



# Bachelorarbeit

## Sulfonsäure-basierte Xerogele mit katalytischer Aktivität

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von  
Oleg Greyz

Köln, 30. November 2020

Erstgutachter: Prof. Dr. Barbara Milow  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias Wickleder

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, Oleg Greyz, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

### **"Sulfonsäure-basierte Xerogele mit katalytischer Aktivität"**

selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht.

---

(Ort, Datum)

---

(Unterschrift)

1.	<b>EINLEITUNG</b> .....	1
2.	<b>STAND DER TECHNIK</b> .....	2
2.1.1.	Definition der Aerogele .....	2
2.1.2.	Organische Xero- und Aerogele .....	4
2.1.3.	Heterogene Katalyse <sup>[24]</sup> .....	10
2.1.4.	Anwendung von Aerogelen in der heterogenen Katalyse .....	13
2.1.5.	Fischer-Veresterung in der heterogenen Katalyse.....	15
3.	<b>ZIELSETZUNG</b> .....	17
4.	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	18
4.1.	<b>Entwicklung der Syntheseroute</b> .....	18
4.2.	<b>Charakterisierung der Sulfonsäure-Aerogele</b> .....	20
4.2.1.	Untersuchung der Porosität.....	20
4.2.2.	Untersuchung der elementaren Zusammensetzung .....	22
4.2.3.	Thermogravimetrische Untersuchung .....	23
4.3.	<b>Untersuchung der katalytischen Aktivität</b> .....	30
4.3.1.	Untersuchung der katalytischen Aktivität mittels Kernspinresonanzspektroskopie .....	30
4.3.2.	Untersuchung der katalytischen Aktivität mittels Hochleistungsflüssigchromatographie .....	35
5.	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	38
6.	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	40
6.1.	<b>Allgemeine Arbeitsweise</b> .....	40
6.1.1.	Chemikalien .....	40
6.2.	<b>Methoden und Geräte</b> .....	40
6.2.1.	Prozesse in der Synthese der PS-RF Aerogele .....	40
6.2.2.	Helium-Pyknometrie .....	40
6.2.3.	Sand-Pyknometrie .....	41
6.2.4.	Element-Analyse.....	41
6.2.5.	Thermogravimetrie mit Infrarotspektroskopie .....	41
6.2.6.	Fischer-Veresterung .....	41
6.2.7.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	41
6.2.8.	Analytische Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC).....	41

<b>6.3. Synthesen</b> .....	<b>42</b>
6.3.1. Darstellung einer <i>p</i> -Phenolsulfonsäure-Lösung .....	42
6.3.2. Darstellung von RF- <i>p</i> -Phenolsulfonsäure gemäß Route 1 .....	43
6.3.3. Darstellung von RF- <i>p</i> -Phenolsulfonsäure gemäß Route 2 .....	44
6.3.4. Darstellung von Essigsäurebenzylester .....	46
<b>7. LITERATUR</b> .....	<b>47</b>
<b>8. ANHANG</b> .....	<b>49</b>

## Abkürzungsverzeichnis

RF	Resorcin-Formaldehyd
R/F	Resorcin-Formaldehyd-Verhältnis
R/C	Resorcin-Carbonat-Verhältnis
RF0	RF-Rezept
CA	Kohlenstoff-Aerogel
PS	<i>p</i> -Phenolsulfonsäure
NPS	Natrium- <i>p</i> -Phenolsulfonat
NPS/(R+NPS)	Natrium- <i>p</i> -Phenolsulfonat-Resorcin Verhältnis
RT	Raumtemperatur (23 °C)
°C	Grad Celsius
PS/(R+PS)	<i>p</i> -Phenolsulfonsäure-Resorcin-Verhältnis

# 1. Einleitung

Aufgrund des stetig steigenden globalen Energiebedarfes<sup>[1]</sup> und den damit verbundenen Treibhausgasemissionen müssen kontinuierlich innovative Lösungsansätze entwickelt werden um den damit verbundenen klimatischen Veränderungen entgegen zu wirken<sup>[2]</sup>.

Ein möglicher Lösungsansatz ist es den Energiebedarf industrieller Produktionsstätten, insbesondere der chemischen Industrie, zu verringern. Um chemische Verbindungen zu synthetisieren wird externe Energiezufuhr, welche die Energiebarrieren gewünschter chemischer Reaktionen überwinden kann, benötigt. Die externe Energiezufuhr besteht dabei meist aus Temperatur- oder Druckveränderungen. Die Energiebilanz bei solchen Prozessen ist oftmals ineffizient und nicht nachhaltig<sup>[3]</sup>.

Besonders Gleichgewichtsreaktionen benötigen die Aufwendung von hohen Temperaturen, Verwendung von Katalysatoren, Einsatz von nicht stöchiometrischen Verhältnissen der Edukte und aufwendigen Trennungspeduren, um eine ökonomische Ausbeute zu erhalten<sup>[4,5]</sup>.

Eine Alternative zu den vorher genannten Maßnahmen kann eine diffusiongetriebene separative Methode zur Manipulation des Gleichgewichts darstellen. Ein solcher Ansatz wurde bereits anