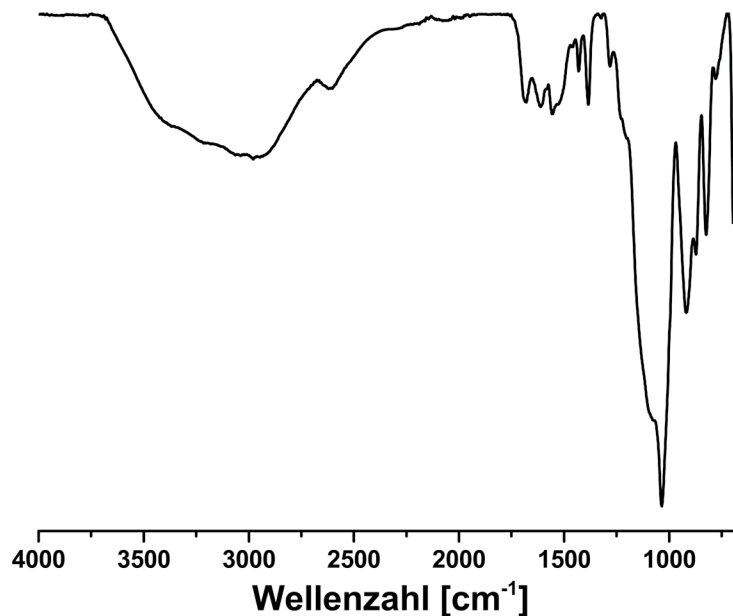
²⁹Si-NMR (79.5 MHz, spin-echo [$d_1 = 350$ s], 10kHz): typisches T_x-Signal $\delta = -62.7$ ppm (T₁), -72.9 ppm (T₂), -79.7 ppm (T₃)

¹³C-NMR (100.6 MHz, hpdec [$d_1 = 100$], 10kHz): $\delta = 1.6$ ppm (Ala-CH₃); 40.11 ppm (Ala-CH); 117.3, 126.2, 138.8 ppm (arom. C); 169.1 ppm (C=O);

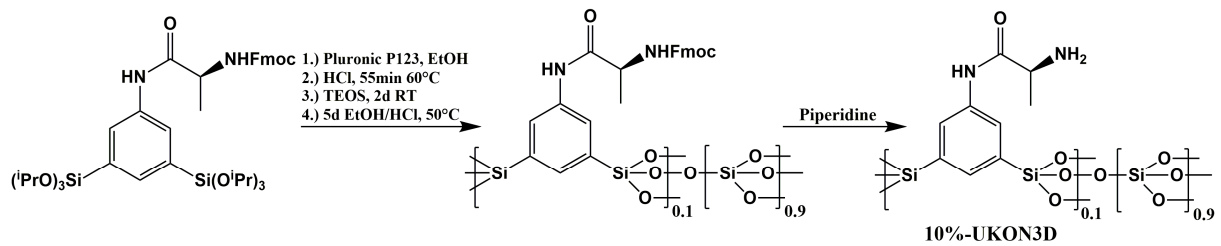
N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 168.7 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.7 nm

SAXS (CuK α): $q_{[100]} \approx 0.77$ nm⁻¹, D_{P-P} = 8.2 nm, kein geordnetes Porensystem

FT-IR: $\nu = 3400$ cm⁻¹ (NH), 3200 cm⁻¹ (OH), 2976 cm⁻¹ (CH), 1688 cm⁻¹ (Amid I), 1557 cm⁻¹ (Amid II), 1080 cm⁻¹ & 1035 cm⁻¹ (SiO, SiC)



7.3.2.3. Synthese von 10%-UKON3D



0.20 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ala-NHFmoc (0.252 mmol) werden mit 0.390 g Pluronic P123 in 0.80 ml Ethanol gelöst. Es wird langsam 0.386 g 1M HCl zugetropft und für 1½h bei 60°C prähydrolysiert. Man gibt 0.50 g TEOS (2.40 mmol) hinzu und hydrolysiert bei 60°C für weitere 20 min. Die Reaktionsmischung wird für 6 Tage bei Raumtemperatur in einem offenen Glasgefäß ausgehärtet und das Gel anschließend für 6h bei 80°C weiter kondensiert. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der Kleingemahlen für 3d in einer Mischung aus 30g Ethanol und 30 g HCl (konz.) bei 60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und der Vorgang wiederholt. Das Material wird in einem geschlossenen Gefäß in einer Lösung aus 10 ml Piperidin und 35 ml Toluol unter langsamen Rühren bei 60°C für 2d entschützt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, mit Toluol aufgefüllt und für 2d bei 60°C im geschlossenen Gefäß extrahiert. Das Lösungsmittel wird ebenfalls entfernt und für 1d in THF bei 60°C extrahiert.

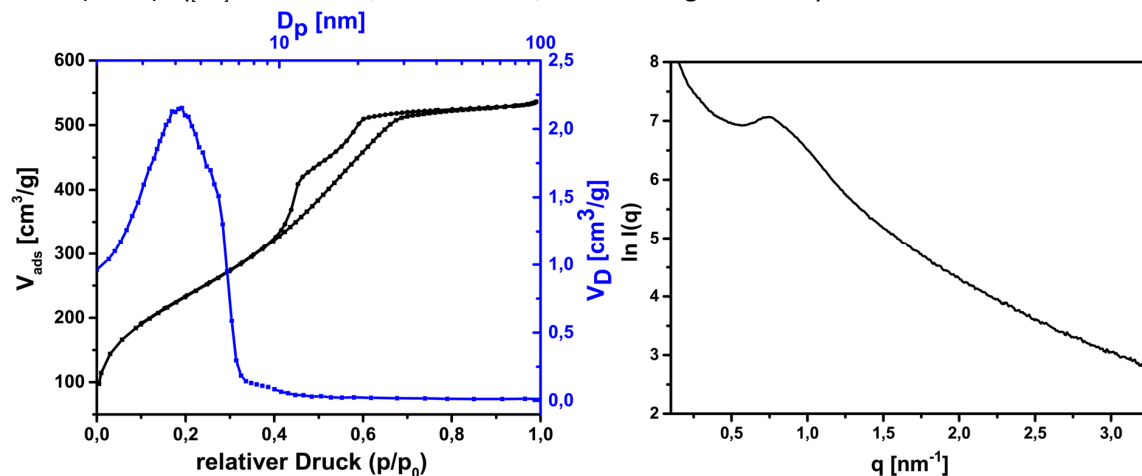
Analytik:

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, spin-echo [$d_1 = 350s$], 10kHz): $\delta = -70.8$ ppm (T_2), -79.7 ppm (T_3), -91.7 ppm (Q_2), -100.4 ppm (Q_3), -108.7 ppm (Q_4); $T_x: Q_x = 21:90$

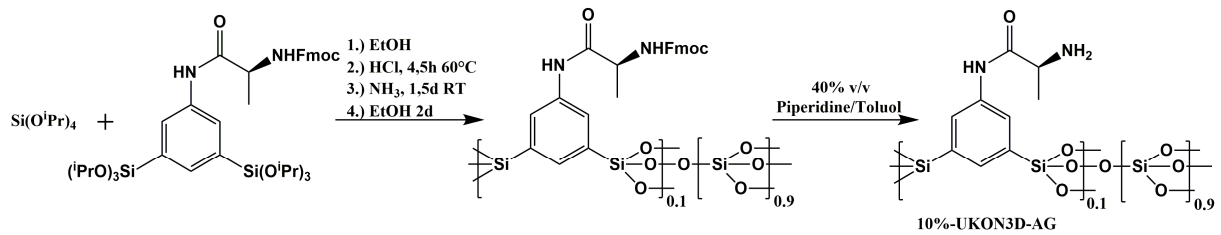
¹³C-NMR (100.6 MHz, cp [$d_1 = 10$], 10kHz): $\delta = 21.8$ ppm (Ala- $\underline{C}H_3$); 45.3 ppm (Ala- $\underline{C}H$); $123.3, 132.1, 145.1$ ppm (arom. \underline{C}); 173.6 ppm ($\underline{C}=\underline{O}$);

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 863.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.3 nm

SAXS (CuK α): $q_{[100]} \approx 0.75$ nm⁻¹, $D_{p-p} = 8.4$ nm, wurmförmiges Porensystem



7.3.2.4. Synthese von 10%-UKON3D-AG

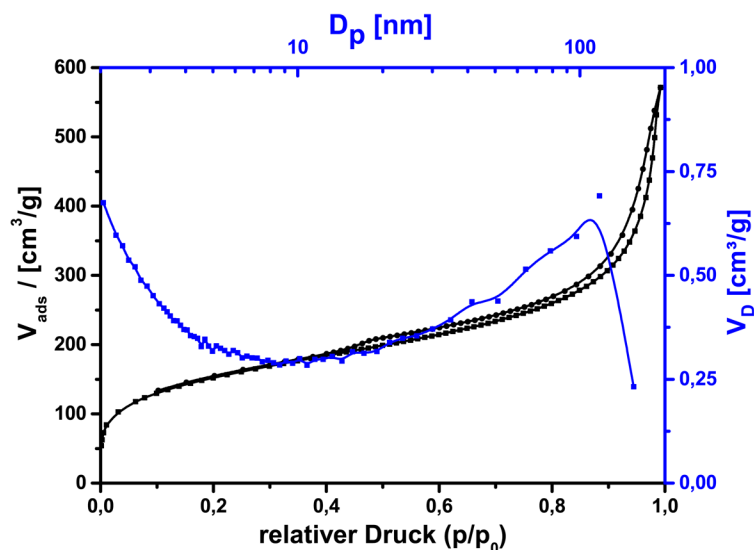


0.128 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ala-NHFmoc (0.161 mmol) werden mit 0.384 g Tetra-isopropoxysilan (1.45 mmol) in 0.95 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren wird langsam 0.05 ml 1M HCl zugetropft. Die Lösung wird bei 60°C für 4.5h hydrolysiert. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wird langsam 0.15 ml 1M NH₃-Lösung zugetropft. Anschließend wird die Lösung in ein Gefäß beliebiger Form überführt zur Ausbildung eines Aerogel-Monolithen und für 1.5d bei Raumtemperatur ausgehärtet. Zur Extraktion wird der Monolith mit Ethanol überschichtet und für einen halben Tag stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Vorgang noch 4x wiederholt. Anschließend wird mit einer 40% v/v Lösung aus Piperidin in Toluol überschichtet und für 2.5d stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entfernt, mit Toluol überschichtet und für 2d bei 40°C extrahiert bis der Festkörper vollkommen transparent ist. Die überstehende Lösung wird mehrmals durch Aceton ausgetauscht und das Material mit CO₂ überkritisch getrocknet.

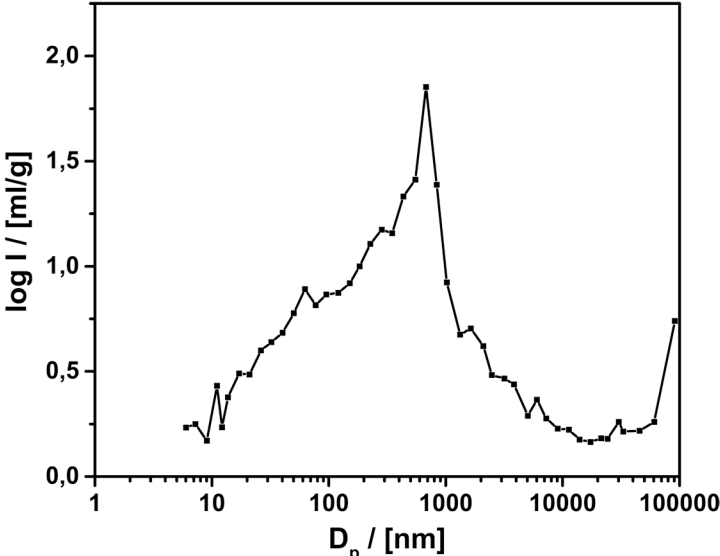
Analytik:

CHN Analyse: vor Entschützung: 29.27 % C (theoretisch 27.92 %), 3.63 % H (2.25 %; unvollständige Kondensation), 2.42 % N (2.71 %); nach Entschützung: 3.47 % N (theoretisch 3.46 %);

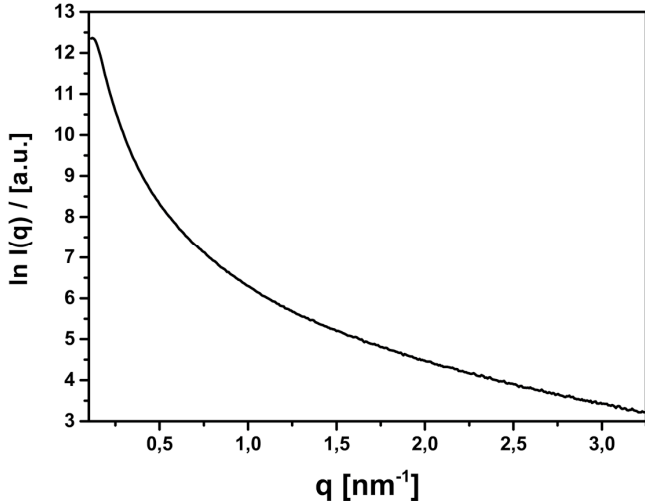
N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 552.5 m²/g, makroporös, kontinuierliche Porengrößenverteilung



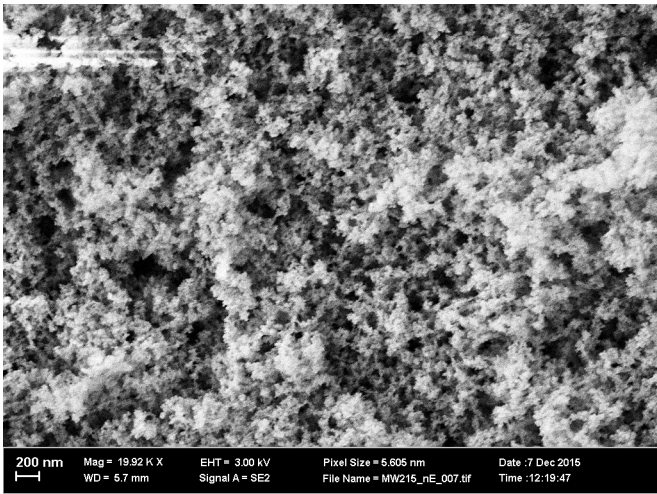
Hg-Intrusions-Porosimetrie: kontinuierliche Porengrößenverteilung; $D_{p,max} \approx 680 \text{ nm}$



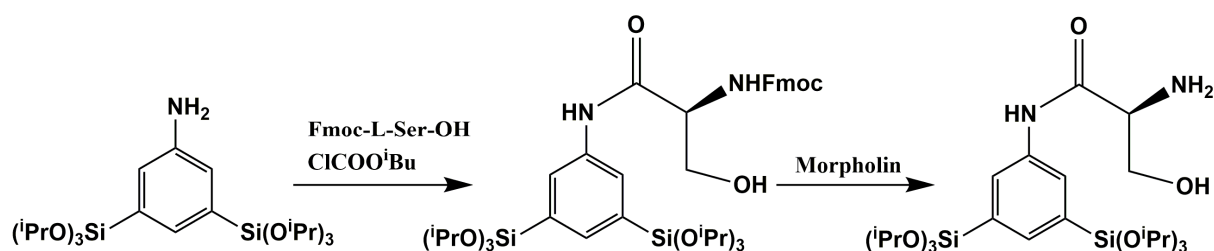
SAXS (CuK α): kontinuierliche Porengrößenverteilung



SEM: typische Aerogelstruktur



7.3.2.5. Synthese von L-3,5-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ser-NH₂



1. Stufe

0.972 g L-Fmoc-Ser-OH (3.99 mmol) werden in einer Mischung aus 12 ml DMF und 12 ml DCM (Dichlormethan) gelöst. Die Lösung wird auf -12°C gekühlt und es erfolgt die Zugabe von 2.97 ml N-Methylmorpholin (1M in DCM) und 2.97 ml Chlorameisensäureisobutylester (1M in DCM). Die Lösung wird für 20 min bei -12°C gerührt. In einem separaten Kolben wird 1.49 g 3,5-Bis-triisopropoxysilylanilin (3.99 mmol) in 15 ml DMF und 15 ml DCM gelöst und bei -12°C 2.97 ml N-Methylmorpholin (1M in DCM) zugegeben. Die beiden Lösungen werden vereint, über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die Substanz in Pentan aufgenommen und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation entfernt. Nach dem Entfernen des Pentans wird das Reinprodukt durch Säulenchromatographie in DCM/EE 10:1 → 6:1 erhalten ($R_f = 0.24$ in DCM/EE 10:1). Ausbeute: 1.30 g (1.60 mmol, 54 %).

Analytik:

¹H-NMR (400.1 MHz, Toluol-D₈): $\delta = 1.27$ ppm (d, 36H, ³J = 6.16 Hz, ⁱPr-CH₃); 3.22 ppm (s, 1H, Ser-OH); 3.41, 3.80 ppm (m, je 1H, Ser-CH₂); 3.95 ppm (t, 1H, ³J = 6.71 Hz, Fmoc-CH); 4.12 ppm (ddd, 1H, Ser-CH); 4.27 ppm (m, 2H, Fmoc-CH₂); 4.40 ppm (sept, 6H, ³J = 6.06 Hz, ⁱPr-CH); 5.97 ppm (d, 1H, J = 5.52 Hz, Ser-NH); 7.12 (2x t um 1.24 Hz versetzt, 2H, ³J = 7.44 Hz), 7.18 (2x t um 0.57 Hz versetzt, 2H, ³J = 7.42 Hz), 7.39 (d, 1H, ³J = 7.68 Hz), 7.42 (d, 1H, ³J = 7.46 Hz), 7.51 ppm (d, 2H, ³J = 7.49 Hz) (alles Fmoc-arom.H); 8.13 ppm (s, 1H, p-arom.-H); 8.34 ppm (s, 2H, o-arom.-H); 8.83 ppm (s, 1H, Anilin-NH);

¹³C-NMR (100.6 MHz, Toluol-D₈): $\delta = 25.78$ ppm (ⁱPr-CH₃); 47.48 ppm (Fmoc-CH); 56.32 ppm (Ser-CH); 62.85 ppm (Ser-CH₂); 65.82 ppm (ⁱPr-CH); 67.51 ppm (Fmoc-CH₂); 120.14, 125.34, 127.37, 127.88 ppm (arom. Fmoc-CH); 128.22 ppm (o-Anilin-C); 133.96 ppm (m-Anilin-C); 137.57 ppm (Anilin C-N); 137.72 ppm (p-Anilin-C); 141.69, 141.73 ppm (Fmoc-tert-C); 144.16, 144.26 ppm (Fmoc-tert-C); 157.25 ppm (Fmoc-C=O); 169.03 ppm (Ser-C=O);

ESI-MS (positiv): m/z: 849.36 (MK⁺), 833.39 (MNa⁺), 811.40 (MH⁺, theoret.: 811.39).

2. Stufe

1.30 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ser-NHFmoc (1.60 mmol) werden in 12 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Es werden 2.5 ml Morpholin zugetropft und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 5h gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt in Pentan auf und zentrifugiert unlösliche Bestandteile ab. Anschließend wird das Produkt über Säulenchromatographie mit PE/EE 2:1 → 0:1 aufgereinigt ($R_f = 0.33 - 0.11$ in EE). Ausbeute 0.74 g (1.25 mmol; 71 %).

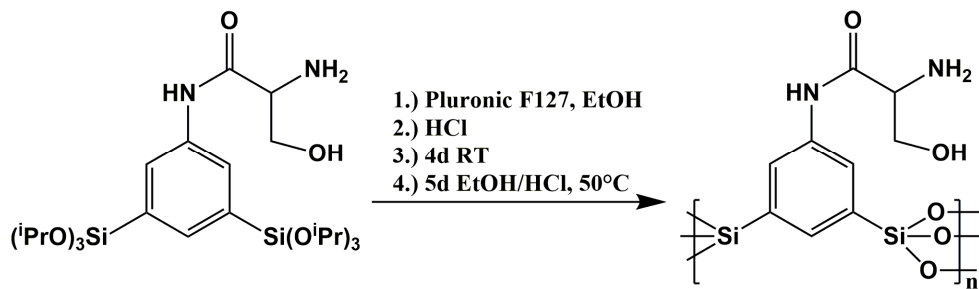
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ ppm (d, 36 H, $^3J = 6.15$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$); 2.79 ppm (3H, NH_2 & OH); 3.90, 3.95 (m, 2H, Ser-CH_2); 4.03 ppm (dd, 1H, Ser-CH); 4.25 ppm (sept., 6H, $^3J = 6.12$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$); 7.76 ppm (t, 1H, $^4J = 1.04$ Hz, p-arom. H), 7.94 ppm (d, 2H, $^4J = 1.04$ Hz, o-arom- H), 9.58 ppm (s, 1H, Anilin-NH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.64$ ppm ($^i\text{Pr-CH}_3$); 56.27 ppm (Ser-CH); 65.68 ppm ($^i\text{Pr-CH}$); 65.75 ppm (Ser-CH_2); 127.81 ppm (o-Anilin-C); 133.24 ppm (m-Anilin-C); 136.44 ppm (p-Anilin-C); 137.80 ppm (Anilin C-N); 172.26 ppm (C=O);

ESI-MS (positiv): m/z: 1177.51 (Dimer, theoret.: 1177.52), 589.26 (MH^+ , theoret.: 589.33).

7.3.2.6. Synthese von UKON3L



0.305 g 3,5-Bistriisopropoxysilylanilin-Ser-NH₂ werden mit 0.267 g Pluronic F127 in 0.5 g Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter schnellem Rühren wird 0.15 g 5M HCl langsam zugetropft. Es wird unter Blasenbildung für 1 min weitergerührt. Nach 30min bildet sich ein weißes Gel. Das Gel wird für 3 Tage bei offenem Reaktionsgefäß und Raumtemperatur ausgehärtet. Der Feststoff wird zunächst für 1h bei 80°C gealtert und anschließend Kleingemahlen. Es wird in einer Mischung aus 30 g Ethanol und 30 g HCl (konz.) für 2 Tage bei 60°C extrahiert. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und der Vorgang wiederholt. Schließlich wird das Material zuerst für kurze Zeit bei 100°C und anschließend im Vakuum getrocknet.

Analytik (siehe Abbildung 60):

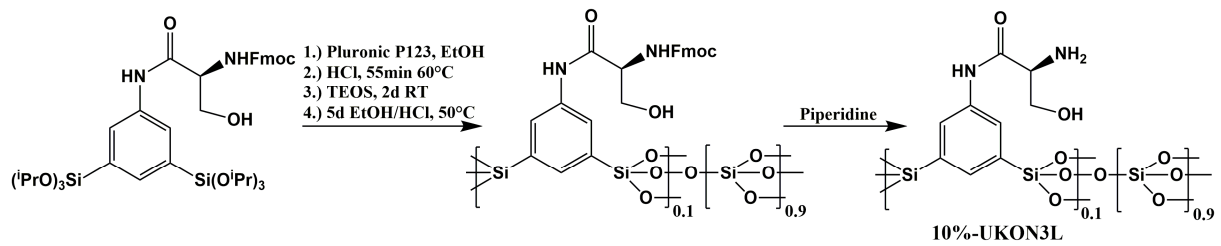
²⁹Si-NMR (79.5 MHz, spin-echo [d₁ = 350s], 10kHz): typisches T_x-Signal δ = -62.4 ppm (T₁), -70.2 ppm (T₂), -77.4 ppm (T₃)

¹³C-NMR (100.6 MHz, cp [d₁ = 10], 10kHz): δ = 56.2 ppm (Ser-CH), 61.3 ppm (Ser-CH₂), 126.3, 132.6, 145.8 ppm (arom. C); 166.1 ppm (C=O);

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 195.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 6.7 nm

SAXS (CuKα): vor der Extraktion: q_[100] = 0.45 nm⁻¹, q_[100] = 0.90 nm⁻¹; q_[100] = 1.34 nm⁻¹, D_{p-p} = 13.9 nm, lamellare Anordnung; nach der Extraktion: q_[100] = 0.54 nm⁻¹, D_{p-p} = 11.3 nm

7.3.2.7. Synthese von X%-UKON3L exemplarisch an 10%-UKON3L



0.294 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ser-NHFmoc (0.362 mmol) werden mit 0.583 g Pluronic P123 in 1.20 ml Ethanol gelöst. Es wird langsam 0.523 g 1M HCl zugetropft und für 2h bei 60°C prähydrolysiert. Man gibt 0.755g TEOS (3.62 mmol) hinzu und hydrolysiert bei 60°C für weitere 5 min. Die Reaktionsmischung wird für 6 Tage bei Raumtemperatur in einem offenen Glasgefäß ausgehärtet und das Gel anschließend für 6h bei 80°C weiter kondensiert. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der Kleingemahlen für 2d in einer Mischung aus 30g Ethanol und 30 g HCl (konz.) bei 60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Der Vorgang wird wiederholt und schließlich wird das Material zuerst für kurze Zeit bei 100°C und anschließend im Vakuum getrocknet.

Das Material wird in einem geschlossenen Gefäß in einer Lösung aus 10 ml Piperidin und 35 ml Toluol unter langsamen Rühren bei 60°C für 2d entschützt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, mit Toluol aufgefüllt und für 2d bei 60°C im geschlossenen Gefäß extrahiert. Das Lösungsmittel wird ebenfalls entfernt und für 1d in THF bei 60°C extrahiert.

Analytik (siehe auch Abbildung 63 & Abbildung 64):

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, spin-echo [$d_1 = 350s$], 10kHz): $\delta = -71.0$ ppm (T_2), -78.7 ppm (T_3), 100.2 ppm (Q_3), 109.1 ppm (Q_4); $T_x:Q_x = 21:90$

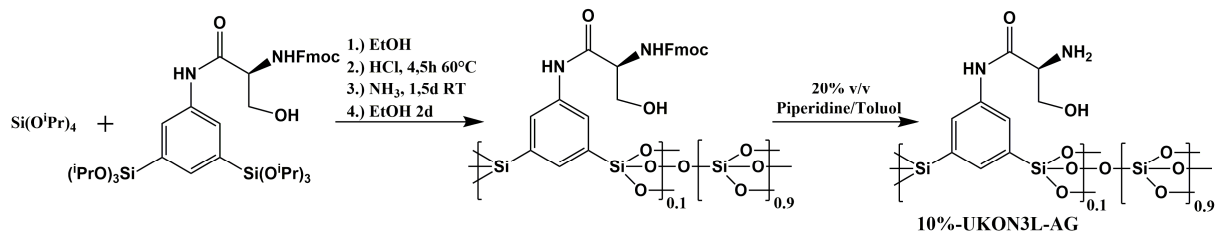
¹³C-NMR (100.6 MHz, hpdec [$d_1 = 120$], 10kHz): $\delta = 56.2$ ppm (Ser-CH), 61.3 ppm (Ser-CH₂), 126.3 , 132.6 , 145.8 ppm (arom. C); 166.1 ppm (C=O);

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 876.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 5.0 nm

SAXS (CuK α): $q_{[100]} = 0.63$ nm⁻¹, $D_{p-p} = 9.9$ nm, wurmförmiges Porensystem

CHN-Analyse: gefunden (theoretisch) N = 2.87 % (3.02 %); C, H durch Lösungsmittelreste verfälscht.

7.3.2.8. Synthese von 10%-UKON3L-AG



0.130 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Ser-NHFmoc (0.161 mmol) werden mit 0.384 g Tetra-isopropoxysilan (1.45 mmol) in 0.95 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren wird langsam 0.05 ml 1M HCl zugetropft. Die Lösung wird bei 60°C für 4.5h hydrolysiert. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wird langsam 0.15 ml 1M NH₃-Lösung zugetropft. Anschließend wird die Lösung in ein Gefäß beliebiger Form überführt zur Ausbildung eines Aerogel-Monolithen und für 1.5d bei Raumtemperatur ausgehärtet. Zur Extraktion wird der Monolith mit Ethanol überschichtet und für einen halben Tag stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Vorgang noch 4x wiederholt. Anschließend wird mit einer 40% v/v Lösung aus Piperidin in Toluol überschichtet und für 2.5d stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entfernt, mit Toluol überschichtet und für 2d bei 40°C extrahiert bis der Festkörper vollkommen transparent ist. Die überstehende Lösung wird mehrmals durch Aceton ausgetauscht und das Material anschließend in überkritischem CO₂ getrocknet.

Analytik (siehe Abbildung 66):

CHN Analyse: vor Entschützung: 27.41 % C (theoretisch 27.40 %), 3.64 %H (2.21 %; unvollständige Kondensation), 2.46 % N (2.67 %); nach Entschützung: 3.49 % N (theoretisch 3.39 %);

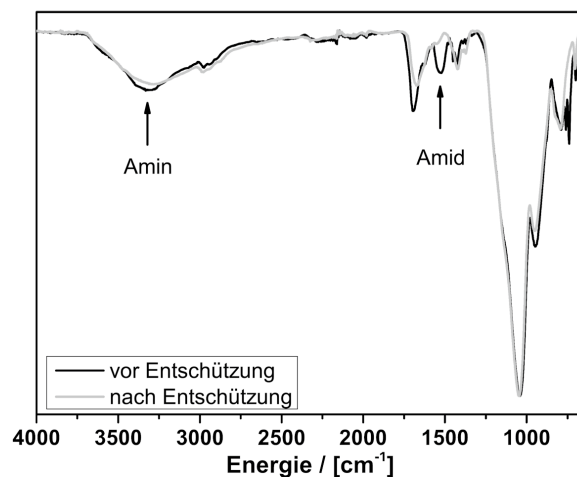
N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 553.4 m²/g, makroporös; kontinuierliche Porengrößenverteilung

Hg-Intrusions-Posimetrie: kontinuierliche Porengrößenverteilung; $D_{P,max} \approx 300 - 450$ nm

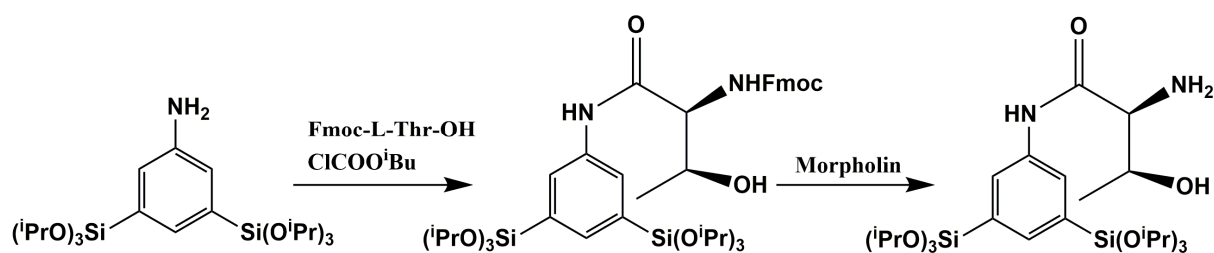
SAXS (CuK α): kontinuierliche Porengrößenverteilung

SEM: typische Aerogelstruktur

FT-IR: $\nu = 1527$ cm⁻¹ (C=O Valenzschwingung, sek. Amid), 3322 cm⁻¹ (N-H); Entschützung erfolgreich



7.3.2.9. Synthese von L-3,5-Bistri-isopropoxysilylanilin-Thr-NH₂



1. Stufe

0.777 g L-Fmoc-Thr-OH (2.16 mmol) werden in einer Mischung aus 10 ml DMF und 10 ml DCM (Dichlormethan) gelöst. Die Lösung wird auf -10°C gekühlt und es erfolgt die Zugabe von 2.2 ml N-Methylmorpholin (1M in DCM) und 2.2 ml Chlorameisensäureisobutylester (1M in DCM). Die Lösung wird für 20 min bei -10°C gerührt. In einem separaten Kolben wird 1.00 g 3,5-Bis-triisopropoxysilylanilin (1.99 mmol) in 10 ml DMF und 10 ml DCM gelöst und bei -10°C 2.2 ml N-Methylmorpholin (1M in DCM) zugegeben. Die beiden Lösungen werden vereint, über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die Substanz in Pentan aufgenommen und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation entfernt. Nach dem Entfernen des Pentans wird das Reinprodukt durch Säulenchromatographie in DCM/EE 10:1 \rightarrow 6:1 erhalten ($R_f = 0.24$ in DCM/EE 10:1). Ausbeute: 0.76 g (1.26 mmol, 63 %).

Analytik:

¹H-NMR (400.1 MHz, Toluol-D₈): $\delta = 0.97$ ppm (d, 3H, ³J = 6.06 Hz, Thr-CH₃); 1.27 ppm (d, 36H, ³J = 6.16 Hz, ⁱPr-CH₃); 3.18 ppm (s, 1H, Thr-OH); 3.95 ppm (t, 1H, ³J = 7.00 Hz, Fmoc-CH); 4.04 ppm (m, 1H, Thr- α -CH); 4.15 (m, 1H, Thr- β -CH); 4.26 ppm (d, 2H, ³J = 7.00 Hz, Fmoc-CH₂); 4.40 ppm (sept, 6H, ³J = 6.06 Hz, ⁱPr-CH); 5.98 ppm (d, 1H, J = 7.39 Hz, Thr-NH); 7.09 (t, 2H, ³J = 7.34 Hz), 7.17 (t, 2H, ³J = 7.49 Hz), 7.39 (dd, 2H, J = 3.83 Hz, 7.49 Hz), 7.51 ppm (d, 2H, ³J = 7.39 Hz) (alles Fmoc-arom.H); 8.14 ppm (s, 1H, p-arom.-H); 8.32 ppm (s, 2H, o-arom.-H); 8.72 ppm (s, 1H, Anilin-NH);

¹³C-NMR (100.6 MHz, Toluol-D₈): $\delta = 17.70$ ppm (Thr-CH₃); 25.79 ppm (ⁱPr-CH₃); 47.54 ppm (Fmoc-CH); 59.26 ppm (Thr- α -CH); 65.82 ppm (ⁱPr-CH); 66.91 ppm (Thr- β -CH); 67.49 ppm (Fmoc-CH₂); 120.17, 125.29, 127.31, 127.87 ppm (arom. Fmoc-CH); 128.08 ppm (o-Anilin-C); 134.07 ppm (m-Anilin-C); 137.52 ppm (Anilin C-N); 137.76 ppm (p-Anilin-C); 141.71, 141.75 ppm (Fmoc-tert-C); 144.16, 144.27 ppm (Fmoc-tert-C); 157.36 ppm (Fmoc-C=O); 168.98 ppm (Ser-C=O);

2. Stufe

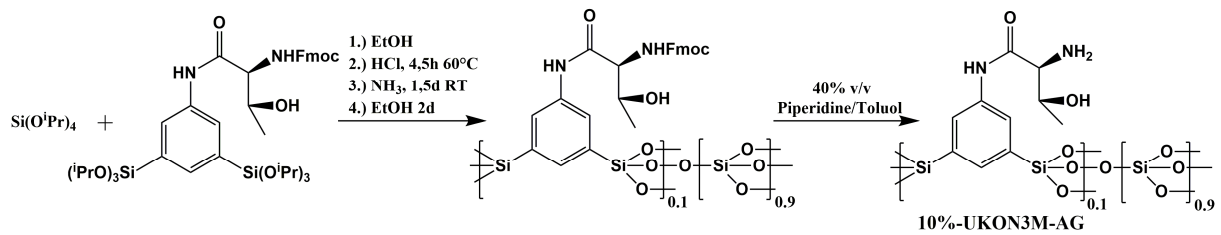
0.76 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Thr-NHFmoc (1.60 mmol) werden in 18 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Es werden 1.5 ml Morpholin zugetropft und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt in Pentan auf und zentrifugiert unlösliche Bestandteile ab. Anschließend wird das Produkt über Säulenchromatographie mit PE/EE 5:1 → 0:1 aufgereinigt ($R_f = 0.33 - 0.11$ in EE). Ausbeute 0.74 g (1.25 mmol; 71 %).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, Toluol- D_8): $\delta = 0.90$ (d, 3H, $^3J = 6.43$ Hz, Thr- CH_3); 1.28 ppm (d, 36 H, $^3J = 6.05$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$); 1.74 ppm (3H, NH_2 & OH); 2.74 ppm (d, 1H, $^3J = 3.14$ Hz, Thr- αCH); 4.16 ppm (m, 1H, Thr- βCH); 4.41 ppm (sept., 6H, $^3J = 6.06$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$); 8.11 ppm (t, 1H, $^4J = 1.05$ Hz, p-arom. H), 8.39 ppm (d, 2H, $^4J = 1.09$ Hz, o-arom. H), 9.52 ppm (s, 1H, Anilin- NH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, Toluol- D_8): $\delta = 19.29$ (Thr- C_3); 25.79 ppm ($^i\text{Pr-CH}_3$); 60.39 ppm (Thr- αCH); 65.79 ppm ($^i\text{Pr-CH}$); 67.49 ppm (Thr- βCH); 127.39 ppm (o-Anilin- C); 133.88 ppm (m-Anilin- C); 137.29 ppm (p-Anilin- C); 137.74 ppm (Anilin C-N); 171.79 ppm (C=O);

7.3.2.10. Synthese von 10%-UKON3M-AG

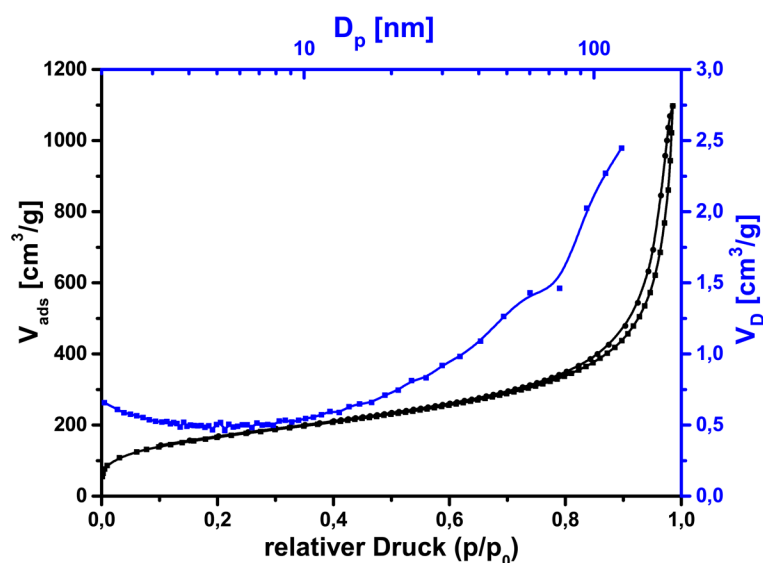


0.133 g L-1,3-Bistri-isopropoxysilylanilin-Thr-NHFmoc (0.161 mmol) werden mit 0.384 g Tetra-isopropoxysilan (1.45 mmol) in 0.95 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren wird langsam 0.05 ml 1M HCl zugetropft. Die Lösung wird bei 60°C für 4.5h hydrolysiert. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wird langsam 0.15 ml 1M NH₃-Lösung zugetropft. Anschließend wird die Lösung in ein Gefäß beliebiger Form überführt zur Ausbildung eines Aerogel-Monolithen und für 1.5d bei Raumtemperatur ausgehärtet. Zur Extraktion wird der Monolith mit Ethanol überschichtet und für einen halben Tag stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Vorgang noch 4x wiederholt. Anschließend wird mit einer 40% v/v Lösung aus Piperidin in Toluol überschichtet und für 2.5d stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entfernt, mit Toluol überschichtet und für 2d bei 40°C extrahiert bis der Festkörper vollkommen transparent ist.

Analytik:

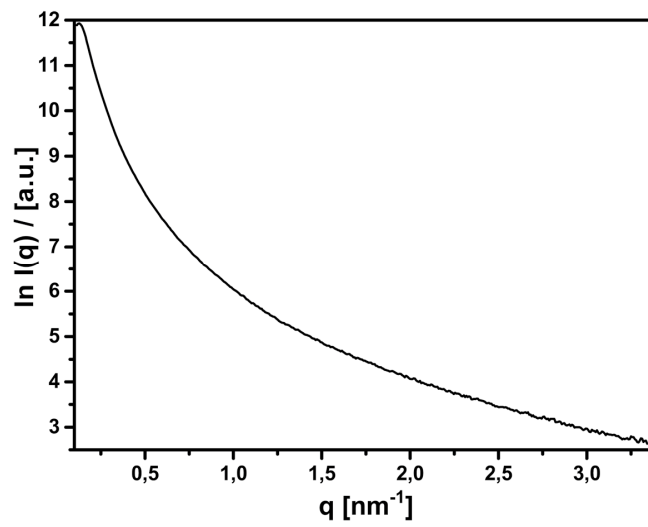
CHN Analyse: vor Entschützung: 29.28 % C (theoretisch 28.26 %), 3.63 %H (2.37 %; unvollständige Kondensation), 2.37 % N (2.64 %); nach Entschützung: 3.42 % N (theoretisch 3.33 %);

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 606.5 m²/g, makroporös; kontinuierliche Porengrößenverteilung

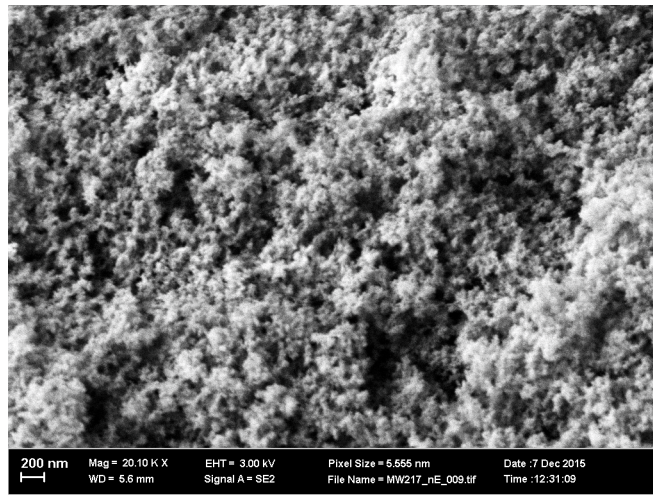


Hg-Intrusions-Pososimetrie: Material kollabiert.

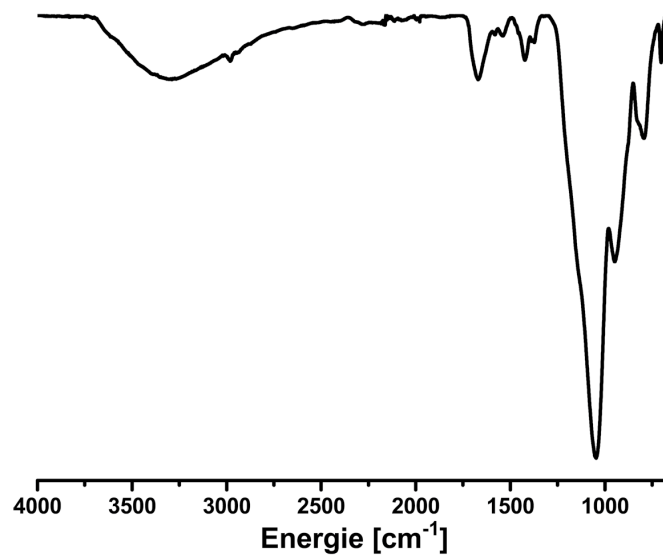
SAXS (CuK α): kontinuierliche Porengrößenverteilung



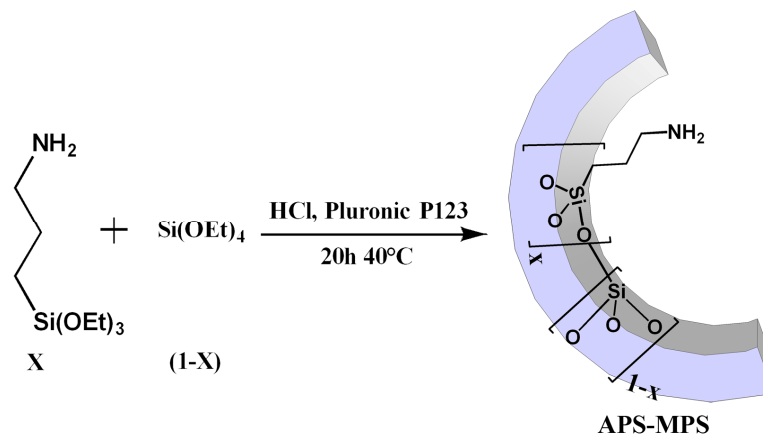
SEM: typische Aerogelstruktur



FT-IR (ATR): $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ (C=O Valenz von sek. Amid verschwunden); Entschützung erfolgreich.



7.3.3.11. Synthese von x%-APS-MPS



4.0 g Pluronic P123 werden bei Raumtemperatur in 125g 2 M HCl gelöst. Nach der Zugabe von 8.02 g/ 7.60 g/7.18 g TEOS wird zur Prähydrolyse für 3h auf 40°C erwärmt und dann langsam 0.448 g/ 0.897 g/ 1.35 g APTES (Aminopropyl-triethoxysilan) zugegeben, entsprechend einem Funktionalisierungsgrad von 5%/ 10%/ 15% der Zielverbindung x%-APS-MPS. Die molare Zusammensetzung der Mischung folgt dabei (1-x) TEOS : xAPTES : 6.1 HCl : 0.017 Pluronic P123 : 165 H₂O, wobei x zwischen 0 und 15% variiert wurde. Die Mischung wird für 20h bei 40°C gerührt, anschließend in eine Polypropylenflasche überführt und unter statischen Bedingungen (ohne Rühren) für 3d bei 90°C reagiert. Das Produkt wird filtriert und über Nacht getrocknet. Zur Extraktion wird in 400 ml 95% Ethanol pro 1.5 g Material für 24h refluxiert. Das Produkt wird erneut filtriert, mehrmals mit H₂O und Ethanol gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Analytik:

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, spin-echo [d₁ = 350s], 10kHz): δ = -58.4 ppm (T₁), -68.3 ppm (T₂), -80.0 ppm (T₃), -92.4 ppm (Q₂), -100.2 ppm (Q₃), -109.1 ppm (Q₄); 5%-APS-MPS T_x:Q_x = 8.0 : 95 (schlechtes S/N); 10%-APS-MPS T_x:Q_x = 9.4 : 90

¹³C-NMR (100.6 MHz, cp [d₁ = 10], 10kHz): δ = 10.4 ppm (C¹), 35.7 ppm (C²), 52.4 ppm (C³) der Si-C¹H₂-C²H₂-C³H₂-NH₂-Kette; δ = 14.3 ppm, 63.4 ppm, 70.8 ppm der Pluronic P123-Gruppen.

Struktur von 5%-APS-MPS

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 629.9 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 8.5 nm, zylindrische Poren

SAXS (CuKα): q_[100] = 0.58 nm⁻¹, q_[110] = 1.00 nm⁻¹ q_[200] = 1.16 nm⁻¹, D_{p-p} = 10.8 nm, 2D-hexagonales Porensystem

CHN Analyse: gefunden (theoretisch): N = 0.89 % (0.80 %); C, H durch Lösungsmittelreste verfälscht.

Struktur von 10%-APS-MPS

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 559.2 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 7.8 nm

SAXS (CuKα): $q_{[100]} = 0.58 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[110]} = 1.01 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[200]} = 1.16 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 10.8 \text{ nm}$, 2D-hexagonales Porensystem

CHN Analyse: gefunden (theoretisch): N = 1.37 % (1.60 %); C, H durch Lösungsmittelreste verfälscht.

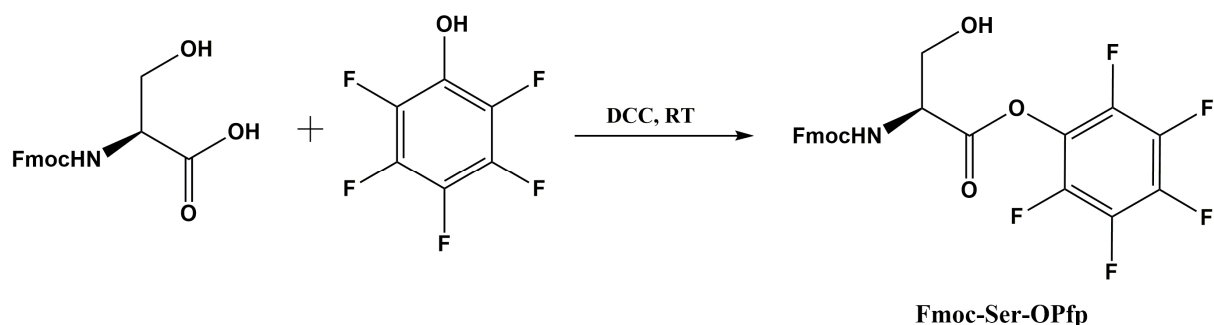
Struktur von 15%-APS-MPS

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 525.4 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 7.9 nm, zylindrische Poren

SAXS (CuKα): $q_{[100]} = 0.57 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[110]} = 1.04 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[200]} = 1.17 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 11.0 \text{ nm}$, 2D-hexagonales Porensystem

CHN Analyse: gefunden (theoretisch): N = 2.42 % (2.41 %); C, H durch Lösungsmittelreste verfälscht.

7.3.2.12. Synthese von Fmoc-Ser-OPfp



5.0 g Fmoc-L-Serin (15.28 mmol) wird in Ethylacetat vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Es werden 2.81 g Pentafluorphenol (15.28 mmol) zugegeben und für 30 min gerührt. Es werden 3.15 g Dicyclohexyldicarbodiimid (DCC; 15.28 mmol) hinzugefügt und für weitere 15 min bei 0°C und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 6.4 g (12.97 mmol; 85 %).

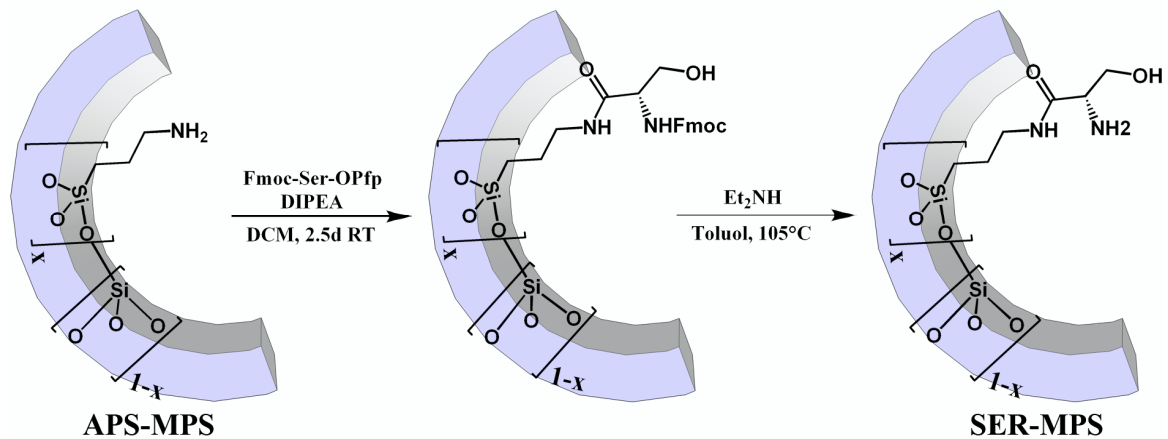
Analytik:

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.61 ppm (s, 1H, Ser-OH), 4.03 & 4.22 ppm (dd, je 1H, Ser-CH₂), 4.24 ppm (t, 1H, Fmoc-CH), 4.46 ppm (m, 2H, Fmoc-CH₂), 4.82 ppm (m, 1H, Ser-CH); 5.93 ppm (d, 1H, NH); 7.30 ppm (2x t um 1.26 Hz versetzt, 2H, ³J = 7.48 Hz), 7.39 ppm (2x t um 0.54 Hz versetzt, 2H, ³J = 7.52 Hz), 7.52 ppm (m, 2H), 7.76 (d, 1H, ³J = 7.46 Hz), 7.51 ppm (d, 2H, ³J = 7.55 Hz) (alles Fmoc-arom.H);

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 47.2 ppm (Fmoc-CH); 56.0 ppm (Ser-CH); 63.0 ppm (Ser-CH₂); 67.6 ppm (Fmoc-CH₂); 120.1, 125.1, 127.2, 127.9 ppm (Fmoc-arom.-CH); 141.41, 141.45 ppm (Fmoc-tert-C); 143.6, 143.7 ppm (Fmoc-tert-C); 156.3 ppm (Fmoc-C=O); 167.1 ppm (Ser-C=O).

¹⁹F-NMR (376.3 MHz, CDCl₃): δ = -152.2 ppm (d, 2H, ³J = 17.12 Hz), -157.0 ppm (t, 1H, ³J = 21.75 Hz), -161.8 ppm (dd, 2H, ³J = 17.12 Hz, 21.75 Hz).

7.3.2.13. Synthese von X%-SER-MPS



0.3 g 5%-/ 10%-/ 15%-APS-MPS wird unter leichtem Vakuum mit einer Lösung aus 0.50 g/ 0.75 g/ 1.00 g Fmoc-L-Ser-OPfp in 5 ml/ 7.5 ml/ 10 ml CH_2Cl_2 und 1.5 ml/ 3.0 ml/ 4.5 ml Diethylamin versetzt. Die Suspension wird bei 25°C Raumtemperatur für 3 Tage im geschlossenen Gefäß gerührt. Das Material wird zentrifugiert und getrocknet. Anschließend wird für 18h in einer Lösung aus 8 ml Diethylamin in 18 ml Toluol bei 80°C extrahiert. Das Material wird zentrifugiert und der Vorgang wiederholt. Das Material wird wiederum zentrifugiert und bei 55°C im Vakuum getrocknet.

Analytik (siehe Abbildung 65):

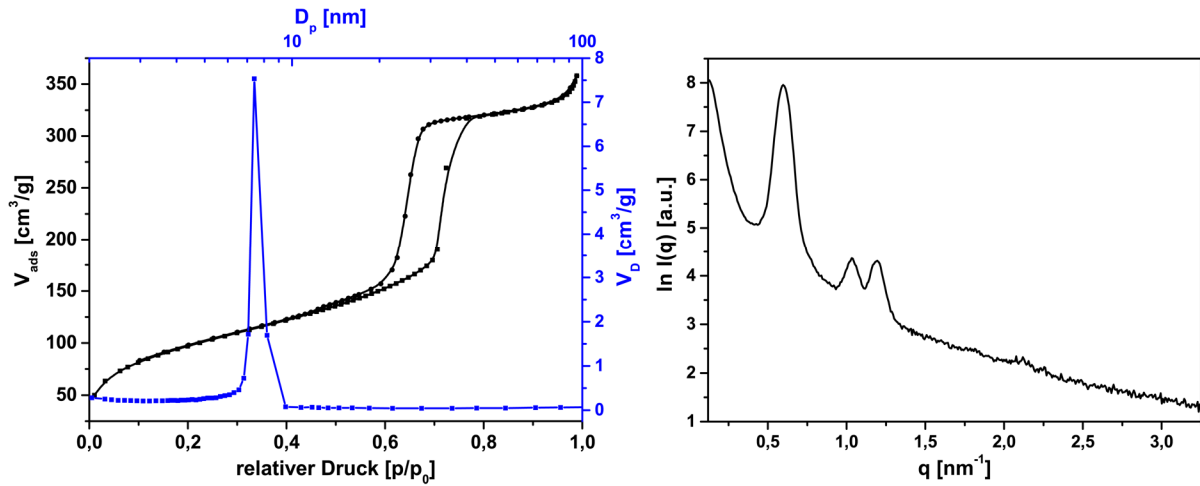
$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, spin-echo [$d_1 = 350\text{s}$], 10kHz): $\delta = -64.8$ ppm (breites T_x -Signal), -90.4 ppm (Q_2), -100.3 ppm (Q_3), -110.7 ppm (Q_4); 10%-SER-MPS $\text{T}_x:\text{Q}_x = 9.8 : 90$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, cp [$d_1 = 10$], 10kHz): $\delta = 10.7$ ppm (C^1), 22.2 ppm (C^2), 44.5 ppm (C^3) der $\text{Si-C}^1\text{H}_2\text{-C}^2\text{H}_2\text{-C}^3\text{H}_2\text{-NH}_2$ -Kette, 58.3 ppm (Ser- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 62.2 ppm (Ser- $\underline{\text{C}}\text{H}$).

Struktur von 5%-SER-MPS

N_2 -Physisorption: BET-Oberfläche = $355.7 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH-Porendurchmesser = 7.4 nm , zylindrische Poren (unten links)

SAXS (CuK α): $q_{[100]} = 0.60 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[110]} = 1.03 \text{ nm}^{-1}$, $q_{[200]} = 1.19 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 10.5 \text{ nm}$, 2D-hexagonales Porensystem (unten rechts)



Struktur von 10%-SER-MPS (siehe Abbildung 65)

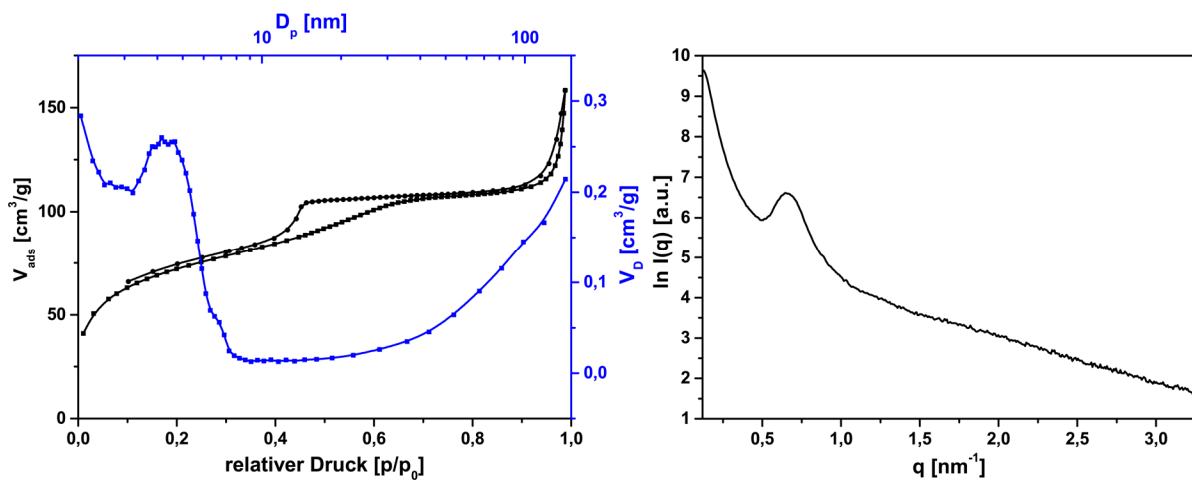
N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 407.5 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 8.0 nm

SAXS (CuKα): q_[100] = 0.597 nm⁻¹, q_[110] = 1.02 nm⁻¹, q_[200] = 1.19 nm⁻¹, D_{p-p} = 10.5 nm, 2D-hexagonales Porensystem

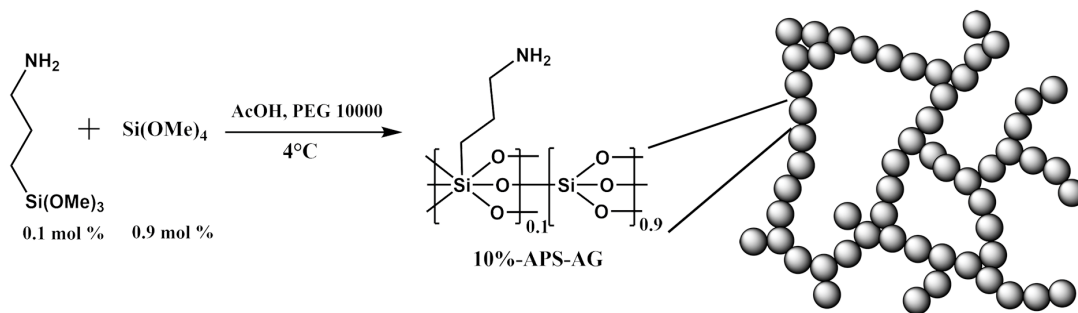
Struktur von 15%-SER-MPS

N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 258.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.4 nm (unten links)

SAXS (CuKα): q_[100] = 0.66 nm⁻¹, D_{p-p} = 9.5 nm, wurmförmiges Porensystem (unten rechts)



7.3.3.14. Synthese von 10%-APS-AG



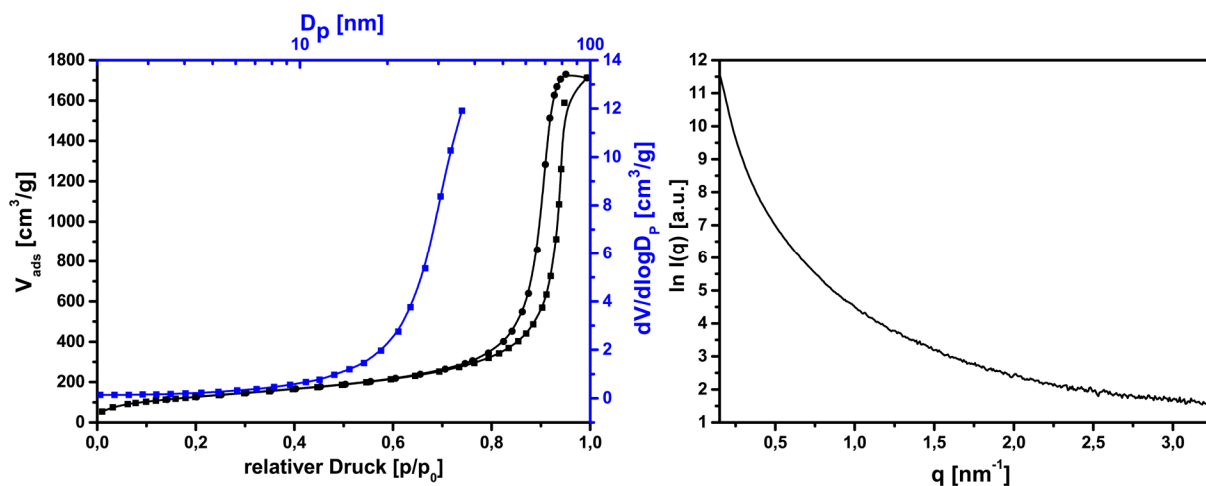
0.11 g Harnstoff (1.83 mmol) werden mit 0.095 g PEG ($M_w = 10000$ Dalton) in 0.875 ml 0.56 M Essigsäure gelöst. Anschließend werden 0.375 ml eines Essigsäure/Acetat-Puffers hinzugegeben und die Lösung für 20 min auf 4°C gekühlt. Es werden 0.64 g TMOS (4.23 mmol) und 0.082 g APTMS (0.46 mmol) hinzugefügt und für weitere 20 min bei 4°C gerührt. Die Lösung wird nun (wenn gewünscht) in ein beliebig geformtes Gefäß umgefüllt und an Raumtemperatur ausgehärtet. Es wird für 2d mit Triethylamin überschichtet und anschließend das Lösungsmittel statisch mit Aceton ausgetauscht. Es wird ein Aerogelmonolith mit einer Größe entsprechend des eingesetzten Volumens der Reagenzien erhalten. Zur Charakterisierung kann das Material in CO_2 überkritisch getrocknet werden.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, spin-echo [$d_1 = 350\text{s}$], 10kHz): $\delta = -58.4$ ppm (T_1), -68.3 ppm (T_2), -80.0 ppm (T_3), -92.4 ppm (Q_2), -100.2 ppm (Q_3), -109.1 ppm (Q_4);

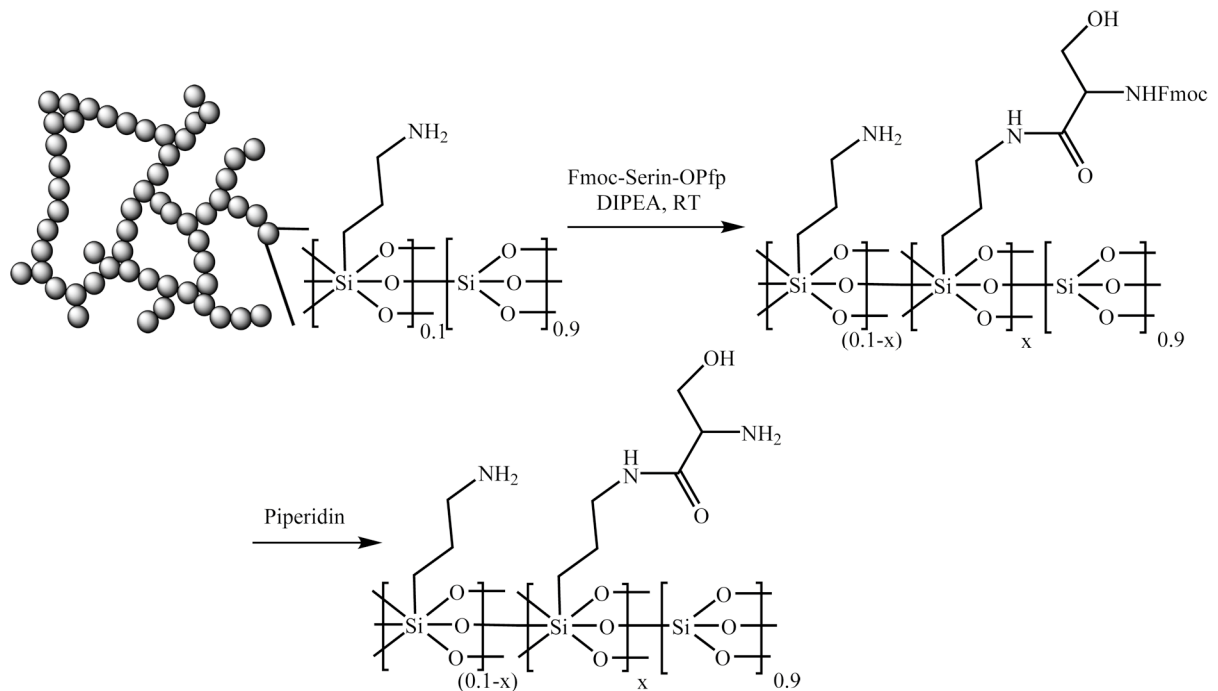
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, cp [$d_1 = 10$], 10kHz): $\delta = 10.4$ ppm (C^1), 35.7 ppm (C^2), 52.4 ppm (C^3) der $\text{Si-C}^1\text{H}_2\text{-C}^2\text{H}_2\text{-C}^3\text{H}_2\text{-NH}_2$ -Kette;

N_2 -Physisorption: BET-Oberfläche = $472.0 \text{ m}^2/\text{g}$, makroporös (unten links).

SAXS ($\text{CuK}\alpha$): keine definierten Reflexe; kontinuierliche Porengrößenverteilung (unten rechts).



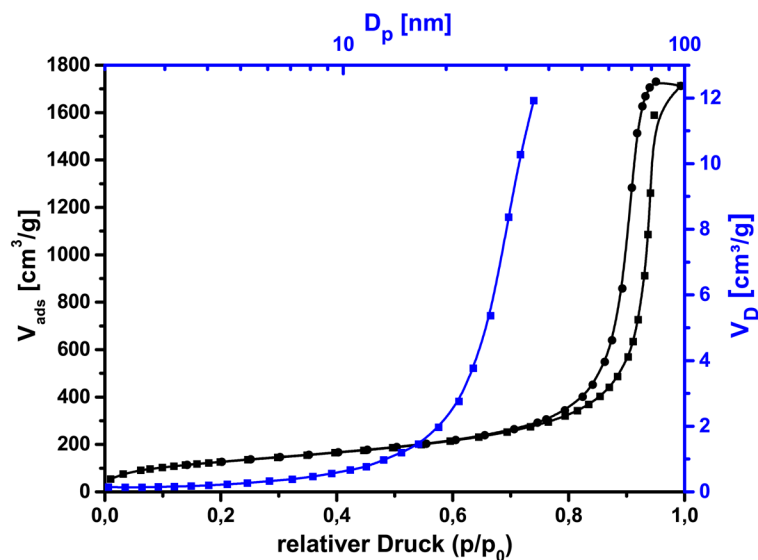
7.3.2.15. Synthese von 10%-SER-AG



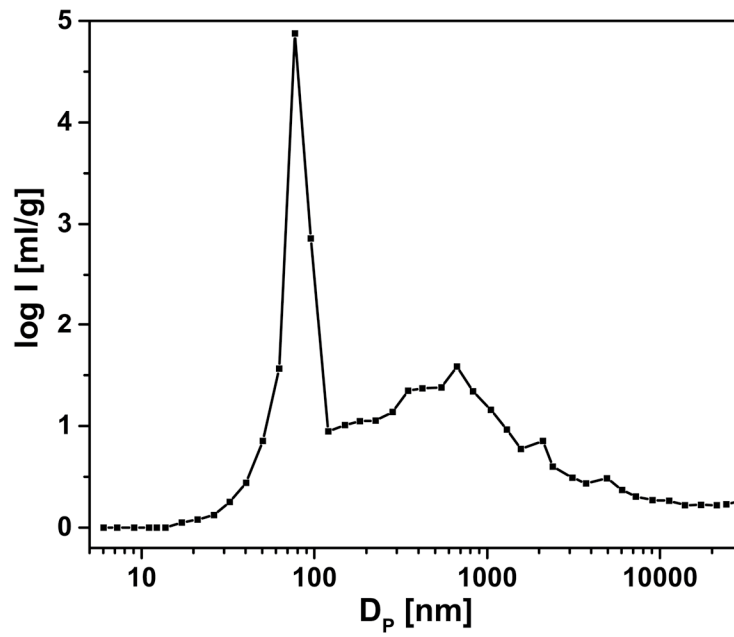
0.25 g 10%-APS-AG (aus 7.3.2.14) werden mit einer Lösung aus 0.39 g Fmoc-Ser-OPfp (aus 7.3.2.12) in 2 ml THF ($n = 0.79 \text{ mmol} \approx 2 \times n(\text{NH}_2)$) überschichtet und 0.5 ml einer 10 wt.% DIPEA in THF hinzugefügt. Es wird für 2d an Raumtemperatur reagiert. Die Lösung wird durch THF ausgetauscht und anschließend eine Lösung aus 20 % v/v Piperidin in THF infiltriert. Nach 2d wird die überstehende Lösung entfernt und für die ESR Messungen mehrmals durch Ethanol ersetzt bzw. zur Materialcharakterisierung mehrmals durch Aceton ersetzt und in überkritischem CO₂ getrocknet.

Analytik:

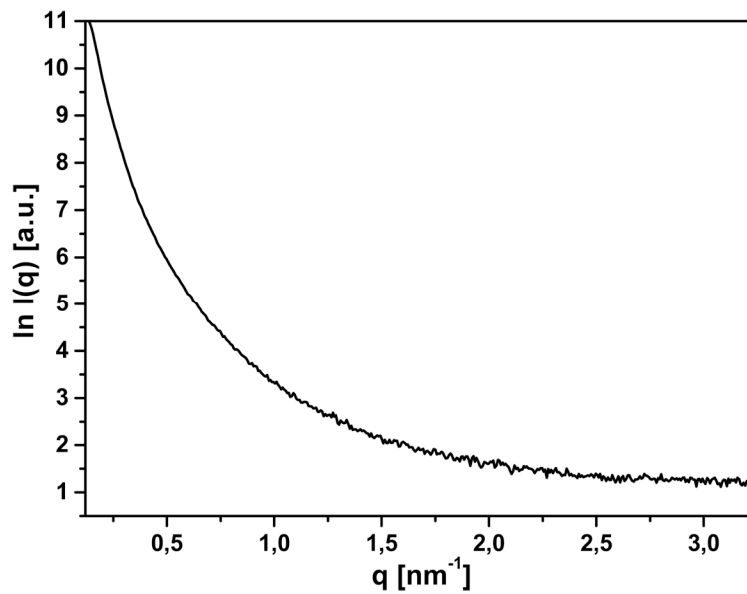
N₂-Physisorption: BET-Oberfläche = 472.0 m²/g, makroporös.



Hg-Intrusions- porosimetrie: bimodale Porengrößenverteilung mit $D_{p,1} \approx 77$ nm und $D_{p,2} = 660$ nm

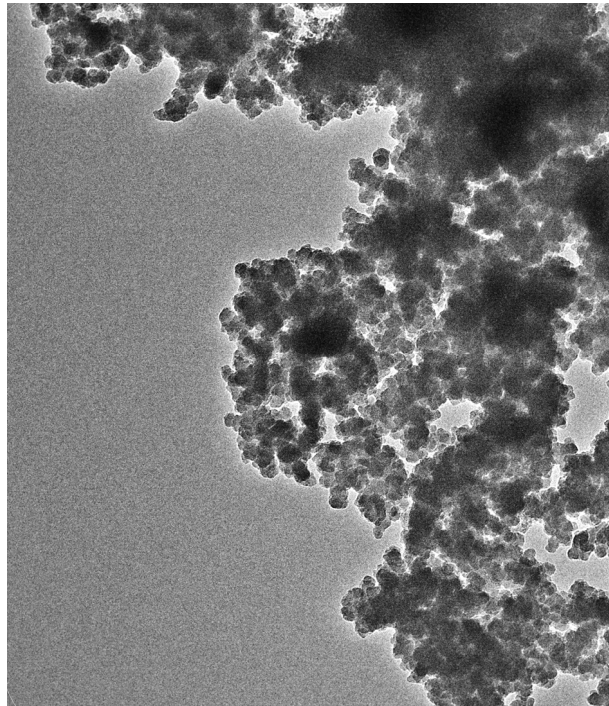


SAXS (CuK α): keine definierten Reflexe; kontinuierliche Porengrößenverteilung.

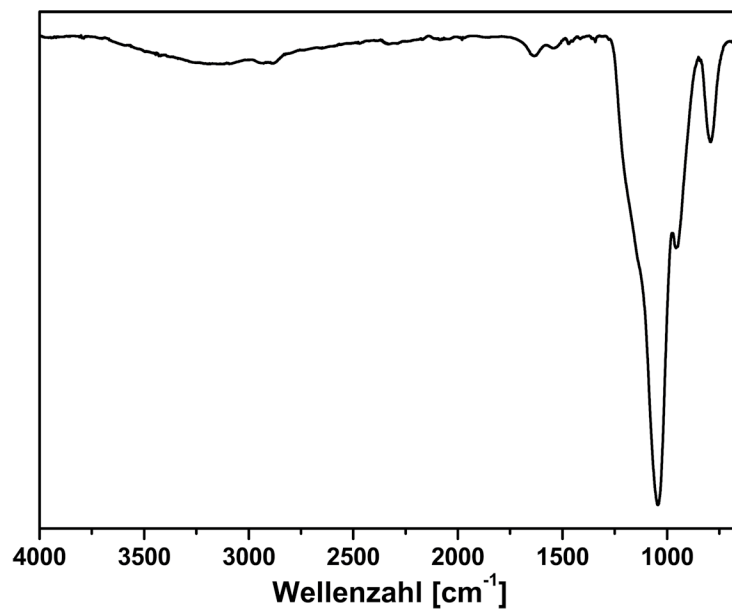


CHN Analyse: gefunden (theoretisch) C = 9,41 % (9,65 %), H = 2,44 % (1,89 %), N = 3,03 % (3,75 %).

TEM: poröse Struktur; aus kleinen Partikeln aufgebaut

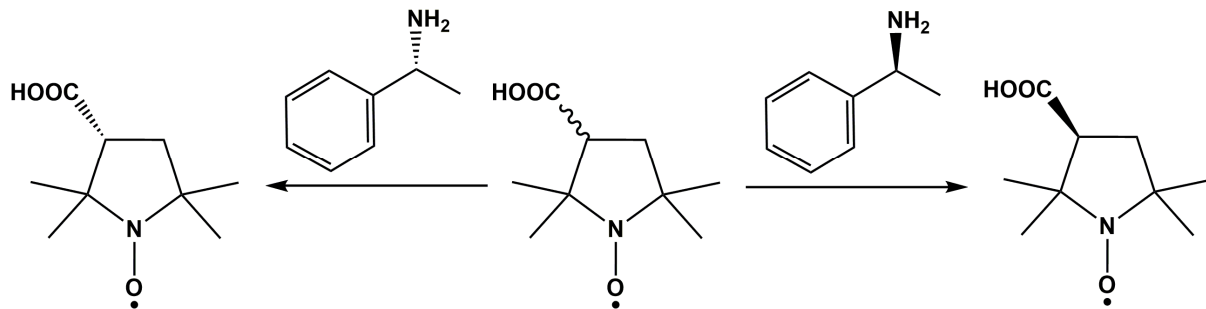


FT-IR (ATR): $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$ (OH), $2860 - 2970 \text{ cm}^{-1}$ (CH), $1637 \text{ \& } 1541 \text{ cm}^{-1}$ (Amid I & II), 1049 cm^{-1} (SiO).



7.3.2.16. Trennung von (+)3CP und (-)3CP

3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl (3-Carboxy-PROXYL oder 3CP) ist kommerziell erhältlich oder kann nach Literaturvorschrift hergestellt werden.¹⁹³ Die Racemattrennung wurde mit 1-Phenylethylamin durchgeführt:¹⁹⁴

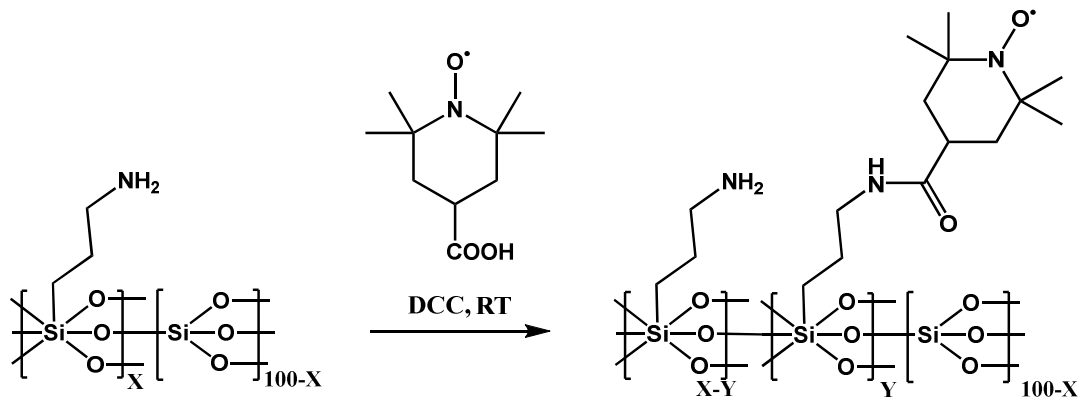


Prozedur für (3R)-3CP bzw. (+)3CP: 0.195 g 3CP (1.05 mmol) werden in 20 ml Aceton gelöst und 0.134 ml S(-)-1-Phenylethylamin (1.05 mmol) zugegeben worauf es zur Kristallisation kommt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. (Die Acetonphase kann für die Gewinnung von (-)3CP verwendet werden.) Das Filtrat wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure auf pH = 3 angesäuert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten, der mit jedem weiteren Trennungsschritt heller wird. Die Reinheit wird am spezifischen Drehwert von 79° in Ethanol¹⁹⁴ überprüft und die Prozedur gegebenenfalls wiederholt. Nach drei Trennungsschritten wurde ein Enantiomerenüberschuss von ee = 97 % erreicht.

Prozedur für (3S)-3CP bzw. (-)3CP: Das Vorgehen zur Gewinnung von (-)3CP ist identisch mit dem Vorgehen für (+)3CP, bis auf den Unterschied, dass R(+)-1-Phenylethylamin zur Trennung verwendet wird. Nach drei Trennungsschritten konnte hier ein Enantiomerenüberschuss von ee = 95 % erzielt werden.

7.3.3. Synthesen zu Kapitel 4.4

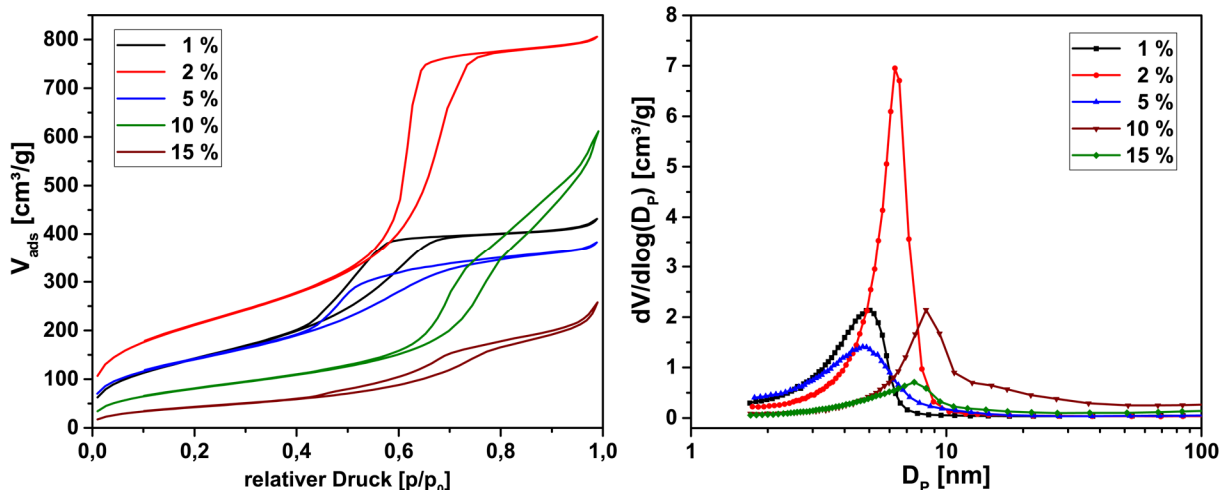
7.3.3.1. Synthese von X%-4CT-MPS



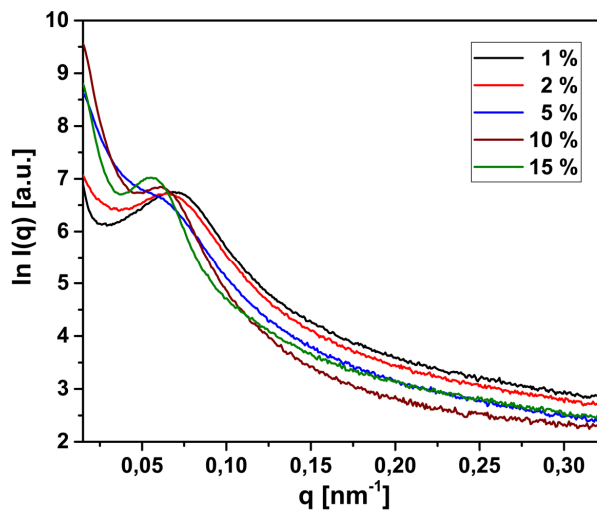
Entsprechend einem Funktionalisierungsgrad von 1 %/ 2 %/ 5 %/ 10 %/ 15 % des x%-APS-MPS Materials (7.3.2.13.) werden 100 mg/ 100 mg/ 100 mg/ 150 mg/ 200 mg 4-Carboxy-TEMPO mit 92 mg/ 92 mg/ 92 mg/ 138 mg/ 184 mg Pentafluorphenol in 10 ml Ethylacetat gelöst und auf 2°C gekühlt. Es wird 103.1 mg/ 103.1 mg/ 103.1 mg/ 154.3 mg/ 206.3 mg DCC zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und für 3h gerührt. Es werden 0.50 g des X%-APS-MPS zugegeben und für weitere 60h an Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wird entfernt und für einen Tag in 10 ml Ethylacetat extrahiert. Die überstehende Lösung wird wiederum entfernt und das Material im Vakuum getrocknet.

Analytik:

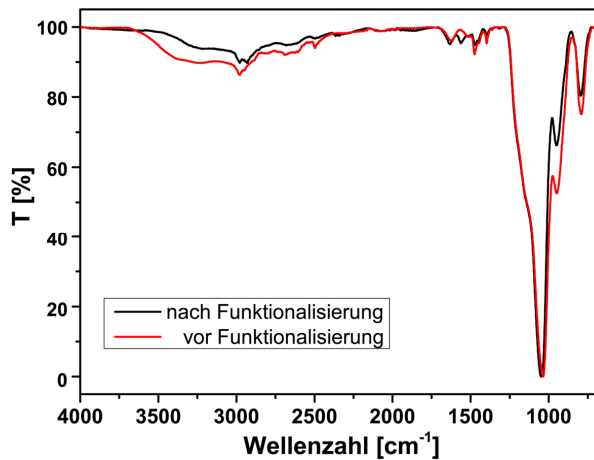
N₂-Physisorption: 1 %: BET-Oberfläche = 529.2 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.9 nm; 2 %: BET-Oberfläche = 772.6 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 6.2 nm; 5 %: BET-Oberfläche = 516.4 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 4.9 nm; 10 %: BET-Oberfläche = 302.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 8.3 nm; 15 %: BET-Oberfläche = 160.3 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 7.5 nm.



SAXS (CuK α): 1 %: $q_{[100]} = 0.697 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 9.0 \text{ nm}$; 2 %: $q_{[100]} = 0.654 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 9.6 \text{ nm}$; 5 %: $q_{[100]} = 0.611 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 10.3 \text{ nm}$; 10 %: $q_{[100]} = 0.604 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 10.4 \text{ nm}$; 15 %: $q_{[100]} = 0.554 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 11.3 \text{ nm}$; alles wurmförmige Porensysteme



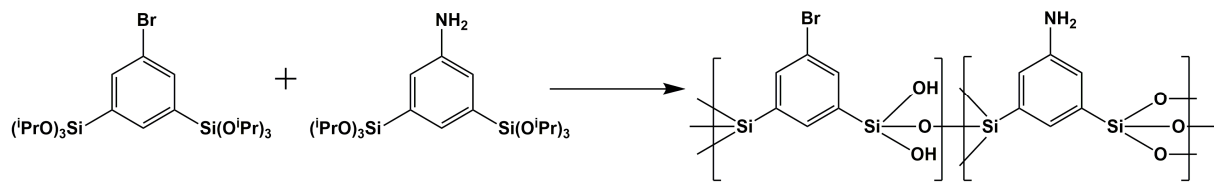
IR (ATR): $\nu = 3371 \text{ cm}^{-1}$ (NH verschwindet nach Funktionalisierung); 1564 cm^{-1} (Amid-Schwingung erscheint nach Funktionalisierung).



CHN Analyse: Stickstoffgehalt als Indiz für den Funktionalisierungsgrad (C,H durch Lösungsmittelreste stark verfälscht): Stickstoffgehalt gefunden (theoretisch): 1%-4CT-MPS: 0,48 % (0,44 %); 2%-4CT-MPS: 1,43 % (0,85 %); 5%-4CT-MPS: 1,78 % (1,88 %); 10%-4CT-MPS: 3,04 % (3,16 %); 15%-4CT-MPS: 4,36 % (4,08 %).

ESR: Spektren charakteristisch für kovalent an die Oberfläche gebundene Nitroxide (**Abbildung 75**). Magnetische Suszeptibilität folgt dem Funktionalisierungsgrad; Reaktion quantitativ (**Abbildung 76**).

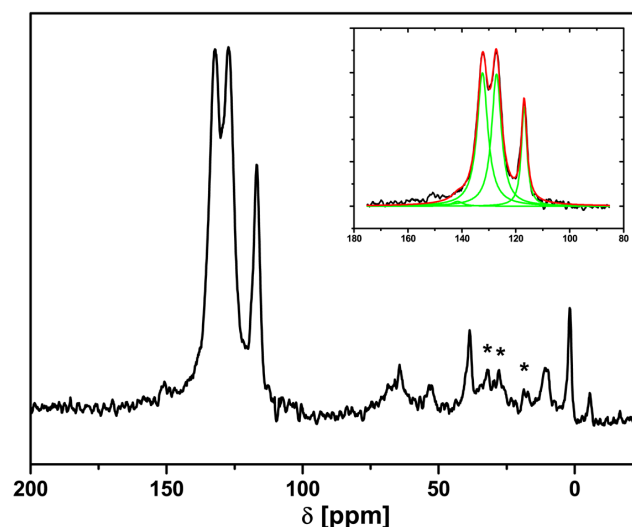
7.3.3.2. Synthese von x%-UKON2D



Entsprechend einem Funktionalisierungsgrad von 1 %/ 2 %/ 4 %/ 10 % werden 4.45 mg/ 8.93 mg/ 17.80 mg/ 44.35 mg 3,5-Bis-triisopropoxysilyl-anilin mit 0.496 g/ 0.494 g/ 0.484 g/ 0.452 g und 0.400 g Pluronic F127 in 1.21 g Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter schnellem Rühren wird 0.29 g 1M HCl langsam zugetropft. Es wird weitergerührt, bis sich eine homogene Lösung bildet und anschließend für weitere 5 Minuten. Die Lösung wird für mindestens 5 Tage bei offenem Reaktionsgefäß und Raumtemperatur stehen gelassen bis sich ein festes Gel ausgebildet. Es wird ein transparenter Feststoff erhalten, der nach dem Kleinmahlen für 2.5 d in einer Mischung aus 50g Ethanol und 50 g HCl (konz.) bei 50-60°C extrahiert wird. Das Material wird filtriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Der Extraktions- und Waschschrift wird wiederholt und das Material anschließend für 1d in 20 ml Triethylamin unter Rückfluss erhitzt. Das Material wird zuerst für 1h bei 80°C und anschließend im Vakuum getrocknet.

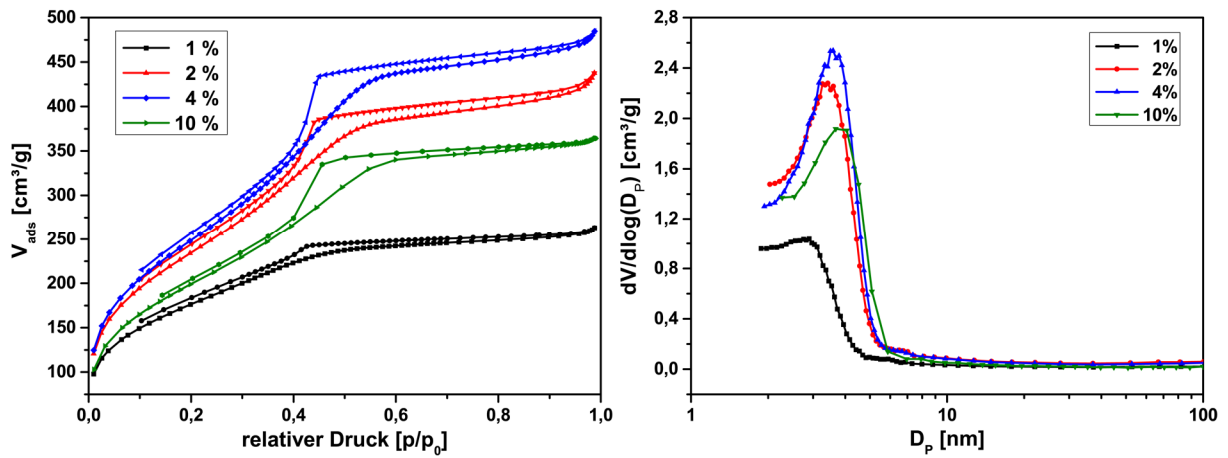
Analytik:

¹³C-NMR (100.6 MHz, hpdec [d₁ = 120], 10kHz): δ = 119 ppm (C-Br), 141 ppm (C-NH₂); Simulation der Aromatensignale für 10%-UKON2D liefert C-Br:C-NH₂ = 90 : 9,2.

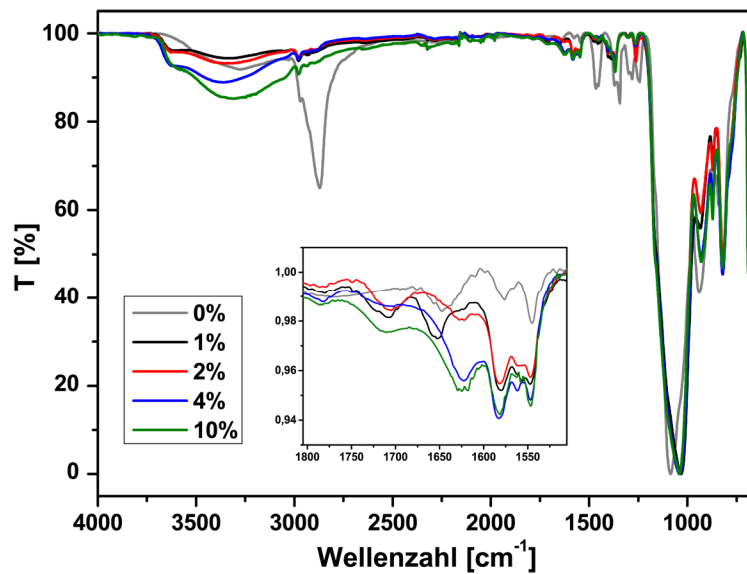


N₂-Physisorption: 1 %: BET-Oberfläche = 637.6 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 2.9 nm;
2 %: BET-Oberfläche = 860.7 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.2 nm; 4 %: BET-Oberfläche = 915.9 m²/g,

BJH-Porendurchmesser = 3.6 nm; 10 %: BET-Oberfläche = 733.1 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.8 nm.



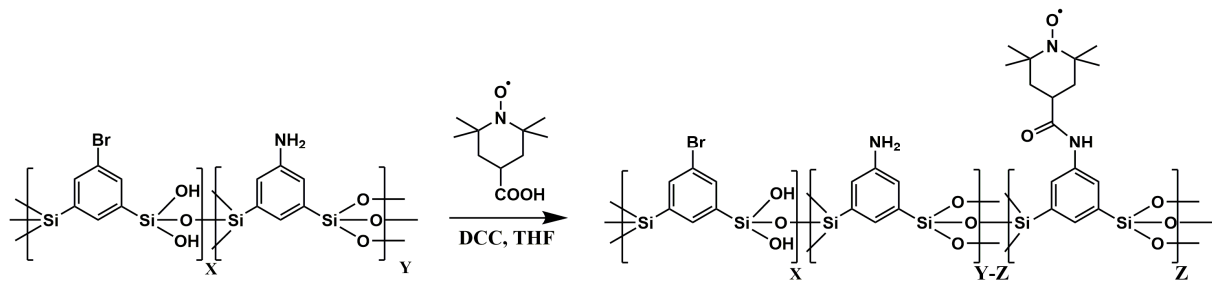
FT-IR (ATR): $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$, $1650\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ (N-H), 1710 cm^{-1} (C-N)



SAXS: siehe x%-4CT@UKON2D

CHN-Analyse: Stickstoffgehalt als Indiz für den Funktionalisierungsgrad (C,H durch Lösungsmittelreste stark verfälscht): Stickstoffgehalt gefunden (theoretisch): 4%-UKON2D: 0,61 % (0,29 %); 10%-UKON2D: 0,95 % (0,75 %).

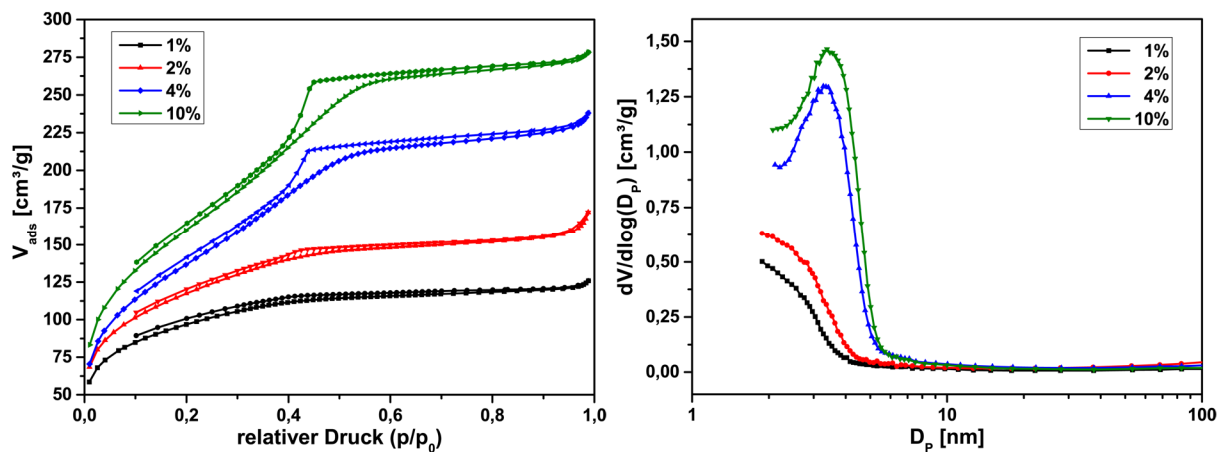
7.3.3.3. Synthese von x%-4CT@UKON2D



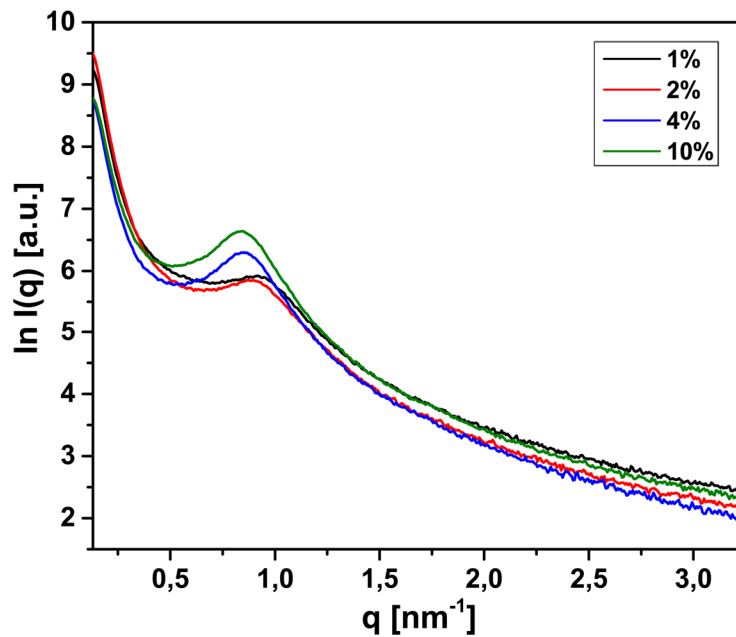
77 mg DCC werden mit 62 mg 4-Carboxy-TEMPO in 10 ml THF gelöst und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 0.13 g x%-UKON2D zugegeben und für 3 Tage an Raumtemperatur gerührt. Das Material wird abfiltriert für einen Tag mit THF extrahiert. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das Material in Vakuum getrocknet.

Analytik:

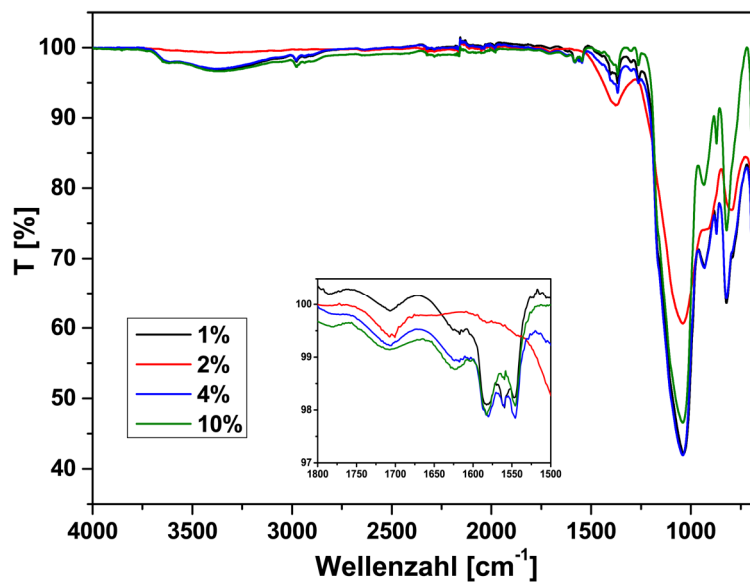
N₂-Physisorption: 1 %: BET-Oberfläche = 472.5 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.2 nm; 2 %: BET-Oberfläche = 420.2 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.3 nm; 4 %: BET-Oberfläche = 501.6 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.5 nm; 10 %: BET-Oberfläche = 586.8 m²/g, BJH-Porendurchmesser = 3.6 nm.



SAXS (CuK α): 1 %: $q_{[100]} = 0.924 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 6.8 \text{ nm}$; 2 %: $q_{[100]} = 0.885 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 7.1 \text{ nm}$; 4 %: $q_{[100]} = 0.844 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 7.4 \text{ nm}$; 10 %: $q_{[100]} = 0.835 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 7.5 \text{ nm}$; alles wurmförmige Porensysteme.



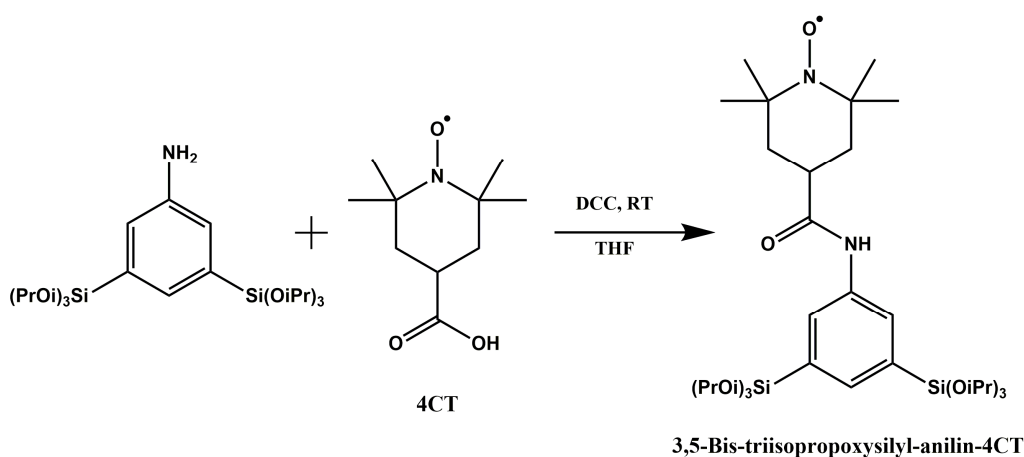
FT-IR (ATR): C=O-Valenzschwingung $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (Amid I), 1623 cm^{-1} (Amid II); Zunahme mit dem Funktionalisierungsgrad.



CHN-Analyse: Stickstoffgehalt als Indiz für den Funktionalisierungsgrad: gefunden (theoretisch) in [%]:
 1 %: 0.17 (0.07); 2 %: 0.30 (0.14); 4 %: 0.35 (0.29); 0.52 (0.71)

ESR (X-Band): Spektren charakteristisch für kovalent an die Oberfläche gebundene Nitroxide (Abbildung 79). Magnetische Suszeptibilität steigt mit dem Funktionalisierungsgrad (Abbildung 80).

7.3.3.4. Synthese von 3,5-Bis-(triisopropoxysilyl)-anilin-4CT



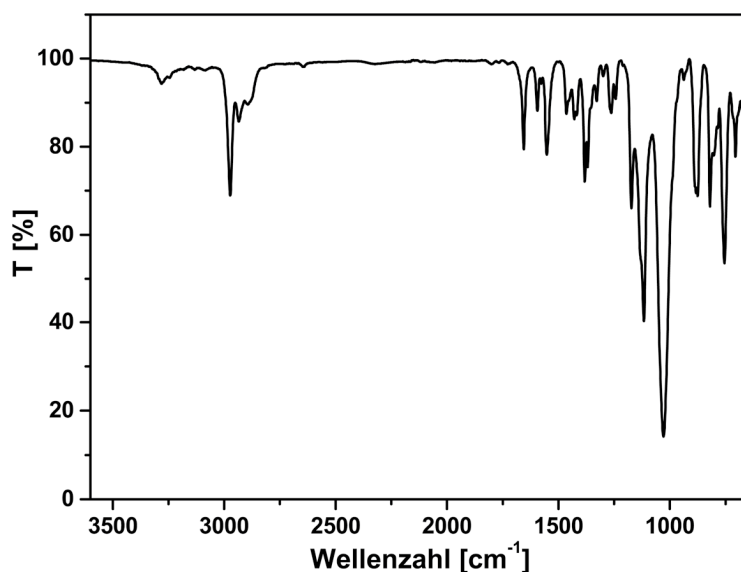
0.50 g 3,5-Bis-triisopropoxysilyl-anilin (1.0 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. Man gibt 0.199 g 4-Carboxy-TEMPO (4CT; 1.0 mmol) gefolgt von 0.248 g DCC (1.2 mmol) hinzu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird durch Zentrifugation und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Reinprodukt wird durch Säulenchromatographie in PE:EE 5:1 ($R_f = 0.54$) erhalten. Ausbeute: 0.25 g (0.25 mmol; 25 %).

Analytik:

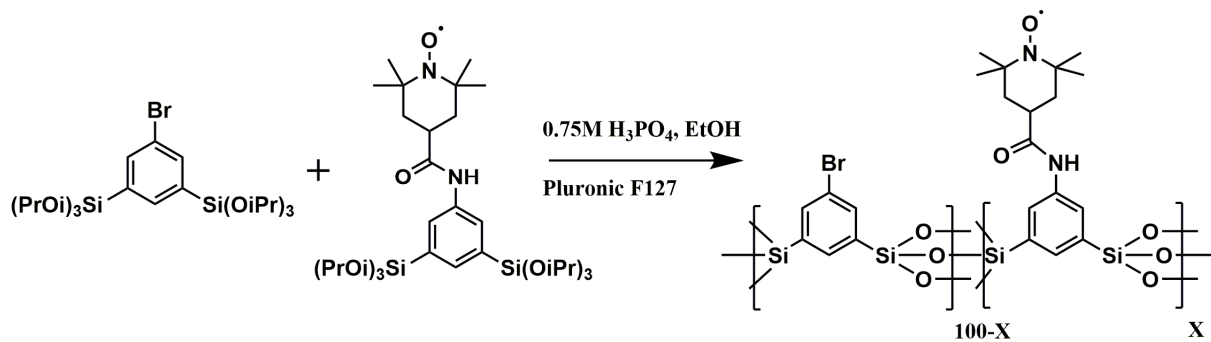
ESI-MS (positiv, Abbildung 81): m/z [Dalton] = 706.40 (MNa^+ ; theoretisch: 706.40) 684.41 (MH^+ ; theoretisch 684.42)

ESR (X-Band, 0.5 mM in Ethanol, Abbildung 81): typisches Nitroxidspektrum; τ , aufgrund Molekülgröße langsamer als für 4CT.

FT-IR (ATR): $\nu = 3281\text{ cm}^{-1}$, 3243 cm^{-1} (Amid I & II der N-H-Valenzschwingung); 1655 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} (Amid I & II der C=O-Valenzschwingung).



7.3.3.4. Synthese von x%-UKON3K



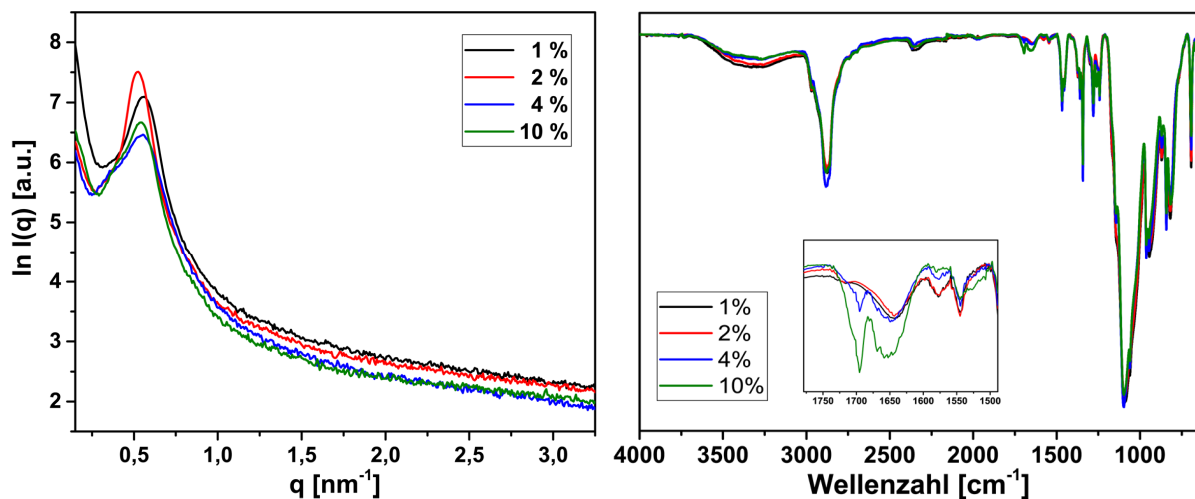
Entsprechend einem Funktionalisierungsgrad X von 1 %/ 2%/ 4 %/ 10 % werden 6.1 mg/ 12.1 mg/ 24.2 mg/ 60.5 mg 3,5-Bis-triisopropoxysilyl-anilin-4CT mit 0.496 g/ 0.490 g/ 0.480 g/ 0.450 g 3,5-Bis-triisopropoxysilyl-brombenzol und 0.400 g Pluronic F127 in 1.20 g Ethanol unter Rühren gelöst. Es werden 0.27 g einer 0.75 M Phosphorsäurelösung zugegeben und solange weitergerührt bis alle Blasen verschwunden sind. Die Mischung wird für 4d an Raumtemperatur ausgehärtet und das entstandene Material für 20h bei 80°C gealtert.

Analytik (nicht extrahiert):

SAXS (CuK α , Abb. unten links): 1 %: $q_{[100]} = 0,560 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 11,2 \text{ nm}$; 2 %: $q_{[100]} = 0,525 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 12,0 \text{ nm}$; 4 %: $q_{[100]} = 0,554 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 11,3 \text{ nm}$; 10 %: $q_{[100]} = 0,542 \text{ nm}^{-1}$, $D_{p-p} = 11,6 \text{ nm}$; alles wurmförmige Porensysteme.

ESR (X-Band, Abbildung 83): Spektren charakteristisch für kovalent an die Oberfläche gebundene Nitroxide. Magnetische Suszeptibilität steigt mit dem Funktionalisierungsgrad.

FT-IR (ATR, Abb. unten rechts): charakteristische C=O und C-N Schwingungen nehmen zu.



7.4. ESR-Spektren und Simulationen

Alle ESR-Spektren wurden in Matlab mit der frei verfügbaren Software EasySpin¹⁴³ in der zum Zeitpunkt der Simulation aktuellen Version simuliert. Zuerst wurde das Tieftemperatur-Pulverspektrum bei 103 K simuliert. Wenn möglich wurde von literaturbekannten Werten (A- und g-Tensor) ausgegangen und die Messfrequenz angepasst, bis die Mitte des simulierten Spektrums mit der Mitte des gemessenen Spektrums übereinstimmte. Anschließend wurde A_{zz} bestimmt und danach die Linienbreite (lw), g_x , A_{xx} und A_{yy} an die Linienform angepasst. Aufgrund der wechselseitigen Einflüsse auf die Linienform wurden die Parameter in mehreren Schritten der experimentellen Linienform sukzessive angenähert, ein festes Vorgehen kann nicht angegeben werden. g_y wurde nur, wenn wirklich nötig verändert und lag immer zwischen 2.0058 – 2.0061, g_z wurde in allen Simulationen konstant bei 2.0022 festgehalten.

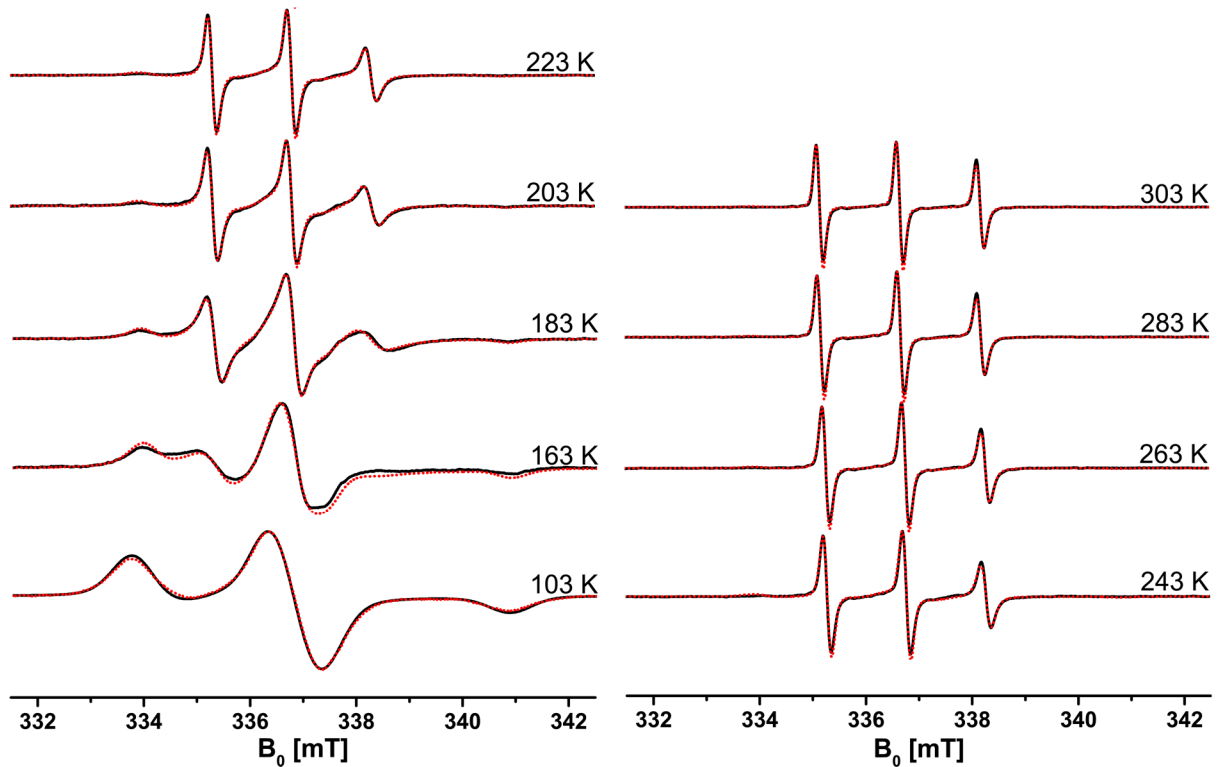
Die Zweikomponentenspektren bei höherer Temperatur (163 K – 313 K) wurden simuliert, indem der A- und g-Tensor zunächst für beide spektralen Komponenten (mobil und immobil) übernommen. Zuerst wurden die Messfrequenz und der A_{zz} -Wert der mobilen Komponente an die Mitte des Spektrums angepasst. Anschließend wurde der Anteil der immobilen Komponente Φ_{langsam} grob vorgegeben und die Linienform der mobilen Komponente durch Anpassung der Linienbreite und Rotationskorrelationszeit τ_r möglichst exakt bestimmt. Anschließend wurden die Linienbreite und Rotationskorrelationszeit der immobilen Komponente angepasst und das Verhältnis der zwei Komponenten genau bestimmt. Anschließend wurde der Vorgang von vorne begonnen, bis das gemessene Spektrum und die Simulation hinreichend genau übereinstimmten. Konnte so kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden, wurden der A-Tensor und g_{xx} an die veränderte Linienform angepasst bevor das Vorgehen wiederholt wurde.

Die spektrale Verbreiterung der cw-ESR-Spektren wurde durch Konvolution des simulierten Spektrums mit einer Gauss- und/oder Lorentzlinienform berechnet. Im Falle einer angegebenen Linienbreite wurde eine gaussförmige Verbreiterungsfunktion verwendet. Bei Angabe von zwei Werten beschreibt der erste Wert die volle Breite bei halber Höhe einer Gausskurve, der zweite den Wert der Lorentzfunktion. Zur Übersichtlichkeit wird im Folgenden nur der Anteil der langsamen, oberflächenadsorbierten Komponente $\Phi_{\text{langsam}} = \Phi_{\text{ads}}$ angegeben. Der Anteil der schnellen, frei beweglichen Komponente kann daraus mit der Gleichung $\Phi_{\text{schnell}} = \Phi_{\text{frei}} = 100\% - \Phi_{\text{langsam}}$ berechnet werden.

Zur Übersichtlichkeit wird im Folgenden die Schreibweise NITROXID(LÖSUNGSMITTEL)@MATERIAL zur Probenbeschreibung verwendet, statt der ausgeschriebenen Form „eine NITROXIDLÖSUNG in LÖSUNGSMITTEL innerhalb der Poren von MATERIAL“. Eine Lösung von 3CP in Ethanol, innerhalb der Poren von UKON2A würde dementsprechend 3CP(Ethanol)@UKON2A genannt werden.

7.4.1. ESR-Spektren und Simulationen zu Kapitel 4.1.2

7.4.1.1 3CP(Ethanol)@MPS-5.4



Simulationsparameter (verwendet für **Abbildung 28b**, **Abbildung 29**, **Abbildung 30**):

Temperatur [K]	langsame Komponente		schnelle Komponente			Φ_{langsam} [%]
	Linienbreite FWHM [MHz]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	A_{zz} [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	
103	[0.802 0.279]	-	-	-	-	-
163	[0.400 0.451]	-6.6	104.5	[0.25 0.10]	-8.67	70.0
183	[0.269 0.401]	-6.6	104.5	0.159	-8.87	56.5
203	0.505	-6.7	103.0	0.173	-9.24	44.6
223	0.495	-6.9	102.31	0.162	-9.46	36.3
243	0.495	-7.0	102.81	0.162	-9.58	26.0
263	0.479	-7.2	103.44	0.140	-9.71	21.0
283	0.479	-7.4	103.93	[0.135 0.021]	-9.80	18.1
303	0.479	-7.5	104.29	[0.133 0.016]	-9.90	12.8

$g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2.00876 \ 2.00612 \ 2.0022]$, $A_{\text{langsam}} = [11.47 \ 12.63 \ 98.20]$ und $A_{\text{schnell}} = [11.55 \ A_{zz}]$ wurde für alle Spektren konstant gehalten.

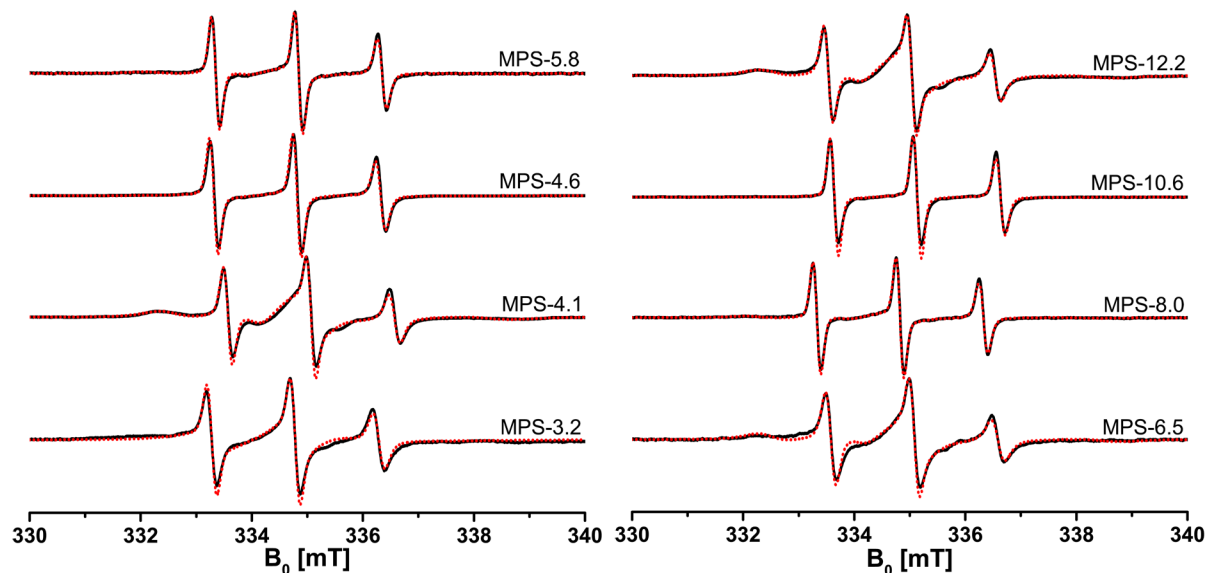
7.4.1.2 3CP(Ethanol)@MPS-XX

Für die Spektrensimulationen in den anderen mesoporösen Silikaten MPS-3.2, MPS-4.1, MPS-4.6, MPS-5.8, MPS-6.5, MPS-8.0, MPS-10.6, MPS-12.2 wurden die Parameter aus MPS-5.4 übernommen und nur die umgebungssensitiven Größen A_{zz} und τ_r angepasst. $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2.00876 \ 2.00612 \ 2.0022]$ und $A_{\text{langsam}} = A_{\text{schnell}} = [11.47 \ 12.63 \ A_{zz}(\text{variabel})]$ wurden in allen Materialien und für alle Temperaturen konstant gehalten.

Variable Simulationsparameter für 273 K (verwendet für **Abbildung 31**, **Abbildung 33d**):

Material	$A_{zz, \text{ langsam}} = A_{zz, \text{ schnell}}$ [MHz]	Linienbreite FWHM [MHz]	τ_r (langsam) [s]	τ_r (schnell) [s]	Φ_{langsam} [%]
MPS-3.2	102.79	0.176	2.97e-9	3.81e-10	27.62
MPS-4.1	102.38	0.157	7.80e-9	2.92e-10	14.77
MPS-4.6	102.41	0.160	2.97e-9	1.93e-10	59.14
MPS-5.8	102.16	0.154	1,00e-8	1.74e-10	61.12
MPS-6.5	102.25	0.173	1.11e-8	4.10e-10	23.62
MPS-8.0	102.98	0.151	1,00e-8	1.60e-10	38.47
MPS-10.6	102.01	0.158	2.97e-9	1.49e-10	65.94
MPS-12.2	102.26	0.163	8.18e-9	1.02e-10	15.83

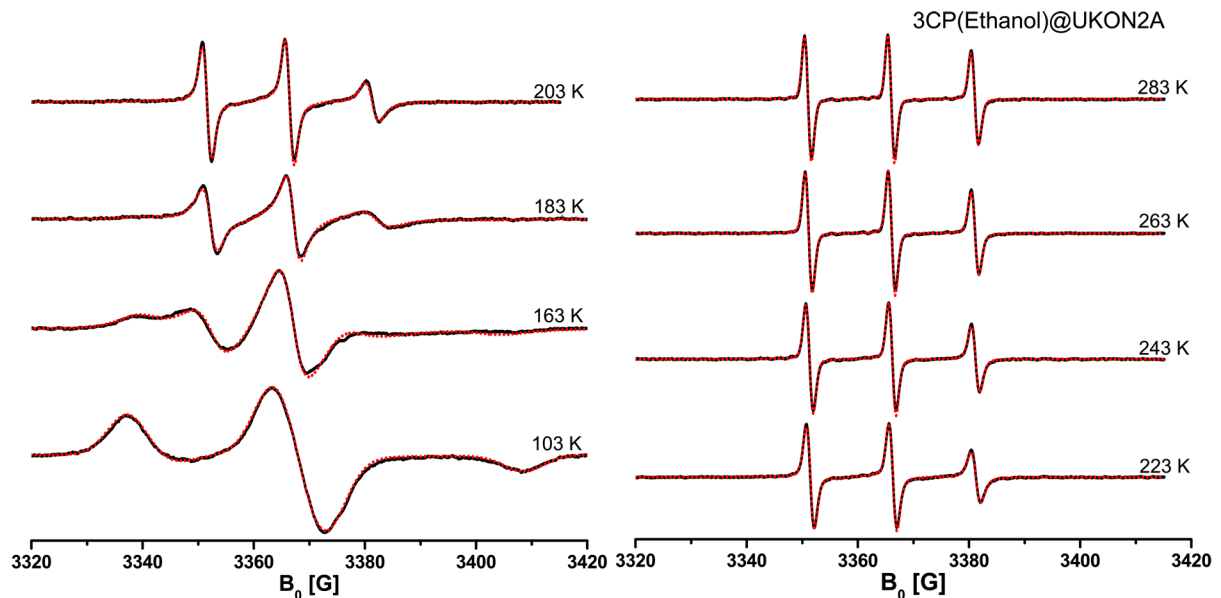
Exemplarische ESR-Spektren bei 273 K:



7.4.2 EPR Spektren und Simulationen zu Kapitel 4.1.3

7.4.2.1 3CP(Ethanol)@UKON2A

Die Spektren bzw. daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 32**, **Abbildung 33**, **Abbildung 34**, **Abbildung 36**, **Abbildung 37** und **Abbildung 38** verwendet.



Feste Werte: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2.00886 \ 2.0058 \ 2.0022]$, $A_{\text{langsam}} = A_{\text{schnell}} = [12.26 \ 12.26 \ A_{zz}(\text{variabel})]$

Variable Simulationsparameter:

Temperatur [K]	$A_{zz, \text{langsam}} = A_{zz, \text{schnell}}$ [MHz]	Linienbreite FWHM [Mhz]	τ_r (langsam) [s]	τ_r (schnell) [s]	Φ_{langsam} [%]
163	106.55	0.6	1.37e-8	2.66e-9	51.8
183	103.43	0.139	7.49e-9	1.22e-9	38.4
203	100.93	0.139	4.36e-9	5.13e-10	38.2
223	100.97	0.143	3.99E-9	2.58e-10	27.2
243	101.23	0.140	3.17e-9	1.61E-10	21.8
263	101.54	0.138	2.73e-9	1.14e-10	13.8
283	101.87	0.137	1.04e-9	8.87e-11	7.8

7.4.2.2 3CP(Isopropanol)@UKON2A

Simulationsparameter bei 273 K Verwendet für **Abbildung 33**): $g = [2.00867 \ 2.0058 \ 2.0018]$,

$A = [11.48 \ 12.62 \ 101.53]$, $lw = 0.156$, $\tau_{r, \text{langsam}} = 3.2 \text{ ns}$, $\tau_{r, \text{schnell}} = 160 \text{ ps}$, $\Phi_{\text{langsam}} = 41.7 \%$

7.4.2.3 3CP(Ethanol)@UKON2D

Für die Spektren siehe **Abbildung 35**. Die simulierten Spektren bzw. daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 33d**, **Abbildung 36**, **Abbildung 37** und **Abbildung 38** verwendet.

Feste Werte: $g = [2.00867 \ 2.0058 \ 2.0018]$, $A_{\text{langsam}} = A_{\text{schnell}} = [11.47 \ 12.64 \ A_{zz}(\text{variabel}; \text{siehe Tabelle})]$

Variable Simulationsparameter:

Temperatur [K]	$A_{zz, \text{langsam}} = A_{zz, \text{schnell}}$ [MHz]	Linienbreite (langsam) FWHM [Mhz]	Linienbreite (schnell) FWHM [Mhz]	τ_r (langsam) [s]	τ_r (schnell) [s]	Φ_{langsam} [%]
183	103.86	0.6	0.17	8.80e-9	1.30e-9	97.0
203	102.96	0.5	0.17	8.21e-9	1.13e-9	89.2
223	102.96	0.4	0.17	7.26e-9	9.14e-10	79.0
243	102.17	0.35	0.17	6.62e-9	7.98e-10	68.9
263	101.78	0.18	0.17	6.55e-9	5.74e-10	56.5
273	101.83	0.16	0.16	4.00e-9	4.28e-10	52.6

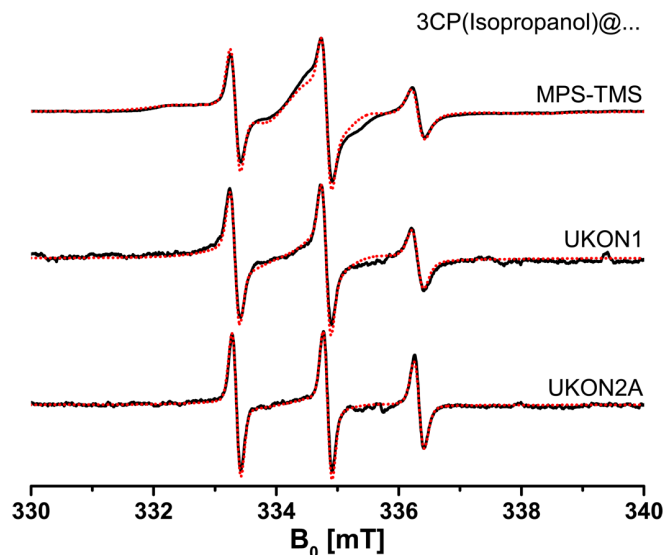
7.4.2.4 3CP(Ethanol)@MPS-TMS

Spektrum siehe **Abbildung 33a**. Simulationsparameter bei 273 K: $g = [2.00867 \ 2.0058 \ 2.0018]$, $A_{\text{langsam}} = [11.47 \ 12.76 \ 94.54]$, $A_{\text{langsam}} = [11.47 \ 12.76 \ 101.98]$, $lw(\text{langsam}) = 0.25$, $lw(\text{schnell}) = 0.16$, $\tau_{r,\text{langsam}} = 6.9 \text{ ns}$, $\tau_{r,\text{schnell}} = 240 \text{ ps}$, $\Phi_{\text{langsam}} = 96.3 \%$; (verwendet für **Abbildung 33b-d**).

7.4.2.5 3CP(Ethanol)@UKON1

Spektrum siehe **Abbildung 33a**. Simulationsparameter bei 273 K: $g = [2.00867 \ 2.0058 \ 2.0018]$, $A_{\text{langsam}} = [11.47 \ 12.64 \ 99.42]$, $A_{\text{langsam}} = [11.47 \ 12.76 \ 102.69]$, $lw(\text{langsam}) = lw(\text{schnell}) = 0.14$, $\tau_{r,\text{langsam}} = 3.5 \text{ ns}$, $\tau_{r,\text{schnell}} = 260 \text{ ps}$, $\Phi_{\text{langsam}} = 68.1 \%$; (verwendet für **Abbildung 33b-d**).

7.4.2.6 3CP(Isopropanol)@MPS-TMS/UKON1/UKON2A bei 273 K



Die simulierten Spektren bzw. daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 33** verwendet.

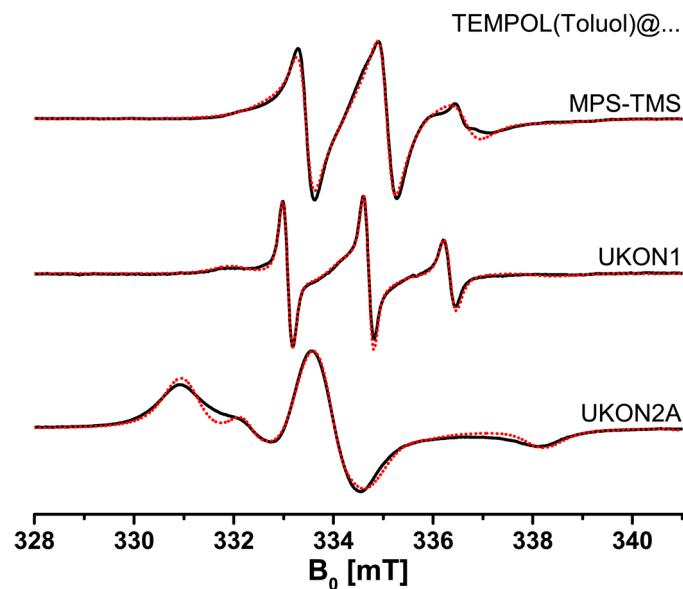
Feste Werte: $g = [2.00867 \ 2.0058 \ 2.0018]$, $A_{\text{langsam}} = A_{\text{schnell}} = [11.47 \ 12.64 \ A_{zz}(\text{variabel; siehe Tabelle})]$

Variable Simulationsparameter:

Material	A _{zz} schnell [MHz]	Linienbreite FWHM [MHz]	τ_r (langsam) [s]	τ_r (schnell) [s]	Φ_{langsam} [%]
MPS-TMS	101.64	0.152	4.8e-9	3.86e-10	86.2
UKON1	101.71	0.148	2.77e-9	3.08e-10	64.2
UKON2A	101.53	0.156	3.2e-9	1.60e-10	41.7

7.4.2.7 TEMPOL(Toluol)@MPS-TMS/UKON1/UKON2A bei 263 K

Die simulierten Spektren bzw. daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 34** verwendet.



Simulationsparameter: TEMPOL(Toluol)@MPS-TMS

Langsame Komponente: $g = [2.0092 \ 2.00667 \ 2.0022]$, $A = [18.92 \ 18.92 \ 100.2]$ MHz, $LW_{\text{FWHM}} = 0.602$ MHz, $\log_{10}(\tau_r) = -8.318$ [s], $\Phi_{\text{langsam}} = 53.9\%$; schnelle Komponente: $g = [2.00883 \ 2.00667 \ 2.0022]$, $A = [18.75 \ 17.85 \ 100.8]$ MHz, $LW_{\text{FWHM}} = [0.139 \ 0.180]$ MHz, $\log_{10}(\tau_r) = -8.864$ [s];

Simulationsparameter: TEMPOL(Toluol)@UKON1

Langsame Komponente: $g = [2.0092 \ 2.00667 \ 2.0022]$, $A = [18.92 \ 18.92 \ 101.2]$ MHz, $LW_{\text{FWHM}} = 0.592$ MHz, $\log_{10}(\tau_r) = -7.956$ [s], $\Phi_{\text{langsam}} = 70.6\%$; schnelle Komponente: $g = [2.00883 \ 2.00667 \ 2.0022]$, $A = [18.75 \ 17.85 \ 100.71]$ MHz, $LW_{\text{FWHM}} = [0.158 \ 0.094]$ MHz, $\log_{10}(\tau_r) = -9.44$ [s];

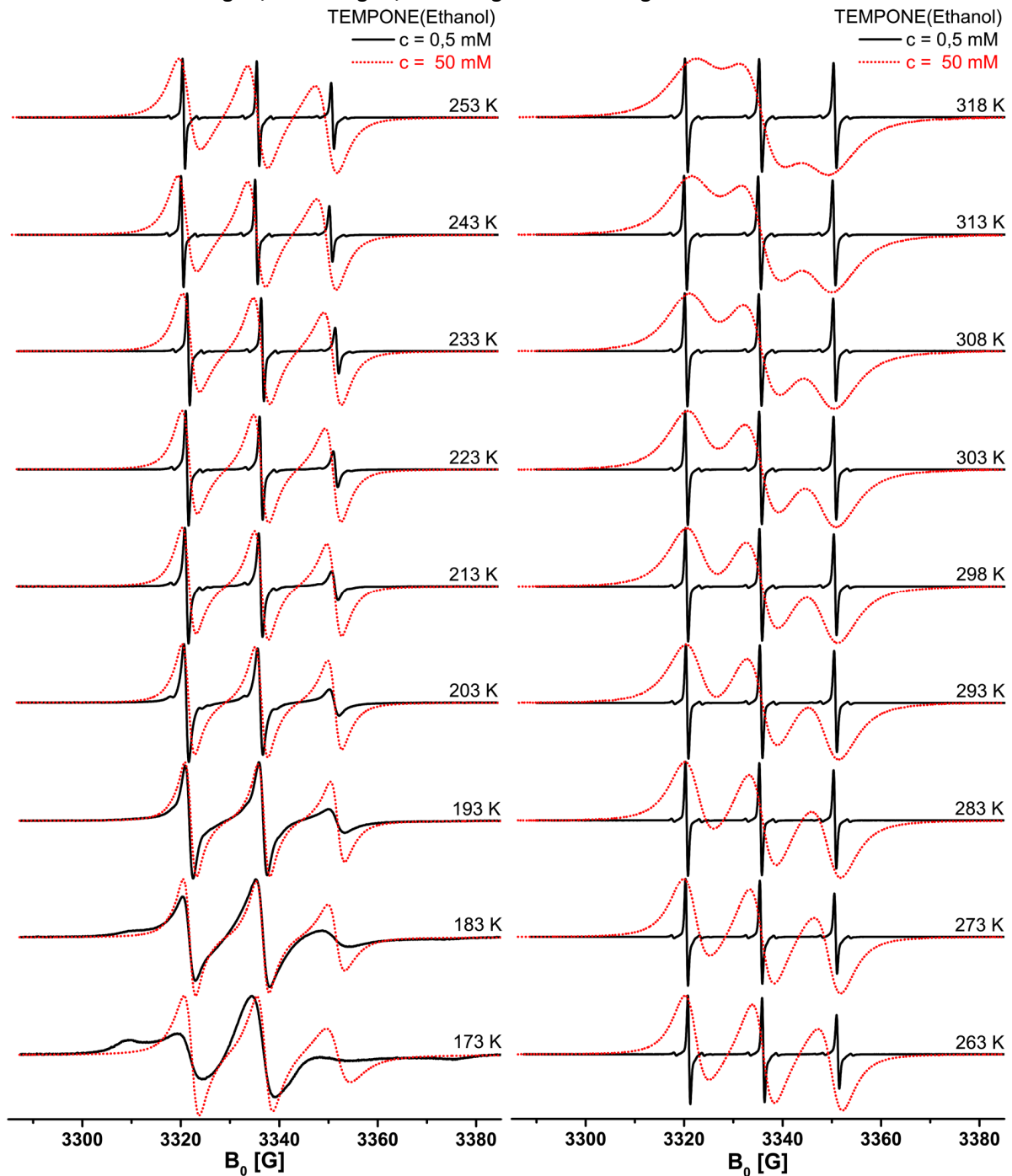
Simulationsparameter: TEMPOL(Toluol)@UKON2A

Langsame Komponente: $g = [2.0092 \ 2.00675 \ 2.0022]$, $A = [20.5 \ 20.5 \ 100.2]$ MHz, $LW_{\text{FWHM}} = [0.5 \ 0.6]$ MHz, $\log_{10}(\tau_r) = -7.0$ [s], $\Phi_{\text{langsam}} = 97.5\%$; schnelle Komponente: $g = [2.00883 \ 2.00667 \ 2.0022]$, $A = [18.75 \ 17.85 \ 100.8]$ MHz, $LW_{\text{FWHM}} = 0.35$ MHz, $\log_{10}(\tau_r) = -8.8$ [s];

7.4.3 ESR- & NMR-Spektren und Simulationen zu Kapitel 4.2.

7.4.3.1 TEMPONE(Ethanol)@nicht eingeschränkt

verwendet für **Abbildung 40**, **Abbildung 41**, **Abbildung 42** & **Abbildung 45**.

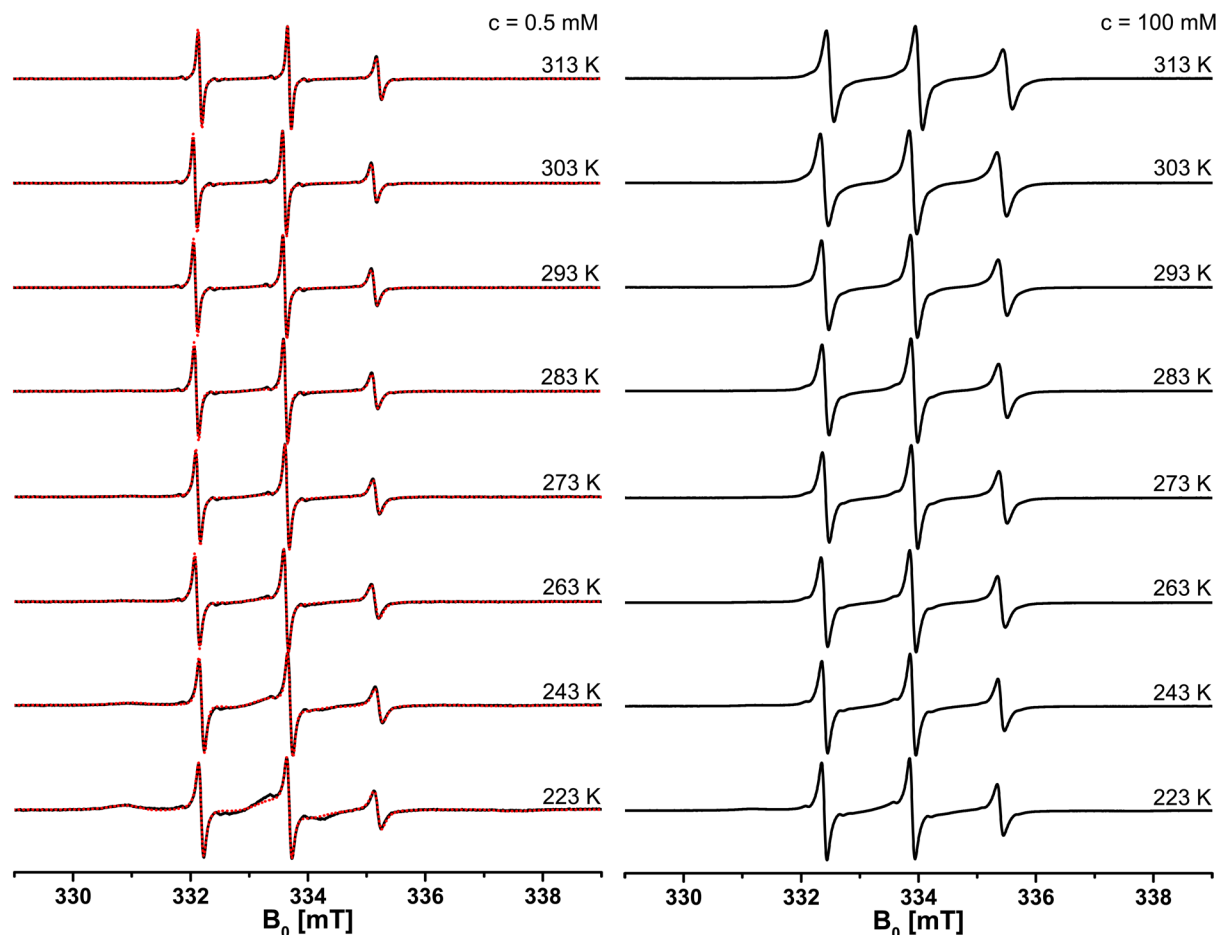


Maxima-Minima-Linienbreiten (peak-to-peak) des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante:

Lw(peak-peak) [mT]	173 K	183 K	193 K	203 K	213 K	223 K	233 K	243 K	253 K	263 K
0,5 mM	0,51416	0,25537	0,15536	0,10294	0,0742	0,06021	0,05413	0,05093	0,05083	0,05025
10 mM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50 mM	0,31815	0,25978	0,24397	0,2588	0,27862	0,30447	0,32982	0,36259	0,40607	0,45071
Lw(peak-peak) [mT]	273 K	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K
0,5 mM	0,05149	0,05237	0,05241	0,05305	0,05365	0,05477	0,05514	0,05539	0,05787	0,05769
10 mM	0,12981	0,14009	0,15392	0,16429	0,17236	0,18575	0,19671	0,21101	0,22802	0,24207
50 mM	0,48766	0,517	0,55405	0,5788	0,61642	0,64171	0,68786	0,71123	0,76801	0,93831

7.4.3.2 TEMPONE(Ethanol)@MPS-5.4

Die (simulierten) Spektren und daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 50**, **Abbildung 51**, **Abbildung 52** und **Abbildung 53** verwendet.



Simulationsparameter für $c = 0.5 \text{ mM}$: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2,008901 \ 2,00618 \ 2,0022]$

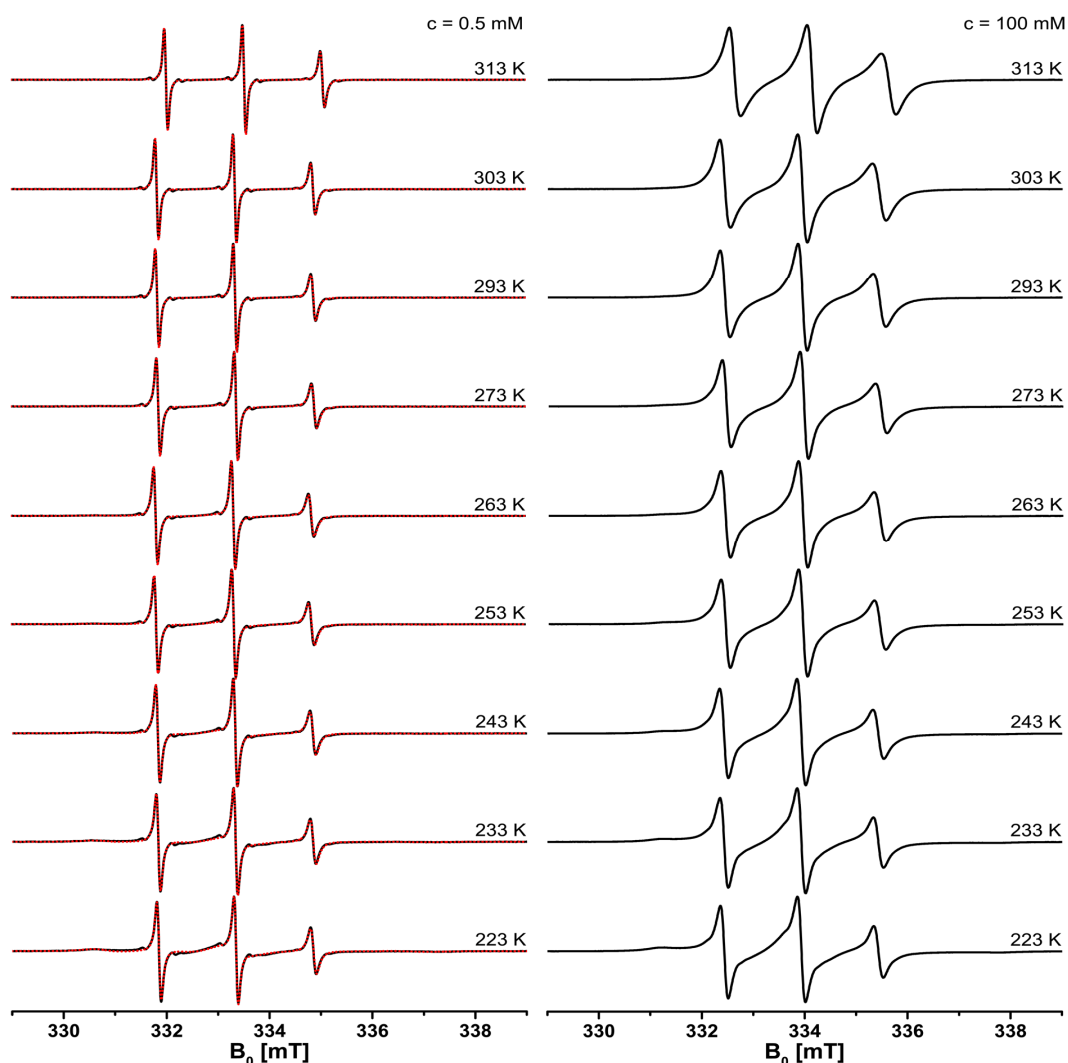
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
223	[13,255 99,5]	[0,43 0,0]	-7,7	83	[13,255 100,40]	[0,0287 0,0750]	-9,626
243	[13,255 100,79]	0,3071	-8,046	84,6	[13,255 100,79]	0,0824	-9,56
263	[13,255 101,34]	0,3071	-8,046	78	[13,255 101,34]	[0,0407 0,0397]	-9,56
273	[13,255 101,63]	0,1	-8,1	67	[13,255 101,63]	[0,0437 0,0314]	-9,607
283	[13,255 101,73]	0,1	-8,25	60	[13,255 101,73]	0,0660	-9,65
293	[13,255 101,90]	0,1	-8,12	52	[13,255 101,90]	0,047 0,030	-9,70
303	[13,255 102,03]	0,1	-8,15	50	[13,255 102,03]	0,0628	-9,75
313	[13,255 102,10]	0,1	-8,15	45	[13,255 102,10]	0,052 0,026	-9,72

Maxima-Minima-Linienbreiten (peak-to-peak) des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante:

Lw(peak-peak) [mT]	263 K	273 K	283 K	293 K	303 K	313 K
0,5 mM	0,08476	0,07911	0,07627	0,07384	0,07093	0,06782
50 mM	0,11332	0,1113	0,11076	0,11077	0,11139	0,11446
75 mM	0,11767	0,1144	0,1147	0,11562	0,11797	0,12164
100 mM	0,11332	0,1113	0,11076	0,11077	0,11139	0,11446

7.4.3.3 TEMPONE(Ethanol)@MPS-8.0

Die (simulierten) Spektren und daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 51, 52 & 53** verwendet.



Simulationsparameter für $c = 0.5 \text{ mM}$: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2,00823 \ 2,00631 \ 2,0022]$

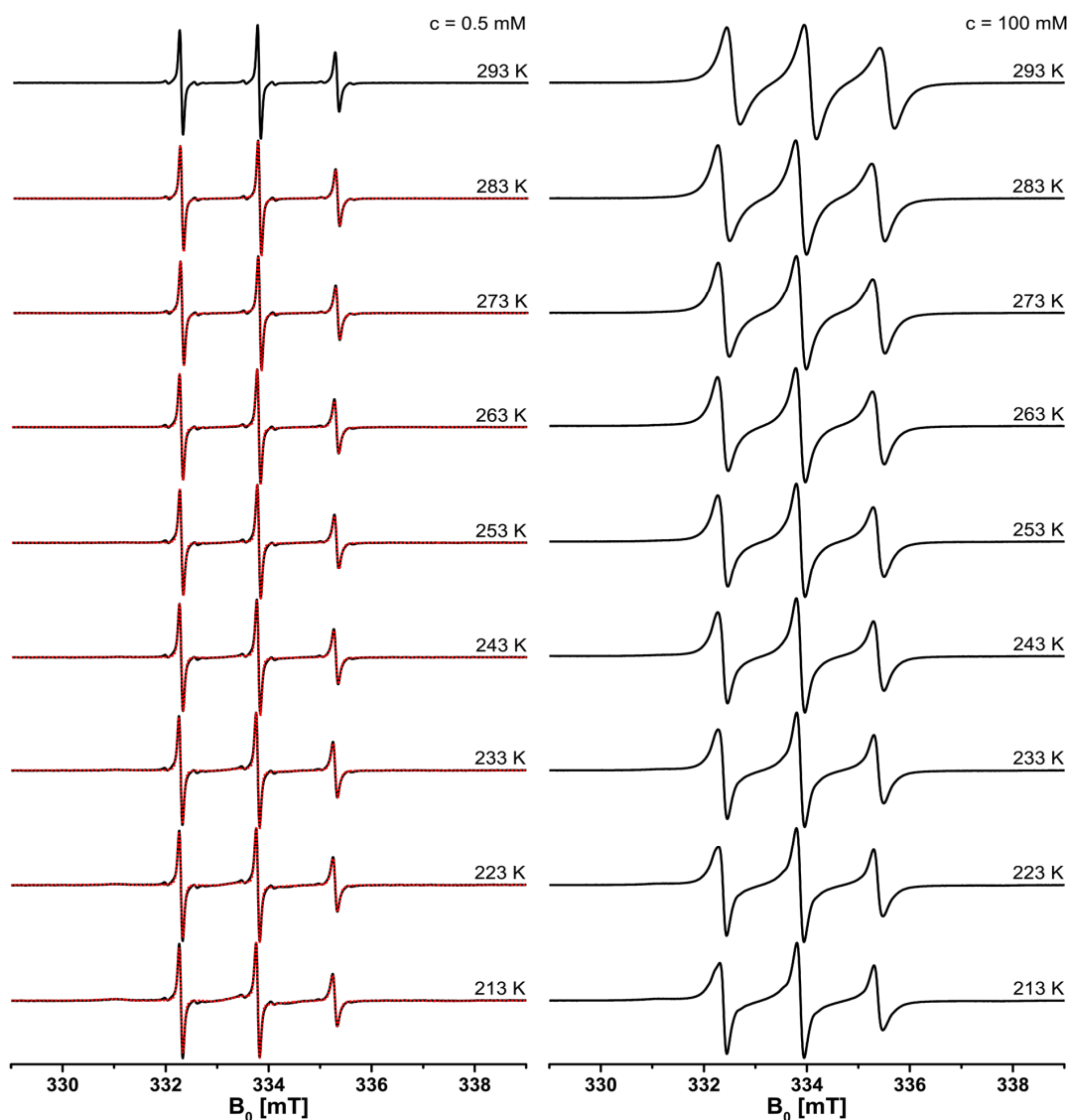
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
223	[11,95 12,24 98,56]	[0,35 0,0]	-7,7	72	[11,95 12,24 102,45]	[0,0507 0,0542]	-9,72
233	[11,95 12,24 98,56]	[0,35 0,0]	-7,79	62	[11,95 12,24 102,71]	[0,0351 0,0643]	-9,72
243	[11,95 12,24 98,56]	[0,32 0,0]	-7,9	58	[11,95 12,24 102,96]	[0,0386 0,0578]	-9,70
253	[11,95 12,24 98,56]	[0,29 0,0]	-7,88	46	[11,95 12,24 103,24]	[0,0386 0,0526]	-9,69
263	[11,95 12,24 98,56]	[0,26 0,0]	-7,94	42	[11,95 12,24 103,45]	[0,0429 0,0453]	-9,70
273	[11,95 12,24 98,56]	[0,26 0,0]	-8,04	39	[11,95 12,24 103,57]	[0,0391 0,0478]	-9,75
293	[11,95 12,24 98,56]	[0,20 0,0]	-8,04	32	[11,95 12,24 103,80]	[0,0463 0,0391]	-9,82
303	[11,95 12,24 99,56]	[0,20 0,0]	-8,08	29	[11,95 12,24 103,70]	[0,0491 0,0379]	-9,88
313	[11,95 12,24 99,56]	[0,20 0,0]	-8,14	25	[11,95 12,24 103,98]	[0,0494 0,0395]	-9,95

Peak-to-Peak Linienbreite (Lw) des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante:

Lw [mT]	223 K	233 K	243 K	253 K	263 K	273 K	283 K	293 K	303 K	313 K
0,5 mM	0,0807	0,07871	0,0799	0,07884	0,07747	0,07658	0,07551	0,0737	0,07121	0,06909
50 mM	0,09455	0,09438	0,09442	0,09519	0,09515	0,09385	0,09443	0,09424	0,09515	0,09886
75 mM	0,11948	0,12526	0,13034	0,13606	0,13968	0,13915	0,14271	0,14826	0,15602	0,1652
100 mM	0,13076	0,13977	0,15117	0,15793	0,16557	0,16875	0,1789	0,19058	0,20613	0,21868

7.4.3.4 TEMPONE(Ethanol)@MPS-12.2

Die (simulierten) Spektren und daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 51** verwendet.



Simulationsparameter für $c = 0.5 \text{ mM}$: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2,00823 \ 2,00631 \ 2,0022]$

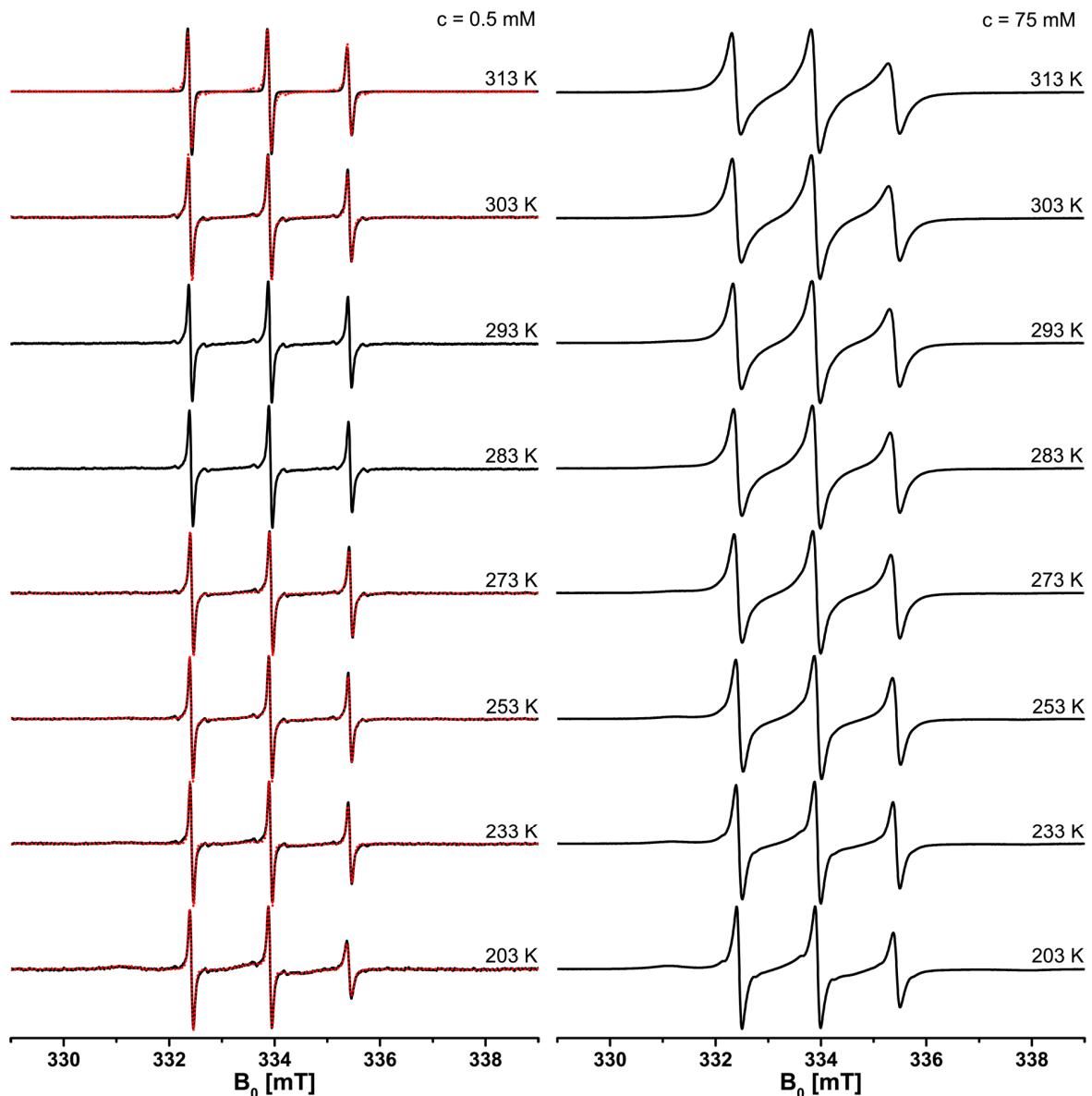
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[10,255 102,56]	0,1	-7,99	82,7	[10,255 105,56]	0,07241	213
223	[10,255 102,56]	0,1	-8,02	74	[10,255 105,79]	0,07249	223
233	[10,255 103,03]	0,1	-8,1	69	[10,255 106,03]	0,07272	233
243	[10,255 103,03]	0,1	-8,12	61	[10,255 106,03]	0,0714	243
253	[10,255 103,03]	0,1	-8,15	51	[10,255 106,49]	0,0712	253
263	[10,255 106,67]	0,1	-9	41,9	[10,255 106,67]	0,0675	263
273	[10,255 106,85]	0,1	-8,97	37,7	[10,255 106,85]	0,0672	273
283	[10,255 107,01]	0,1	-9	33,6	[10,255 107,01]	0,0669	283

Peak-to-Peak Linienbreite (Lw) des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante:

Lw [mT]	223 K	233 K	243 K	253 K	263 K	273 K	283 K	293 K	303 K	313 K
0,5 mM		0,06726	0,0661	0,06674	0,06745	0,06587	0,06338	0,06285	0,06278	0,0612
50 mM		0,07376	0,07541	0,07839	0,08024	0,08162	0,08323	0,08488	0,0879	0,09085
100 mM		0,15749	0,17746	0,18928	0,19445	0,20764	0,21623	0,23077	0,25657	0,28874

7.4.3.5 TEMPONE(Ethanol)@UKON1

Die (simulierten) Spektren und daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 53** und **Tabelle 3** verwendet.



Simulationsparameter für $c = 0.5 \text{ mM}$: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2,00938 \ 2,00597 \ 2,0022]$

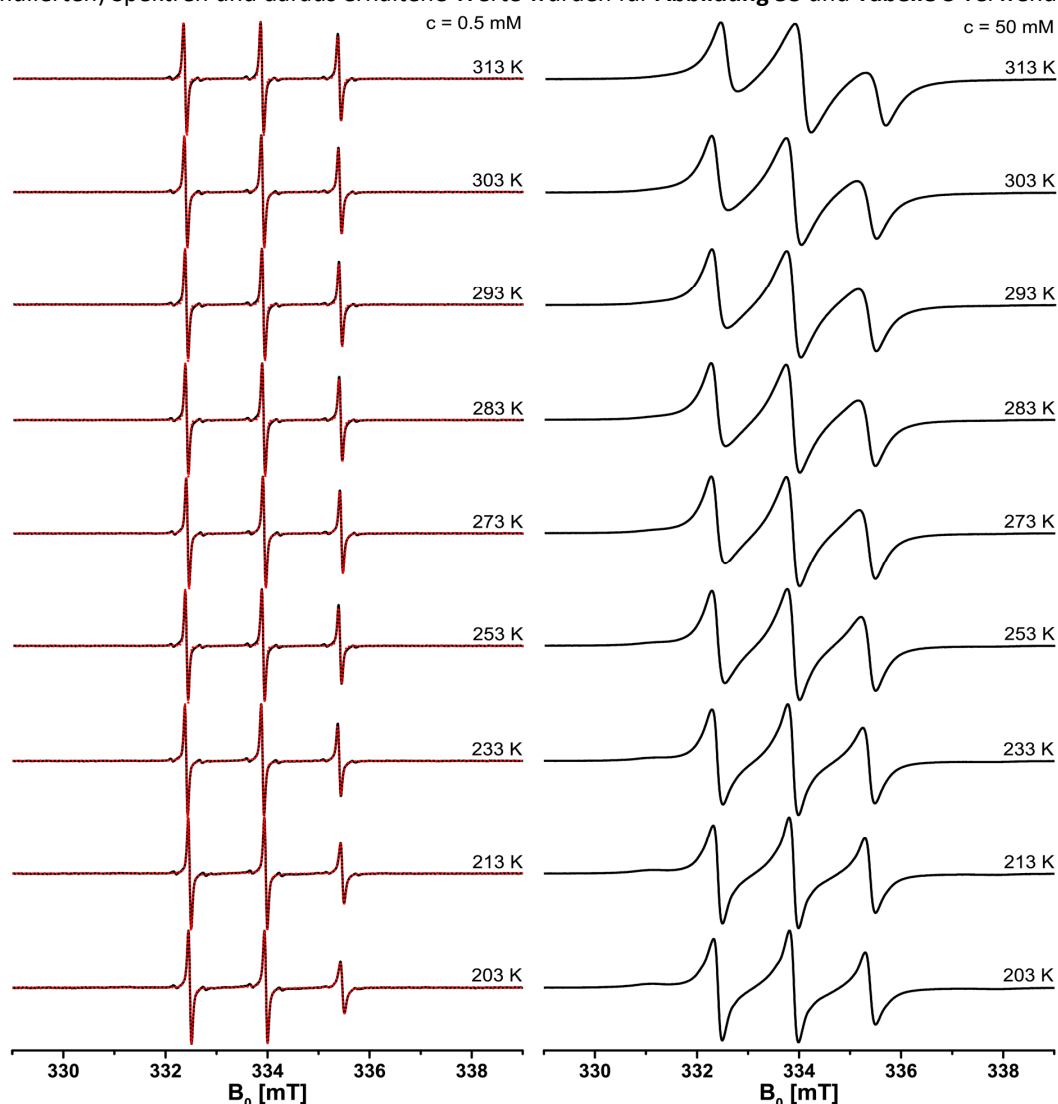
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
203	[14,260 97,483]	0,5	-7,5	88,4	[14,260 97,483]	0,0701	203
233	[14,260 97,993]	0,6	-7,6	79	[14,260 97,993]	0,07434	233
253	[14,260 103,294]	0,1	-8	70,1	[14,260 98,294]	[0,0425 0,0534]	253
273	[14,260 103,544]	0,1	-8,1	35	[14,260 98,544]	[0,0388 0,0633]	273
303	-	-	-	-	[14,260 98,912]	0,08071	303
313	-	-	-	-	[14,260 99,075]	0,07816	313

Exemplarische Maxima-Minima-Linienbreiten (peak-to-peak) des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante:

Lw(peak-peak) [mT]	263 K	273 K	283 K	293 K	303 K	313 K
0,5 mM	0,06445	0,06625	0,06659	0,06748	0,0689	0,07245
75 mM	0,14645	0,15288	0,15711	0,16427	0,17271	0,17184

7.4.3.6 TEMPONE(Ethanol)@UKON2A

Die (simulierten) Spektren und daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 53** und **Tabelle 3** verwendet.



Simulationsparameter für $c = 0.5 \text{ mM}$: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2,00938 \ 2,00597 \ 2,0022]$

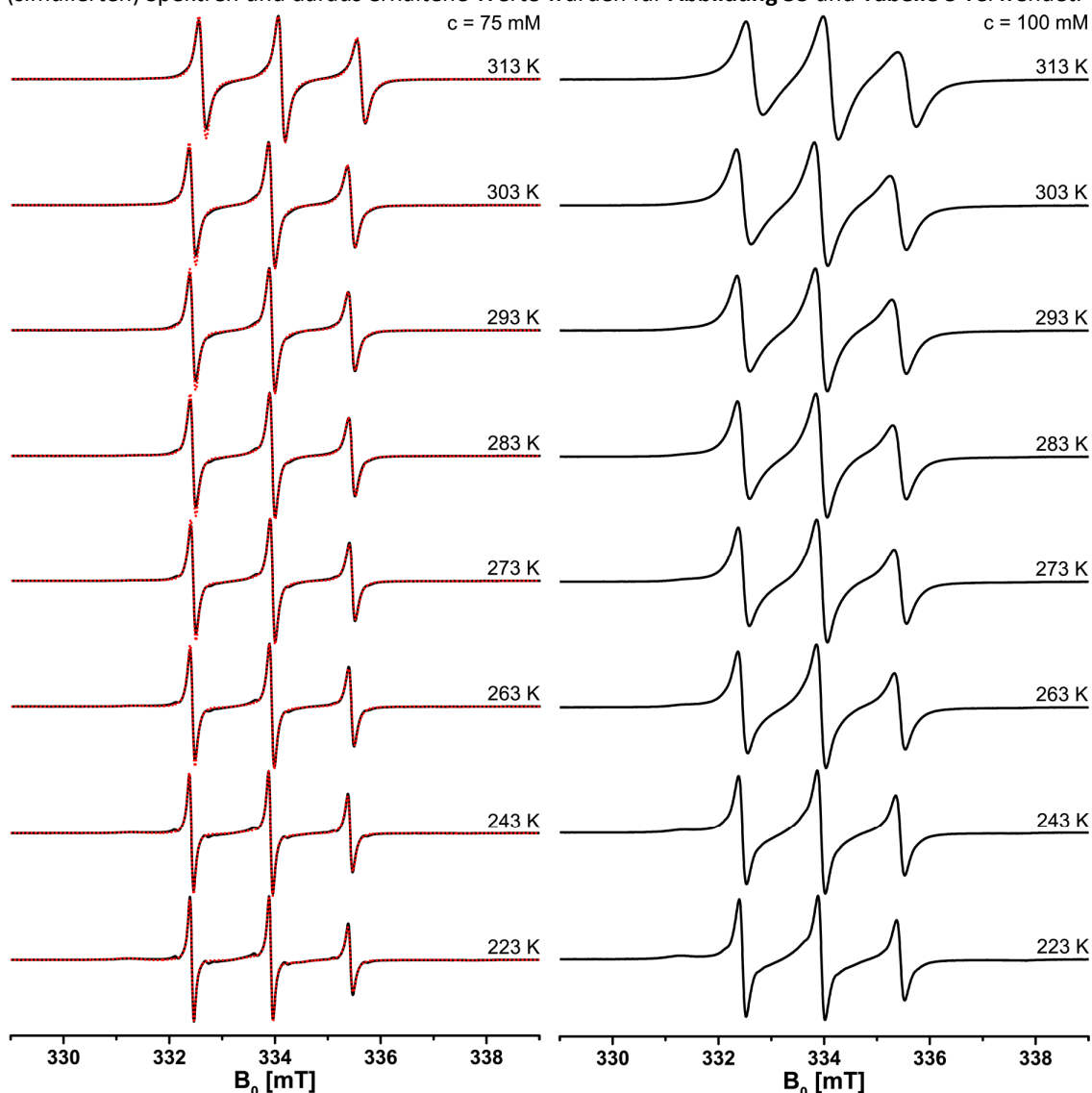
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
203	[13,260 99,346]	0,25	-7,8	48	[13,260 99,346]	[0,0370 0,0397]	-9,89
213	[13,260 99,506]	0,2	-8,4	44	[13,260 99,506]	[0,0385 0,0393]	-10,04
233	[13,260 99,841]	0,2	-8,51	48,6	[13,260 99,841]	[0,0385 0,0394]	-10,17
253	[13,260 100,18]	0,2	-8,6	35	[13,260 100,178]	[0,06557]	-10,28
273	[13,260 100,44]	0,1	-8,64	22,3	[13,260 100,44]	[0,0436 0,0435]	-10,42
283	-	-	-	-	[13,260 100,566]	0,06875	-10,37
293	-	-	-	-	[13,260 100,672]	0,06955	-10,41
303	-	-	-	-	[13,260 100,784]	0,07108	-10,39
313	-	-	-	-	[13,260 100,908]	0,0723	-10,39

Exemplarische Maxima-Minima-Linienbreiten (peak-to-peak) des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante:

Lw [mT]	223 K	233 K	243 K	253 K	263 K	273 K	283 K	293 K	303 K	313 K
0,5 mM	0,05648	0,05561	0,05547	0,05672	0,05696	0,05796	0,05923	0,05963	0,06002	0,06119
50 mM	0,19633	0,21669	0,2339	0,25288	0,27059	0,27091	0,28453	0,2972	0,32315	0,32969

7.4.3.7 TEMPONE(Ethanol)@MPS-TMS

Die (simulierten) Spektren und daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 53** und **Tabelle 3** verwendet.



Simulationsparameter für $c = 75 \text{ mM}$: $g_{\text{langsam}} = g_{\text{schnell}} = [2,00884 \ 2,00613 \ 2,0022]$

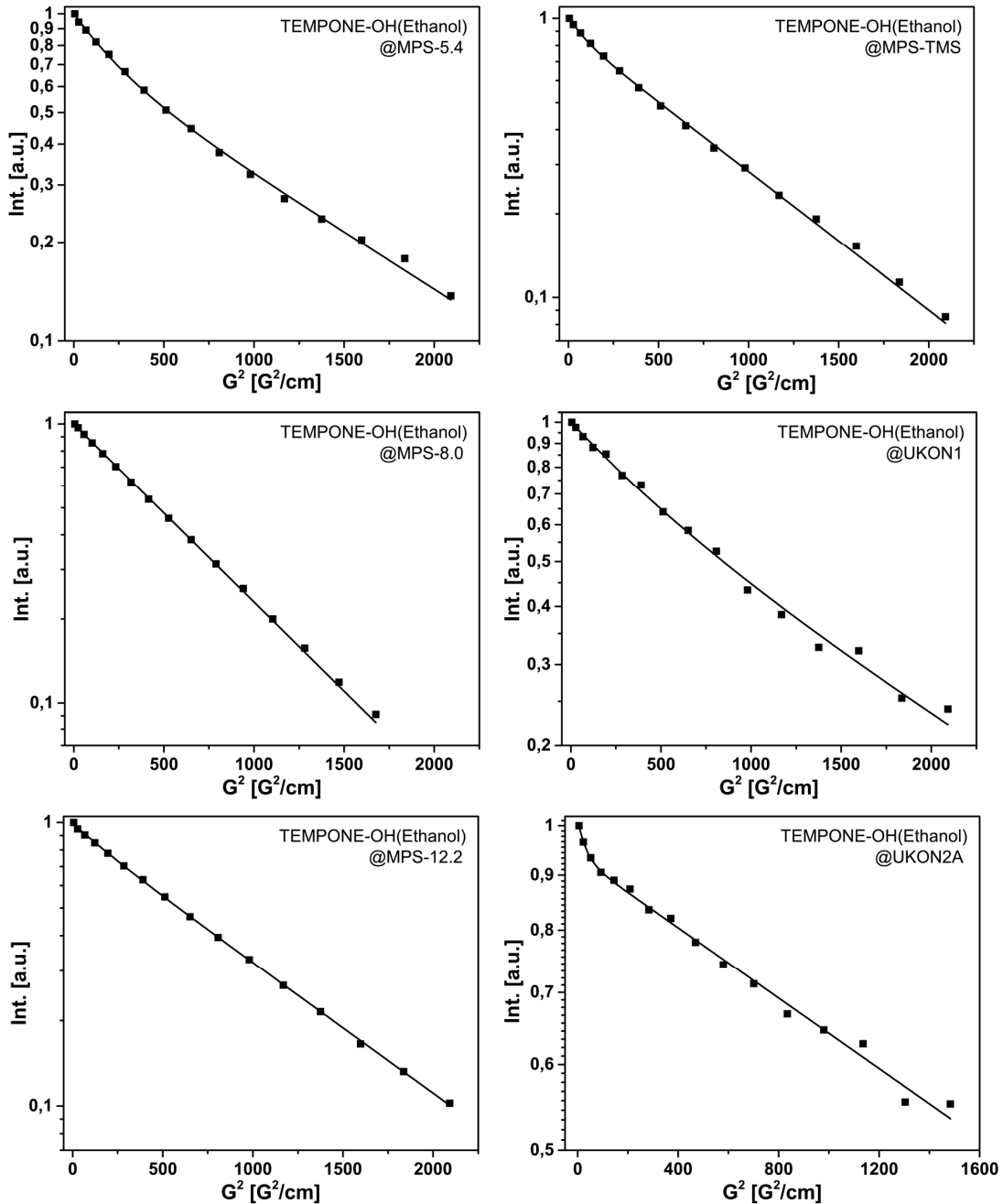
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente			Austausch- WW [MHz]
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	
223	[12,8 95,9]	0,4	-7,55	60	[12,8 100,90]	[0,035 0,075]	-9,88	0
243	[12,8 95,9]	0,35	-7,8	48	[12,8 101,00]	[0,025 0,075]	-9,99	0,5
263	[12,8 95,9]	0,25	-7,9	35	[12,8 101,28]	[0,025 0,075]	-9,94	0,9
273	[12,8 95,9]	0,1	-8,15	39	[12,8 101,28]	[0,019 0,075]	-9,90	1,4
283	[12,8 95,9]	0,1	-8,15	30	[12,8 101,31]	[0,019 0,075]	-9,88	1,5
293	[12,8 95,9]	0,1	-8,15	25	[12,8 101,31]	[0,019 0,075]	-9,88	1,6
303	[12,8 95,9]	0,1	-8,15	20	[12,8 101,31]	[0,019 0,075]	-9,88	2
313	[12,8 95,9]	0,1	-8,15	15	[12,8 101,31]	[0,020 0,077]	-9,88	2,5

Peak-to-Peak Linienbreite des Tieffeldübergangs zur Berechnung der molekularen Diffusionskonstante

Lw(peak-peak) [mT]	223 K	243 K	263 K	273 K	283 K	293 K	303 K	313 K
0,5 mM	0,05624	0,05645	0,05809	0,05847	0,05862	0,06066	0,06168	0,0636
50 mM	0,05628	0,05538	0,05636	0,05902	0,06028	0,06178	0,06469	0,06607
75 mM	0,07562	0,07917	0,0926	0,09991	0,10632	0,11266	0,12835	0,14119
100 mM	0,12947	0,15099	0,18363	0,20991	0,22921	0,24814	0,27587	0,32162

7.4.3.8 TEMPONE-OH Diffusion mittels MAS-PFG-NMR

Abnahme der ¹H-NMR Methylgruppen-Signalintensität von TEMPONE-OH (für ein repräsentatives Spektrum siehe **Abbildung 47a**) mit steigender Gradientenstärke (Daten verwendet in **Abbildung 47**, Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden., **Abbildung 51** und **Tabelle 3**):



Experimentelle Parameter: 90°-Pulse ca. 3,5 – 3,6 μ s, $d_1 \geq 5 \cdot T_1$ (zwischen 1 – 2,5 s) (beide für jedes Material neu bestimmt); $v_{rot} = 4$ kHz; Gradientenstärke siehe Abb. oben; weiteres siehe Tabelle:

Material	Experimentelle Parameter		langsame Komponente		schnelle Komponente	
	Gradientenlänge [ms]	Diffusionsdelay [ms]	D^2_{tr} [m^2/s]	Anteil	D^1_{tr} [m^2/s]	Anteil
MPS-54	4,5	53,25	1,09E-10	0,7192	5,50E-10	0,2827
MPS-80	4,5	73,25	1,41E-10	1	-	-
MPS-12.2	4,5	53,25	1,59E-10	0,9200	5,50E-10	0,0725
MPS-TMS	6	81,25	5,61E-11	0,8905	5,50E-10	0,1254
UKON1	3	55,25	1,10E-10	0,7249	5,36E-10	0,2772
UKON2A	2,5	45,92	1,76E-10	0,9349	5,47E-10	0,0796

7.4.3.9 TEMPONE Diffusion mittels EPR Bildgebung in weiteren Materialien
 (in Zusammenarbeit mit M. Spitzbarth)

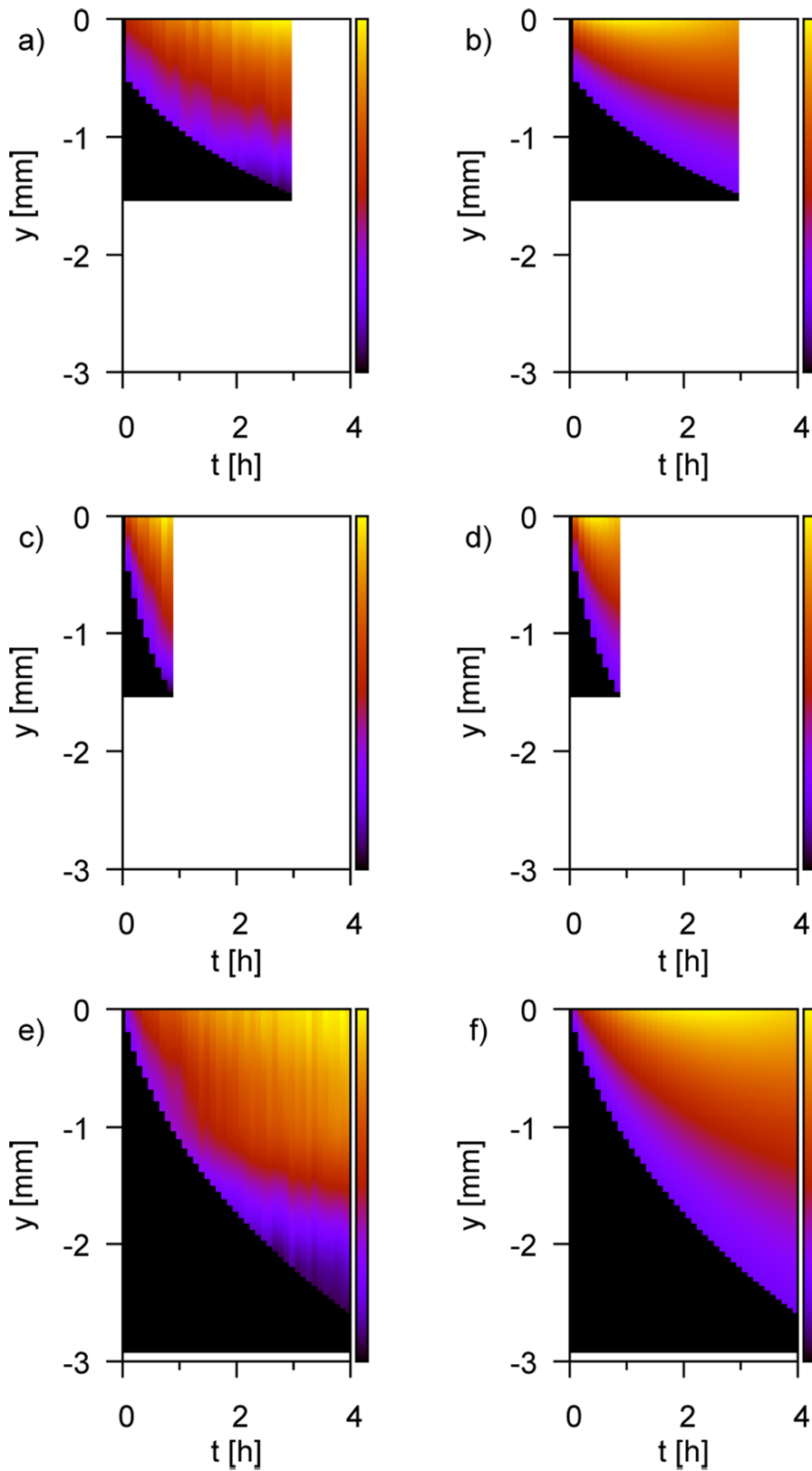


Abbildung 86. Diffusion von 0,01M TEMPONE in Ethanol durch MPS-5.4 (oben), MPS-TMS (Mitte) und MPS-12.2 (unten). Experimentelle beobachtete Spindichte links (a,c,e); Simulierte Spindichte während der Diffusion rechts (b,d,f).

Simulierte Diffusionskoeffizienten:

MPS-TMS:	$D_{tr} = 1,62(\pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
MPS-5.4:	$D_{tr} = 0,77(\pm 2,2) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
MPS-12.2:	$D_{tr} = 2,55(\pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

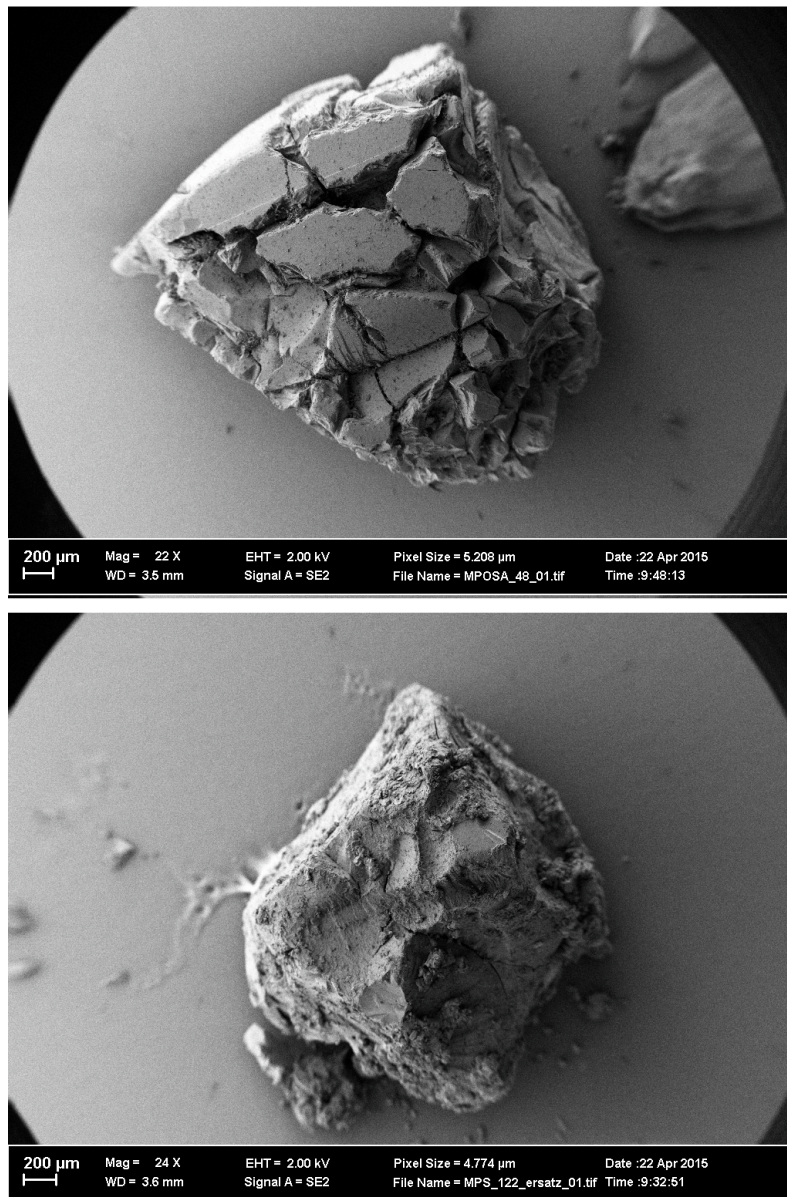


Abbildung 87. Materialmonolithen nach Beendigung des ESR-Bildgebungsexperiments und Entfernung des Schrumpfschlauches. Oben: MPS-TMS Partikel; unten: MPS-12.2 Partikel.

Die Glaskapillare für die TEMPONE Lösung wurde ursprünglich (in beiden Fällen) auf die ebene Fläche oben links aufgesetzt um eine möglichst schnelles Eindringen der Lösung in den Partikel und möglichst geringe Anteile an Lösungsmittel außerhalb des Partikels zu gewährleisten. Anschließend wurde der Aufbau mit einem Schrumpfschlauch ummantelt. Schließlich wurden ca. 20µl TEMPONE-Lösung in die Glaskapillare injiziert und die EPR-Messung gestartet

7.4.4 ESR-Spektren und Simulationen zu Kapitel 4.3.

7.4.4.1 3CP(Ethanol)@100%-UKON3D

Für die ESR-Spektren siehe **Abbildung 67**.

Die simulierten Spektren bzw. daraus erhaltene Werte wurden für **Abbildung 67** und **Abbildung 68** verwendet.

Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,0061 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00859 \ 2,0061 \ 2,0022]$ konstant.

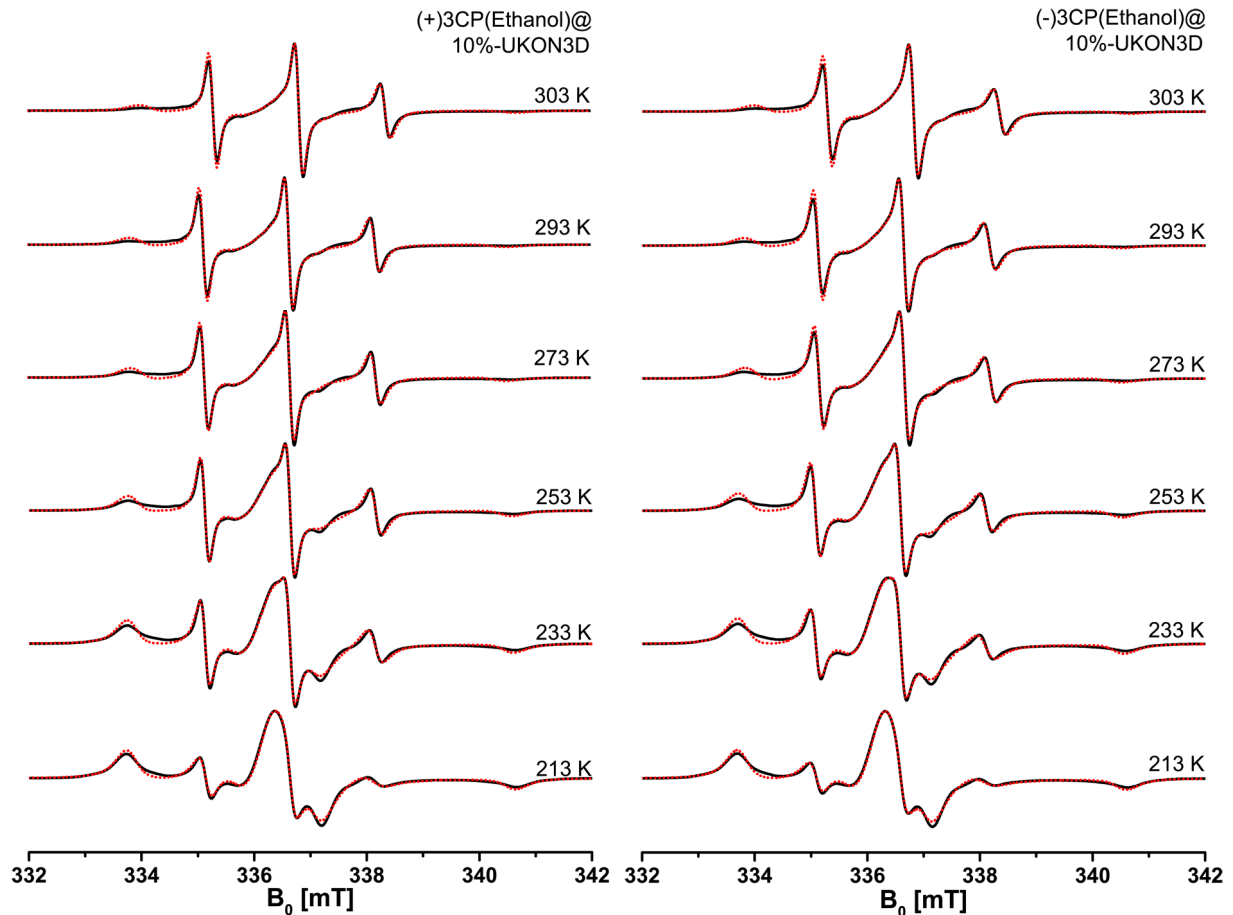
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
203	[13,9 98,45]	[0,4120 0,3587]	-6,2	98,7	[12,43 14,84 98,298]	[0,065 0,02532]	-9,675
223	[17,4 98,45]	[0,4830 0,3625]	-6,4	98,33	[12,43 14,84 98,605]	[0,0865 0,0253]	-10,120
243	[17,6 98,45]	[0,6305 0,1399]	-6,4	96,85	[12,43 14,84 98,972]	[0,0122 0,0641]	-10,126
263	[18,5 98,45]	[0,6386 0,07658]	-6,4	95,54	[12,43 14,84 99,259]	[0,121 0]	-10,18
273	[18,6 98,45]	[0,6251 0,07658]	-6,4	94,25	[12,43 14,84 99,270]	[0,113 0]	-10,35
293	[18,6 98,45]	[0,6251 0,07658]	-6,4	90,80	[12,43 14,84 99,270]	[0,133 0]	-10,249
303	[18,6 97,25]	[0,6251 0,07658]	-6,4	87,74	[12,43 14,84 99,270]	[0,143 0]	-10,249

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,0061 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00859 \ 2,0061 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
203	[18,89 16 98,42]	[0,4963 0,3477]	-6,2	96,6	[12,43 14,84 98,426]	[0,0355 0,0465]	-9,93
223	[18,89 16 98,45]	[0,4963 0,3477]	-6,3	95,72	[12,43 14,84 98,791]	[0,0367 0,0452]	-10,20
243	[18,89 16 98,45]	[0,6099 0,1296]	-6,8	93,94	[12,43 14,84 99,086]	[0,0339 0,0545]	-10,35
263	[18,89 16 98,45]	[0,596 0,0702]	-6,8	91,26	[12,43 14,84 99,449]	[0,0283 0,0702]	-10,48
273	[18,89 16 98,45]	[0,596 0,0702]	-6,8	88,04	[12,43 14,84 99,449]	[0,0324 0,0678]	-10,52
293	[18,89 16 98,45]	[0,6036 0,0]	-7	83,22	[12,43 14,84 99,626]	[0,0318 0,0892]	-10,35
303	[18,89 16 98,45]	[0,5974 0,0]	-7,0	79,72	[12,43 14,84 99,649]	[0,0380 0,1037]	-10,35

7.4.4.2 3CP(Ethanol)@10%-UKON3D

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 68** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0079 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,0082 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

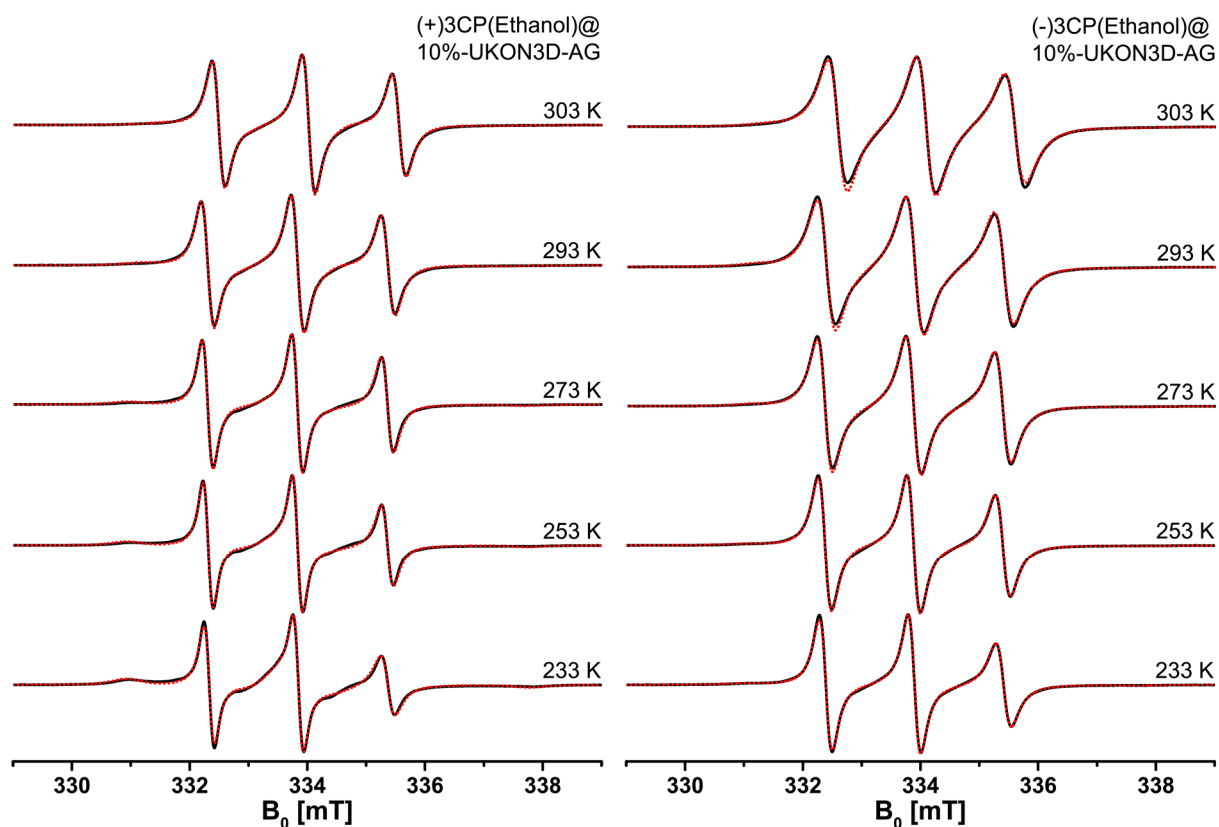
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15,75 98,2]	[0,169 0,400]	-6,7	90,6	[13,42 100,70]	[0,000 0,091]	-8.935
233	[16,90 98,2]	[0,165 0,353]	6,9	86,8	[13,42 100,78]	[0,004 0,140]	-9.245
253	[18,20 98,2]	[0,216 0,273]	-7,05	81,7	[13,42 101,22]	[0,068 0,121]	-9,400
273	[18,92 98,2]	[0,306 0,123]	-7,4	75,8	[13,42 101,46]	[0,084 0,106]	-9,468
293	[18,92 98,2]	[0,306 0,123]	-7,4	70,3	[13,42 101,46]	[0,093 0,092]	-9,492
303	[18,92 98,2]	[0,306 0,123]	-7,4	66,4	[13,42 102,11]	[0,097 0,084]	-9,495

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0079 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,0082 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15.75 98.2]	[0.191 0.391]	-6.7	91.1	[13.42 100.70]	[0.025 0.125]	-8.92
233	[16.83 98.2]	[0.177 0.356]	6.9	87.0	[13.42 100.82]	[0.001 0.141]	-9.15
253	[18.02 98.2]	[0.220 0.282]	-7.05	81.0	[13.42 101.15]	[0.053 0.140]	-9.28
273	[18.92 98.2]	[0.306 0.123]	-7.4	74.0	[13.42 101.46]	[0.086 0.118]	-9.38
293	[18.92 98.2]	[0.306 0.123]	-7.4	67.3	[13.42 101.46]	[0.098 0.097]	-9.39
303	[18.92 98.2]	[0.306 0.123]	-7.4	63.1	[13.42 102.11]	[0.098 0.088]	-9.40

7.4.4.3 3CP(Ethanol)@10%-UKON3D-AG

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 71**, **Abbildung 72** und **Tabelle 6** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0072 \ 2,0061 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,0076 \ 2,0061 \ 2,0022]$ konstant.

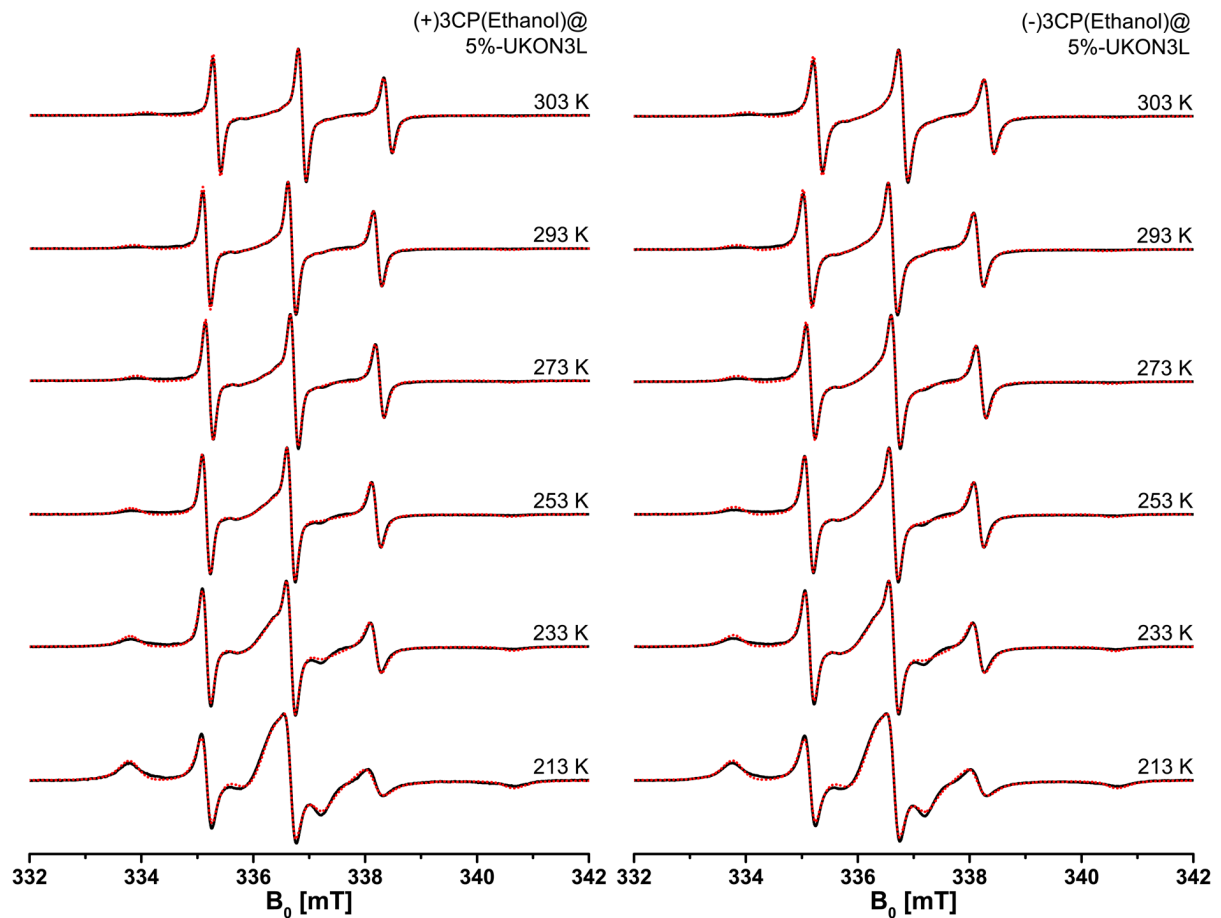
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
233	[19,85 16,27 96,6]	[0,402 0,372]	-6,6	62,2	[12,43 14,84 100,71]	[0,054 0,174]	-9,40
253	[19,85 16,27 96,6]	[0,402 0,372]	-6,9	51,9	[12,43 14,84 101,13]	[0,071 0,199]	-9,65
273	[19,85 16,27 96,6]	[0,375 0,414]	-7,1	42,4	[12,43 14,84 101,48]	[0,072 0,236]	-9,80
293	[19,85 16,27 96,6]	[0,377 0,001]	-8,0	27,7	[12,43 14,84 101,77]	[0,089 0,288]	-9,84
303	[19,85 16,27 96,6]	[0,069 0,000]	-8,15	21,6	[12,43 14,84 101,87]	[0,078 0,297]	-9,89

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0072 \ 2,0061 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,0076 \ 2,0061 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
233	[19,85 16,27 95,6]	[0,431 0,576]	-7,0	22,6	[12,43 14,84 100,00]	[0,067 0,265]	-9,53
253	[19,85 16,27 95,6]	[0,399 0,642]	-7,0	20,9	[12,43 14,84 100,02]	[0,059 0,326]	-9,74
273	[19,85 16,27 95,6]	[0,399 0,642]	-7,5	20,6	[12,43 14,84 100,08]	[0,051 0,398]	-9,86
293	[19,85 16,27 95,6]	[0,400 0,353]	-7,7	12,8	[12,43 14,84 99,67]	[0,051 0,489]	-9,87
303	[19,85 16,27 96,6]	[0,400 0,106]	-7,9	9,0	[12,43 14,84 99,67]	[0,041 0,520]	-9,76

7.4.4.4 3CP(Ethanol)@5%-UKON3L

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 70** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

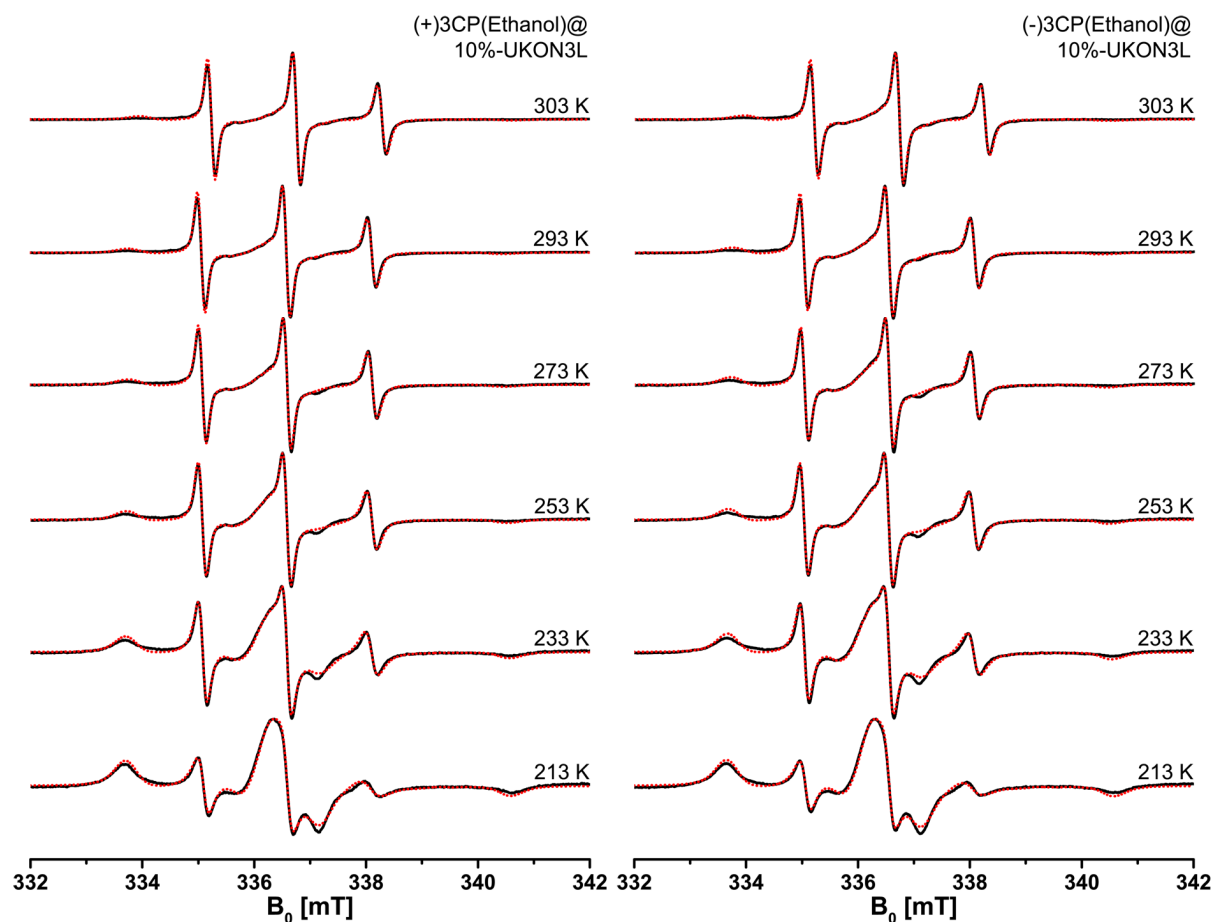
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15,49 97,56]	[0,2024 0,3482]	-6,6	82,12	[13,42 100,04]	[0,01024 0,1081]	-9,10
233	[18,59 97,56]	[0,1600 0,3308]	-6,8	78,25	[13,42 100,67]	[0,0892 0,0952]	-9,44
253	[19,59 97,56]	[0,3016 0,1642]	-7,0	71,16	[13,42 101,14]	[0,1081 0,07578]	-9,64
273	[20,59 97,56]	[0,3175 0,06363]	-7,3	67,00	[13,42 101,52]	[0,1143 0,06935]	-9,75
293	[20,59 97,56]	[0,3799 0,0]	-7,3	59,53	[13,42 101,96]	[0,1137 0,06802]	-9,77
303	[20,59 97,56]	[0,3201 0,0]	-7,5	56,23	[13,42 102,12]	[0,1166 0,06152]	-9,77

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15,49 97,56]	[0,2164 0,3403]	-6,6	81,20	[13,42 100,17]	[0,01046 0,1276]	-9,10
233	[18,59 97,56]	[0,1465 0,3341]	-6,9	76,70	[13,42 100,60]	[0,8263 0,1236]	-9,42
253	[19,59 97,56]	[0,2403 0,2158]	-7,1	69,35	[13,42 101,11]	[0,1007 0,1179]	-9,61
273	[20,59 97,56]	[0,3660 0,03588]	-7,3	62,00	[13,42 101,52]	[0,1094 0,1160]	-9,70
293	[20,59 97,56]	[0,3431 0,0]	-7,5	54,96	[13,42 101,90]	[0,1130 0,1180]	-9,71
303	[20,59 97,56]	[0,3238 0,0]	-7,5	51,14	[13,42 102,11]	[0,1134 0,1194]	-9,71

7.4.4.5 3CP(Ethanol)@10%-UKON3L

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 70** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

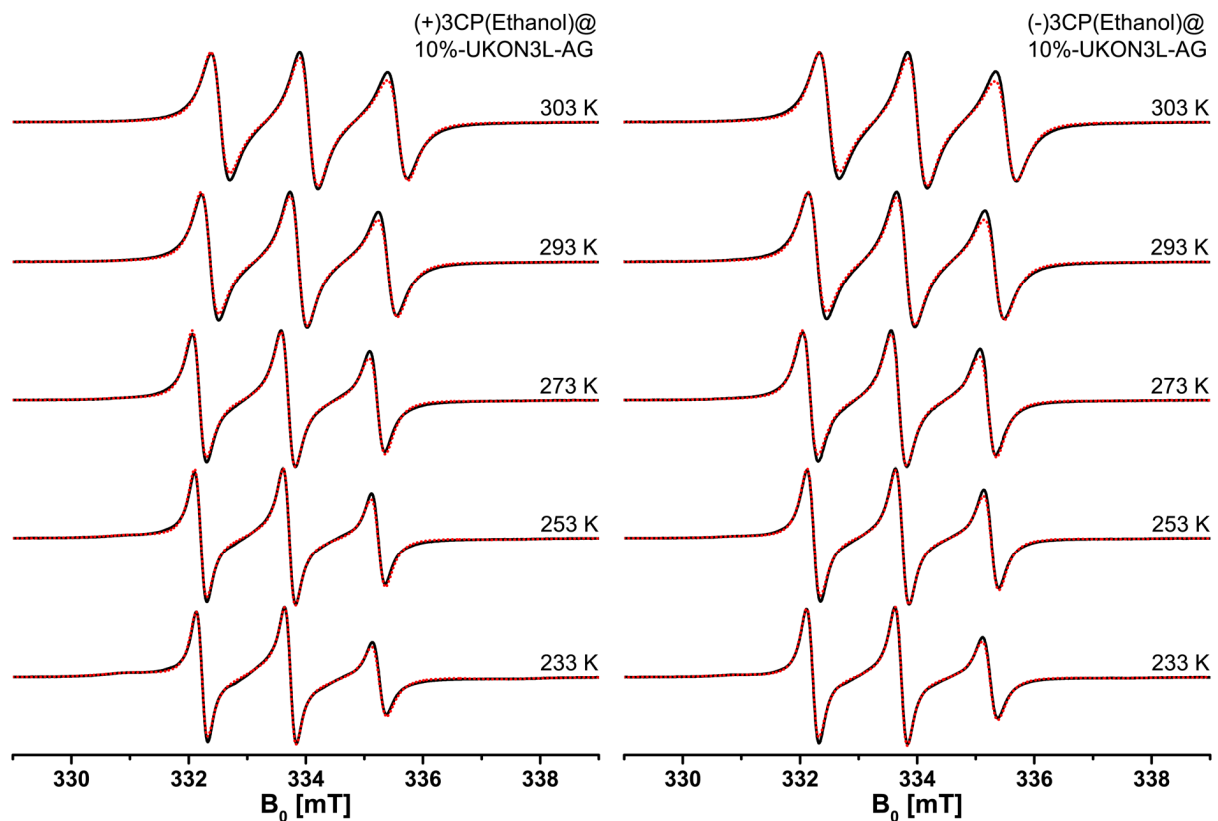
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15,46 98,0]	[0,3089 0,2954]	-6,6	90,07	[13,42 100,01]	[0,0159 0,0871]	-9,0
233	[17,35 97,56]	[0,2860 0,2844]	-6,73	85,02	[13,42 101,03]	[0,05909 0,1341]	-9,37
253	[19,35 97,56]	[0,3429 0,1434]	-7,0	79,75	[13,42 101,03]	[0,09868 0,1010]	-9,56
273	[19,35 97,56]	[0,4248 0]	-7,3	76,07	[13,42 101,30]	[0,1110 0,08111]	-9,67
293	[20,35 97,56]	[0,40 0]	-7,5	69,12	[13,42 101,77]	[0,116 0,069]	-9,72
303	[20,35 97,56]	[0,3821 0,0]	-7,6	65,38	[13,42 101,93]	[0,1218 0,05896]	-9,72

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15,49 97,56]	[0,3065 0,2965]	-6,6	88,29	[13,42 100,04]	[13,42 100,04]	-9,01
233	[17,32 97,56]	[0,3107 0,2490]	-6,73	82,54	[13,42 100,55]	[0,06293 0,1258]	-9,37
253	[19,59 97,56]	[0,3801 0,1162]	-7,0	76,11	[13,42 100,99]	[0,1005 0,09026]	-9,56
273	[20,59 97,56]	[0,4605 0]	-7,3	69,80	[13,42 101,30]	[0,1079 0,07686]	-9,66
293	[20,59 97,56]	[0,4315 0,0]	-7,3	63,17	[13,42 101,60]	[0,1137 0,06195]	-9,680
303	[20,59 97,56]	[0,3846 0,0]	-7,4	58,63	[13,42 101,79]	[0,1158 0,05378]	-9,684

7.4.4.6 3CP(Ethanol)@10%-UKON3L-AG

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 72** und **Tabelle 6** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

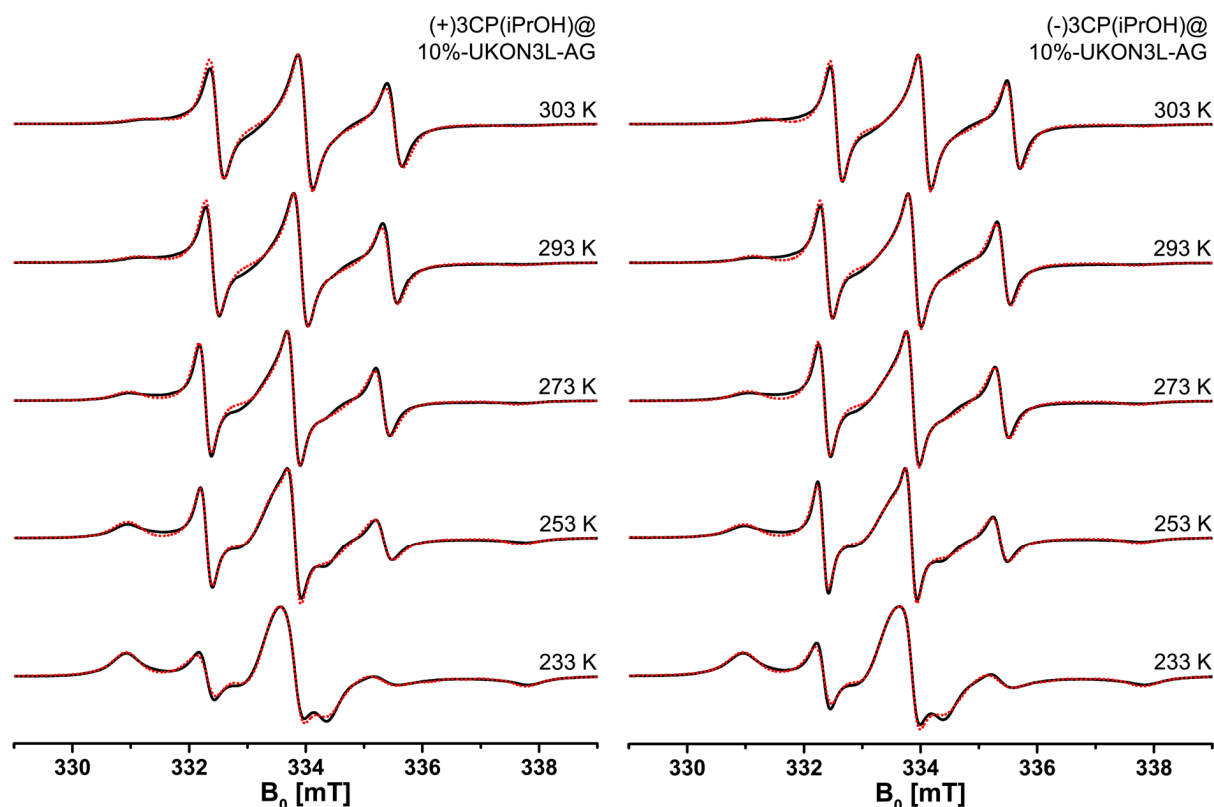
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente			Austausch- WW [MHz]
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	
233	[20,59 100,56]	[0,5998 0,1871]	-8,06	60,79	[13,42 101,53]	[0,0296 0,03]	-9,48	4,413
253	[20,59 98,56]	[0,5998 0,1871]	-8,06	48,41	[13,42 102,10]	[0,0296 0,03]	9,67	5,525
273	[20,59 98,56]	[0,5998 0,1871]	-8,06	32,13	[13,42 102,80]	[0,0296 0,03]	-9,76	7,045
293	[20,59 98,56]	[0,5998 0,1871]	-8,06	12,61	[13,42 103,78]	[0,0296 0,03]	-9,76	9,108
303	[20,59 98,56]	[0,5998 0,1871]	-8,2	7,40	[13,42 104,18]	[0,0296 0,03]	-9,82	10,143

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente			Austausch- WW [MHz]
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	
233	[20,59 100,56]	[0,5998 0,1871]	-8,0	36,79	[13,42 101,64]	[0,0296 0,03]	-9,53	5,061
253	[20,59 100,56]	[0,5998 0,1871]	-8,0	29,75	[13,42 102,28]	[0,0296 0,03]	-9,74	6,432
273	[20,59 100,56]	[0,5998 0,1871]	-8,0	18,91	[13,42 103,16]	[0,0296 0,03]	-9,85	8,069
293	[20,59 100,56]	[0,5998 0,1871]	-8,0	10,00	[13,42 103,86]	[0,0296 0,03]	-9,85	10,031
303	[20,59 100,56]	[0,5998 0,1871]	-8,0	6,53	[13,42 103,86]	[0,0296 0,03]	-9,81	10,671

7.4.4.7 3CP(Isopropanol)@10%-UKON3L-AG

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Tabelle 6** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0075 \ 2,0064 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,0075 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

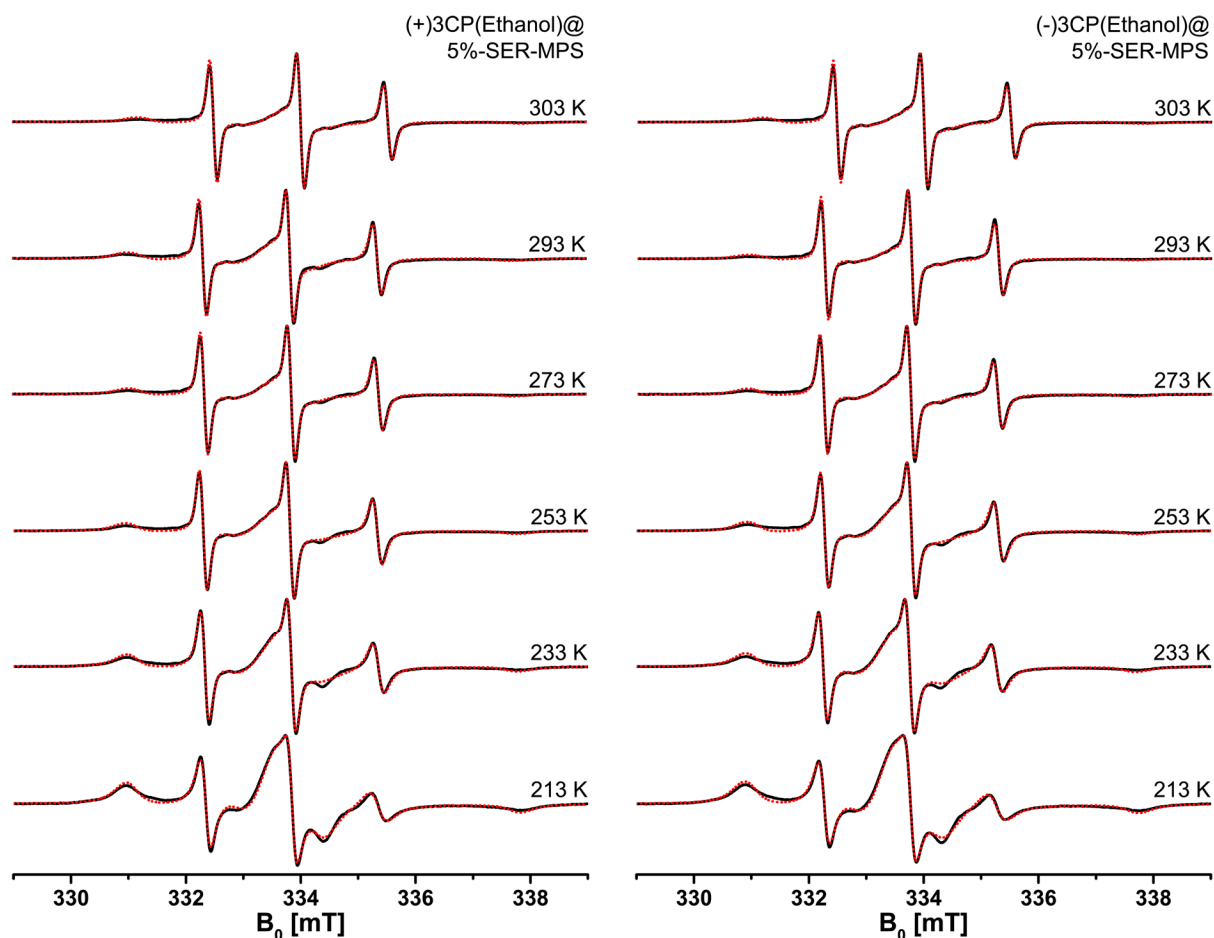
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente			Austausch- WW [MHz]
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	
233	[17,1 96,6]	[0,235 0,512]	-6,4	83,51	[13,42 103,90]	[0,020 0,072]	-8,80	
253	[17,1 95,4]	[0,404 0,329]	-6,6	75,91	[13,42 101,54]	[0,000 0,181]	-9,20	
273	[16,5 94,9]	[0,311 0,299]	-6,8	63,18	[13,42 102,00]	[0,011 0,113]	-9,45	3,115
293	[16,5 95,9]	[0,311 0,299]	-7,5	53,15	[13,42 102,19]	[0,011 0,113]	-9,55	4,197
303	[16,5 95,9]	[0,311 0,299]	-7,7	47,29	[13,42 102,61]	[0,011 0,113]	-9,53	4,537

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0075 \ 2,0064 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,0077 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente			Austausch- WW [MHz]
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	
233	[16,43 96,5]	[0,302 0,531]	-6,4	84,78	[13,42 102,50]	[0,016 0,069]	-8,86	
253	[17,47 95,7]	[0,411 0,368]	-6,6	76,08	[13,42 101,60]	[0,015 0,168]	-9,25	
273	[16,47 94,6]	[0,567 0,0]	-6,6	59,89	[13,42 102,01]	[0,015 0,146]	-9,51	2,506
293	[16,47 93,1]	[0,536 0,0]	-6,8	48,46	[13,42 101,70]	[0,015 0,158]	-9,62	2,887
303	[16,47 93,1]	[0,505 0,0]	-7,0	42,99	[13,42 101,70]	[0,001 0,160]	-9,63	2,794

7.4.4.8 3CP(Ethanol)@5%-SER-MPS

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 70** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

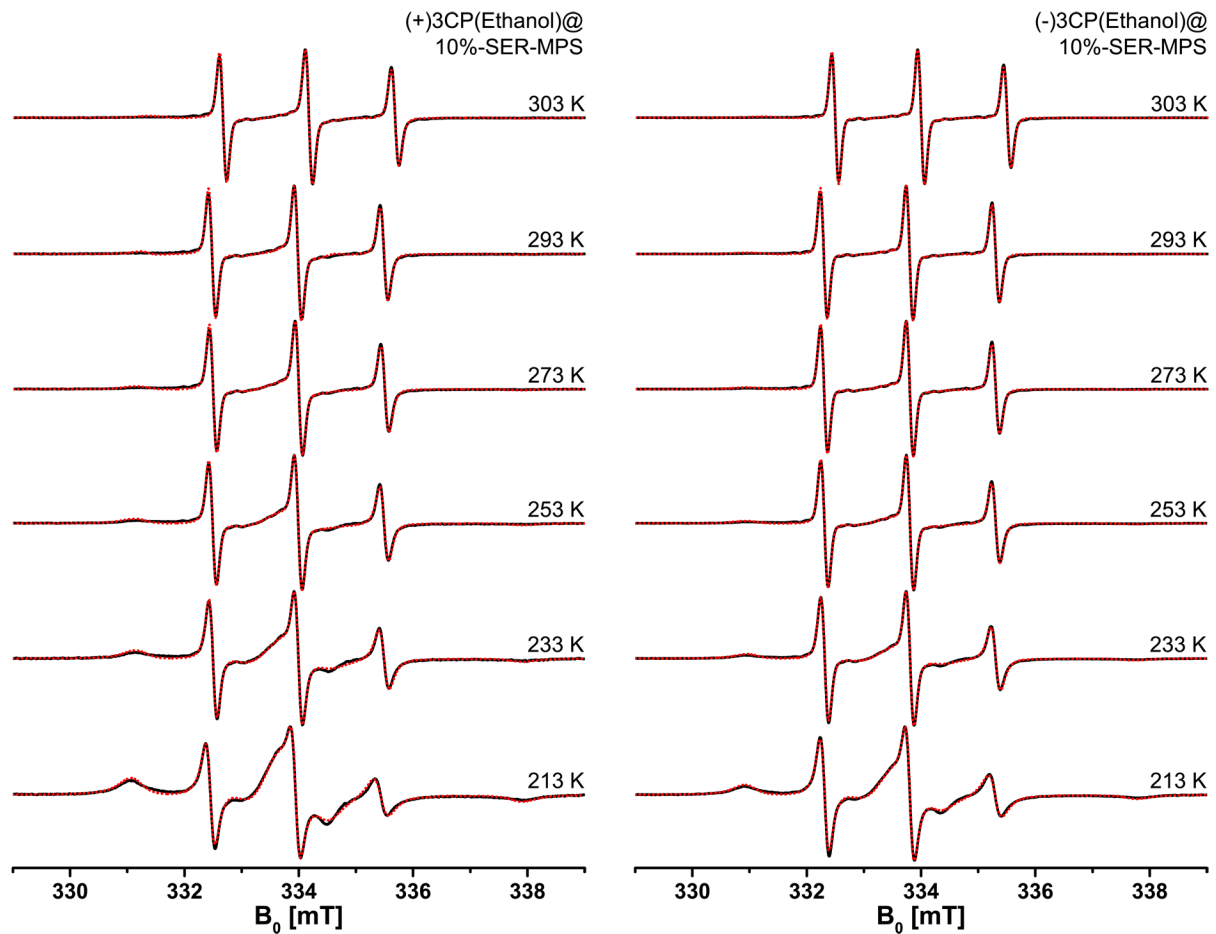
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[15,59 97,2]	[0,1434 0,4629]	-6,6	86,55	[13,42 100,38]	[0,0 0,1131]	-9,15
233	[18,6 97,56]	[0,0915 0,4345]	-7,0	84,96	[13,42 100,68]	[0,0913 0,08891]	-9,45
253	[19,29 97,56]	[0,2200 0,3369]	-7,0	80,84	[13,42 100,87]	[0,1070 0,07115]	-9,64
273	[19,29 97,56]	[0,2910 0,2473]	-7,0	78,23	[13,42 101,12]	[0,1146 0,05707]	-9,72
293	[19,5 97,56]	[0,4671 0,0]	-7,3	76,69	[13,42 101,26]	[0,1017 0,07514]	-9,73
303	[19,5 97,56]	[0,3788 0,1536]	-7,3	75,17	[13,42 101,26]	[0,1164 0,04842]	-9,77

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[16,37 97,1]	[0,2095 0,4466]	-6,6	86,21	[13,42 100,38]	[0 0,1183]	-9,104
233	[18,5 96,8]	[0,1743 0,4337]	-6,8	83,82	[13,42 100,63]	[0,07731 0,1092]	-9,40
253	[19,09 97,56]	[0,2016 0,3615]	-7,1	78,9	[13,42 100,95]	[0,0979 0,08844]	-9,57
273	[19,09 97,56]	[0,3361 0,1693]	-7,3	76,05	[13,42 100,98]	[0,1091 0,06304]	-9,677
293	[19,5 97,56]	[0,4865 0,0]	-7,3	73,08	[13,42 101,04]	[0,1141 0,04901]	-9,73
303	[19,5 97,56]	[0,4450 0,0]	-7,5	72,58	[13,42 101,11]	[0,1149 0,04965]	-9,74

7.4.4.9 3CP(Ethanol)@10%-SER-MPS

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 70** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

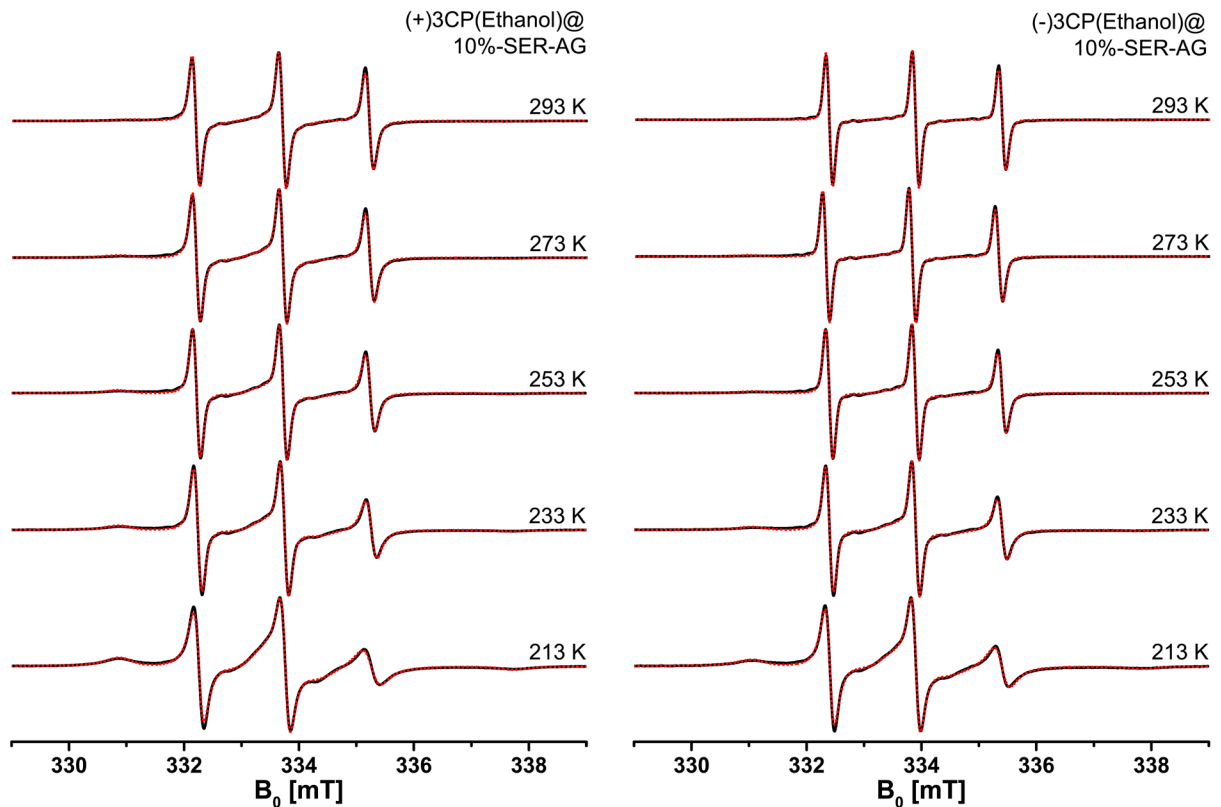
T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[16,2 97,0]	[0,1575 0,4707]	-6,6	86,16	[13,42 99,200]	[0,06175 0,1024]	-9,258
233	[18,5 96,5]	[0,2113 0,4071]	-6,8	81,99	[13,42 99,462]	[0,1055 0,06813]	-9,55
253	[20,29 97,56]	[0,3182 0,2790]	-7,1	75,63	[13,42 99,675]	[0,1184 0,04770]	-9,74
273	[20,29 97,56]	[0,4536 0,05480]	-7,3	65,24	[13,42 99,819]	[0,1208 0,04318]	-9,886
293	[20,29 97,56]	[0,4437 0,0]	-7,5	60,28	[13,42 99,970]	[0,1229 0,03870]	-9,98
303	[20,29 97,56]	[0,4032 0,0]	-7,6	55,88	[13,42 99,970]	[0,1239 0,03618]	-10,02

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[16,10 97,2]	[0,1655 0,4301]	-6,6	79,52	[13,42 99,087]	[0,0841 0,07686]	-9,30
233	[18,5 96,5]	[0,2576 0,3453]	-6,8	73,68	[13,42 99,299]	[0,1170 0,03936]	-9,59
253	[20,29 97,56]	[0,4900 0,02931]	-7,1	62,67	[13,42 99,537]	[0,1256 0,02218]	-9,80
273	[20,29 97,56]	[0,4785 0,0]	-7,3	58,06	[13,42 99,760]	[0,1262 0,01850]	-9,94
293	[20,29 97,56]	[0,4129 0,0]	-7,5	51,07	[13,42 99,913]	[0,1272 0,01595]	-10,06
303	[20,29 97,56]	[0,3771 0,0]	-7,6	46,96	[13,42 99,996]	[0,1278 0,01368]	-10,10

7.4.4.10 3CP(Ethanol)@10%-SER-AG

Die Spektren bzw. daraus erhaltene (simulierte) Werte wurden für **Abbildung 72** und **Tabelle 6** verwendet.



Simulationen für (+)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[16,61 97,2]	[0,1911 0,5330]	-6,6	71,11	[13,42 100,37]	[0,0569 0,09071]	-9,14
233	[16,61 97,2]	[0,2466 0,4180]	-6,8	67,87	[13,42 100,49]	[0,0986 0,07860]	-9,50
253	[16,61 97,2]	[0,3965 0,1983]	-7,1	60,11	[13,42 100,53]	[0,1041 0,08246]	-9,73
273	[21,75 97,56]	[0,5713 0,0118]	-7,4	54,06	[13,42 100,44]	[0,09851 0,1089]	-9,89
293	[0,4618 0,0]	[0,4618 0,0]	-8,0	49,41	[13,42 100,44]	[0,1030 0,09793]	-9,99

Simulationen für (-)3CP: $g_{\text{langsam}} = [2,0078 \ 2,00619 \ 2,0022]$, $g_{\text{schnell}} = [2,00827 \ 2,00619 \ 2,0022]$ konstant.

T [K]	langsame Komponente				schnelle Komponente		
	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]	Φ [%]	A-Tensor [MHz]	Linienbreite FWHM [mT]	$\log_{10}(\tau_r)$ [s]
213	[16,61 96,2]	[0,1944 0,5902]	-6,6	70,17	[13,42 99,831]	[0,0575 0,09501]	-9,22
233	[16,61 96,2]	[0,3101 0,4354]	-6,8	65,88	[13,42 99,857]	[0,1021 0,06021]	-9,55
253	[16,61 96,2]	[0,5172 0,1197]	-7,1	57,66	[13,42 99,872]	[0,1145 0,03972]	-9,79
273	[21,75 97,56]	[0,5380 0]	-7,4	50,91	[13,42 99,869]	[0,1194 0,03008]	-9,79
293	[21,75 97,56]	[0,4002 0]	-8,0	46,45	[13,42 99,981]	[0,1197 0,02600]	-10,09

7.4.4.11 Diffusion von 3CP(Ethanol)@10%-UKON3D-AG

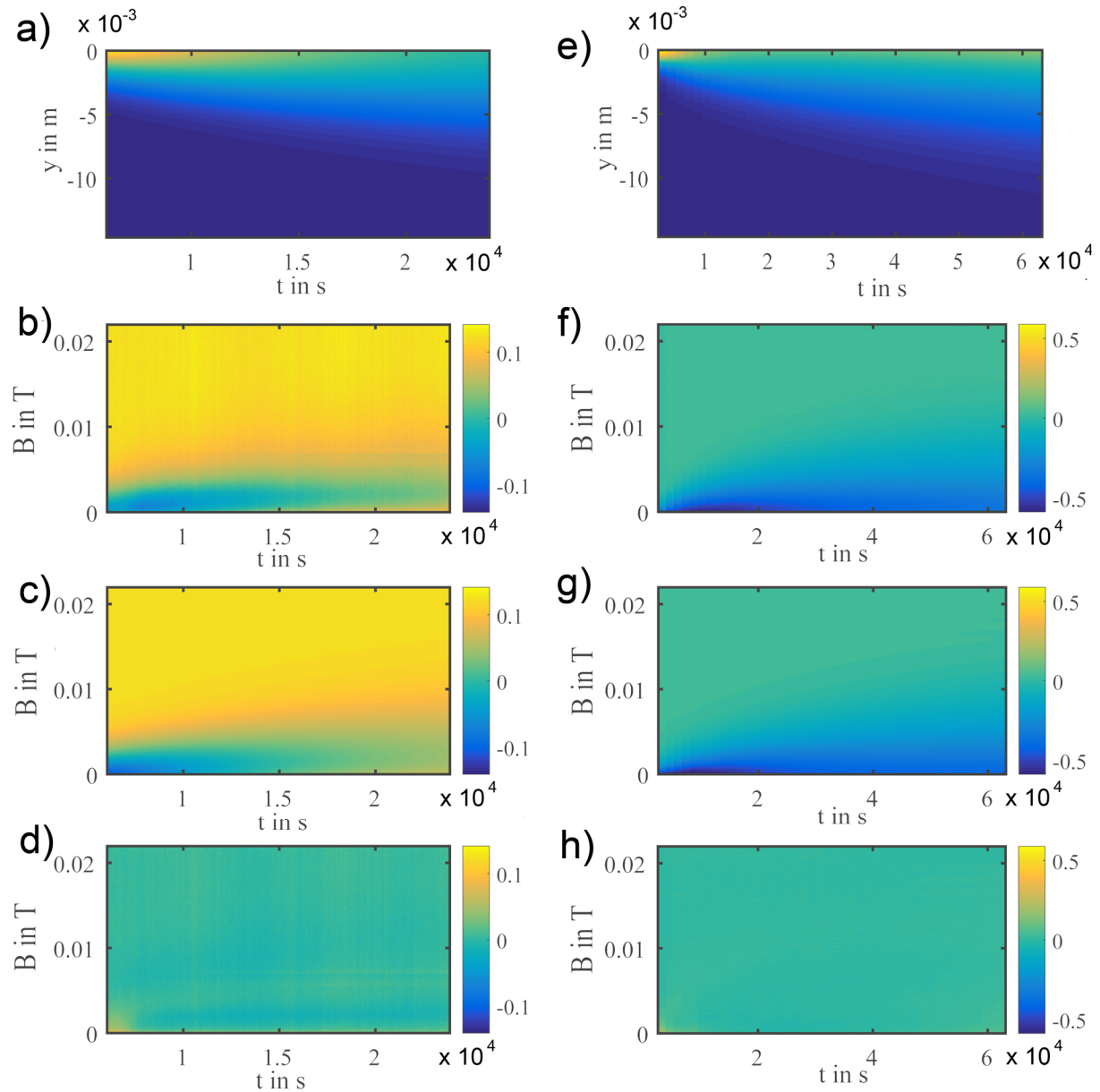


Abbildung 88. Diffusion von (+)3CP (a-d) und (-)3CP (e-h) in Ethanol durch das monolithische Aerogel 10%-UKON3D-AG. a,e) Örtliche und zeitliche Spindichteveränderung entlang der Diffusionsrichtung durch das Material b,f) Experimentelle Spindichteänderung nach Transformation ins B-Feld. c,g) Simulation der Spindichteveränderung im B-Feld. d) Differenz zwischen Abb. b) und c) bzw. h) Differenz zwischen Abb. f) und g) zur Beurteilung der Simulationsgenauigkeit.

7.4.4.12 Diffusion von 3CP(Ethanol)@10%-UKON3L-AG

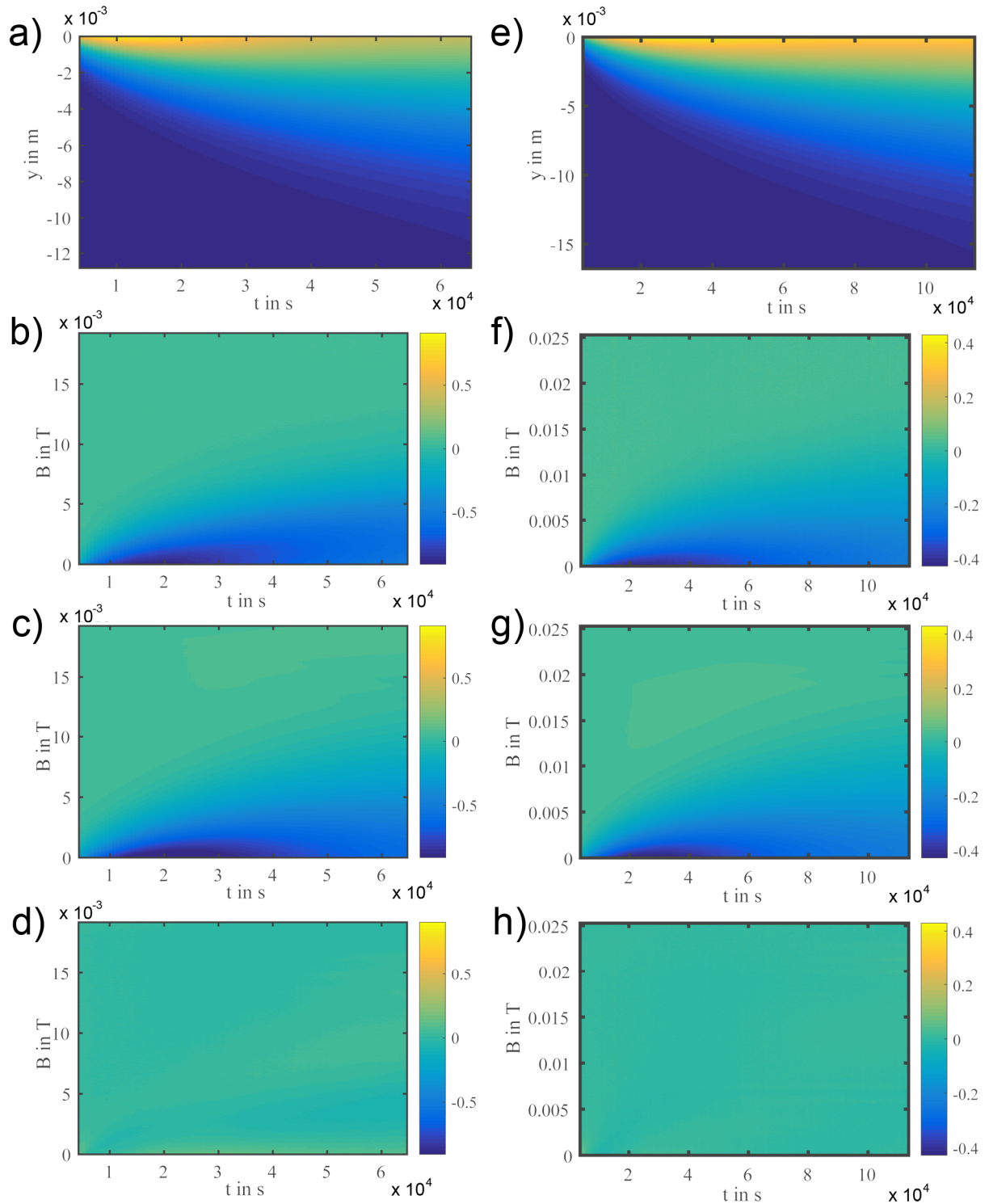


Abbildung 89 Diffusion von (+)3CP (a-d) und (-)3CP (e-h) in Ethanol durch das monolithische Aerogel 10%-UKON3L-AG. a,e) Örtliche und zeitliche Spindichteveränderung entlang der Diffusionsrichtung durch das Material b,f) Experimentelle Spindichteänderung nach Transformation ins B-Feld. c,g) Simulation der Spindichteveränderung im B-Feld. d) Differenz zwischen Abb. b) und c) bzw. h) Differenz zwischen Abb. f) und g) zur Beurteilung der Simulationsgenauigkeit.

7.4.4.13 Diffusion von 3CP(Isopropanol)@10%-UKON3L-AG

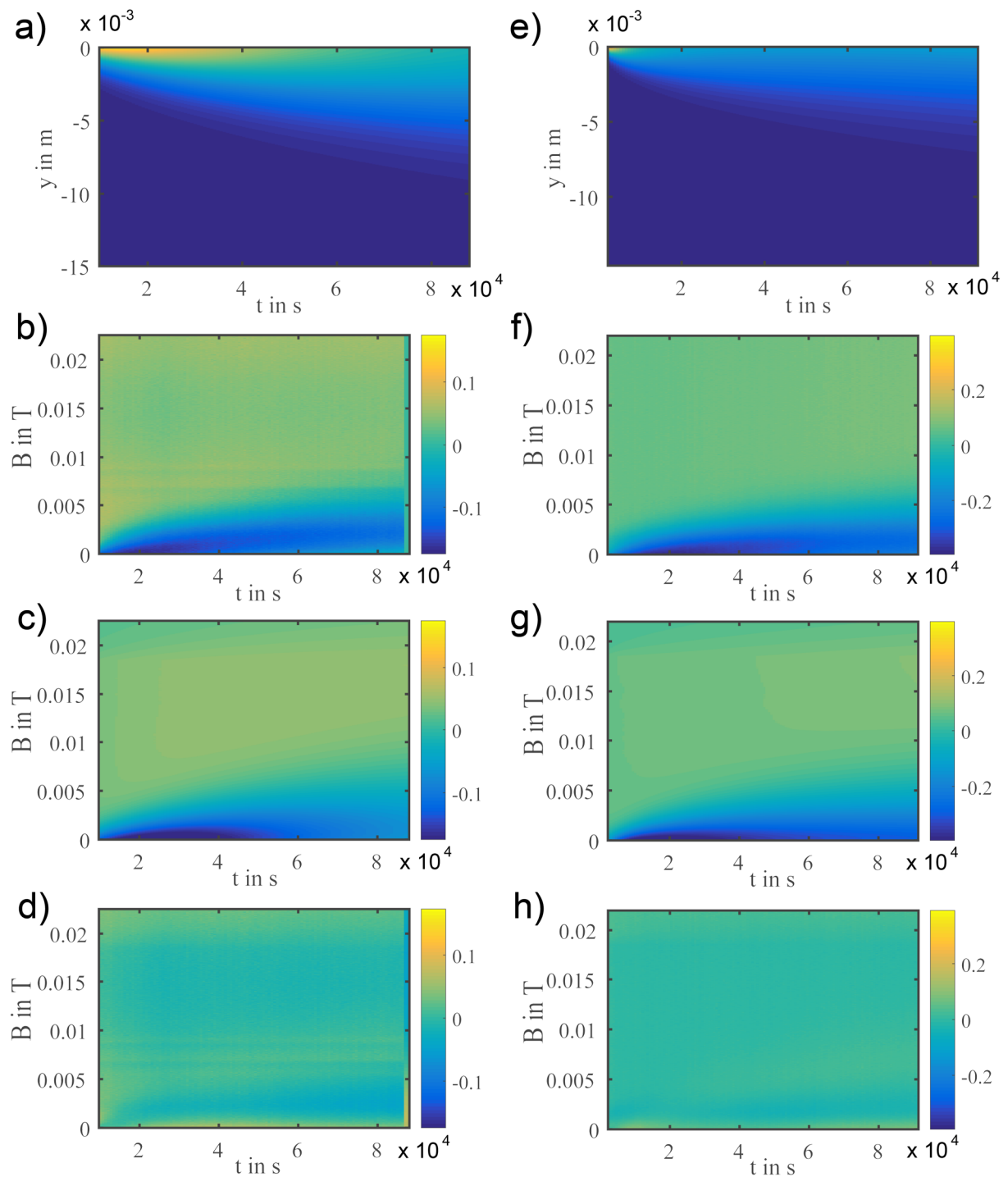


Abbildung 90. Diffusion von (+)3CP (a-d) und (-)3CP (e-h) in Isopropanol durch das monolithische Aerogel 10%-UKON3L-AG. a,e) Örtliche und zeitliche Spindichteveränderung entlang der Diffusionsrichtung durch das Material b,f) Experimentelle Spindichteänderung nach Transformation ins B-Feld. c,g) Simulation der Spindichteveränderung im B-Feld. d) Differenz zwischen Abb. b) und c) bzw. h) Differenz zwischen Abb. f) und g) zur Beurteilung der Simulationsgenauigkeit.

7.4.4.14 Diffusion von 3CP(Ethanol)@10%-SER-AG

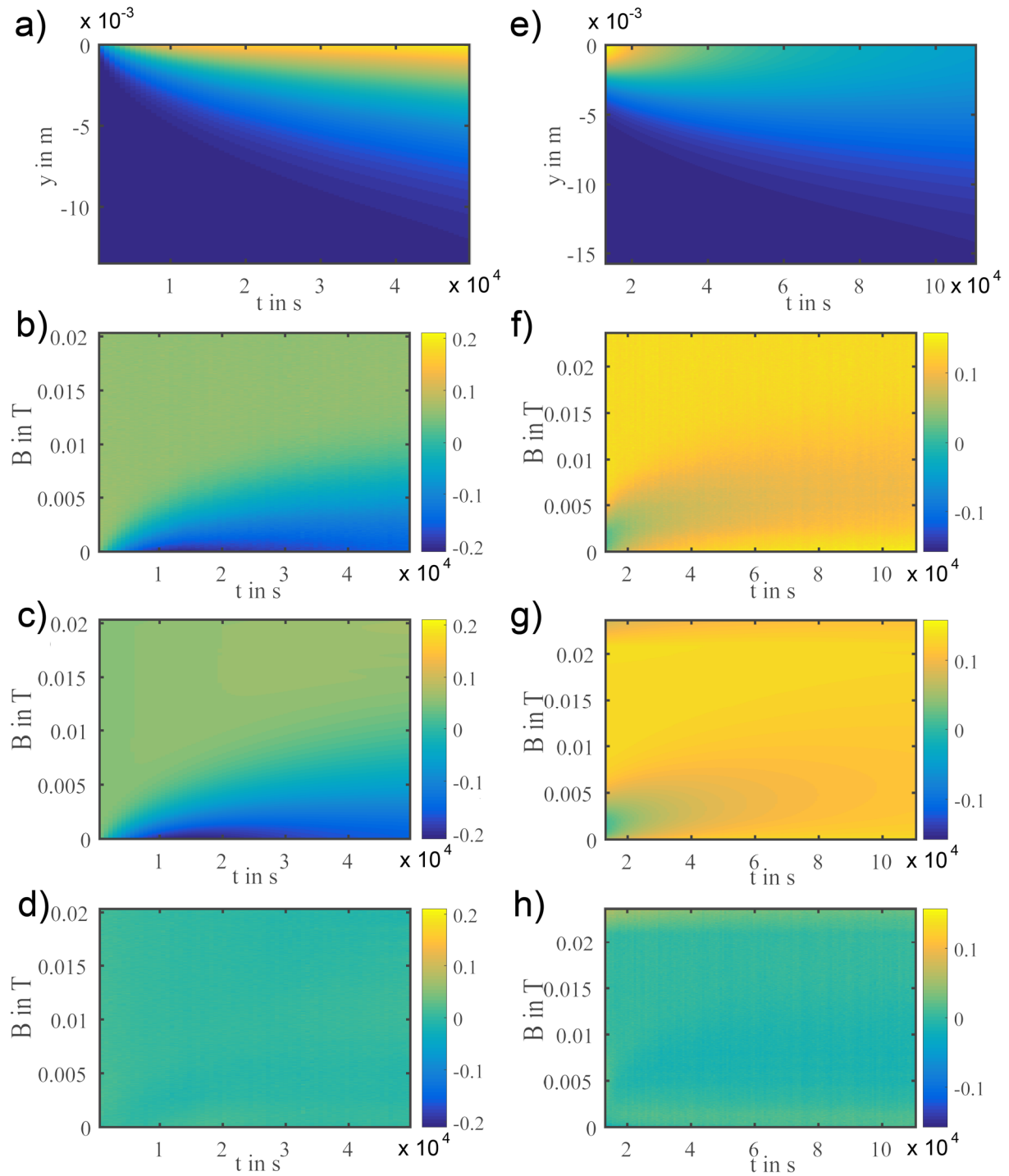


Abbildung 91. Diffusion von (+)3CP (a-d) und (-)3CP (e-h) in Ethanol durch das monolithische Aerogel 10%-SER-AG. a,e) Örtliche und zeitliche Spindichteveränderung entlang der Diffusionsrichtung durch das Material b,f) Experimentelle Spindichteänderung nach Transformation ins B-Feld. c,g) Simulation der Spindichteveränderung im B-Feld. d) Differenz zwischen Abb. b) und c) bzw. h) Differenz zwischen Abb. f) und g) zur Beurteilung der Simulationsgenauigkeit.

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Sebastian Polarz für das sehr interessante Thema. Ich danke ihm für die Freiheit, das Thema nach meinen Vorstellungen zu entwickeln und die hilfreichen Diskussionen während der gesamten Zeit.

Prof. Dr. Malte Drescher danke ich für die fortdauernde Hilfe bei allen ESR-bezogenen Fragen, die Bereitstellung seines Equipments ohne das diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Prof. Dr. Michael Kovermann danke ich für die Übernahme des Vorsitzes bei der mündlichen Prüfung.

Ich danke Prof. Dr. Rainer Winter für die Bereitstellung seines ESR-Spektrometers.

Martin Spitzbarth danke ich für die gute Zusammenarbeit über verschiedene Kooperationsprojekte hinweg, die hilfreichen Diskussionen und den Einsatz um immer noch bessere Ergebnisse zu erzielen und sich nicht mit dem ersten zufrieden zu geben.

Ebenso danke ich Andreas Schachtschneider für die produktive Zusammenarbeit und die Hilfestellung bei der Synthese von Aerogelen und der überkritischen Trocknung.

Stefan Scheerer und Steffen Oswald danke ich für die wiederholte Hilfe mit dem ESR-Spektrometer, wenn es mal wieder aus unerfindlichen Gründen nicht gemacht hat, was es sollte.

Ich danke Julia Gehring, Andreas Schachtschneider und Mengdi Chen für die Aufnahme der SEM-Abbildungen.

Martin Luka, Stefanie Hermann und Bastian Trepka danke ich für die Aufnahme der TEM-Abbildungen.

Alexander Klaiber und Stefanie Hermann danke ich für die Aufnahme der ESI-MS-Spektren.

Ich danke Ulli Haunz und Anke Friemel für die Hilfe am Flüssig- und Festkörper-NMR. Ulli Haunz danke ich besonders für seinen Einsatz bei der wiederholten Kontaktaufnahme mit Bruker und der Lösung diverser Spektrometerprobleme.

Mykhailo Azarkh und Patrick Braun danke ich für die hilfreichen Diskussionen zur Interpretation und Simulation der ESR-Spektren.

Dr. Klaus Boldt, Adrian Donner, Martin Spitzbarth, Sebastian Sutter und Stefanie Hermann danke ich für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Mein Dank geht an alle Praktikanten und Studenten, mit denen ich über die Jahre zusammengearbeitet und unterstützt haben. Dies waren, Cornelia Schneider, Jaanus Liigand, Hannah Bronner, Philipp

Menold, Michael Seybold, Alexander Letzel und Patricia Groß. Außerdem danke ich Christian Fischer und Tobias Lemke für die gute Zusammenarbeit im Rahmen von Kooperationsprojekten.

Den Alumni Stefan Dilger und Steve Landsmann danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen.

Der ganzen AG Polarz danke ich für die schöne gemeinsame Zeit, die gute Zusammenarbeit und für die vielfältigen Hilfestellungen. Außerdem danke ich Julia Gehring für die die schöne Zeit und gute Atmosphäre im Labor.

Meinen Eltern möchte ich danken für die Unterstützung und den Rückhalt während meines ganzen Studiums und der Promotion.

Meiner Frau Lisa danke ich für die entgegengebrachte Geduld und Unterstützung während der Promotion und die schöne gemeinsame Zeit.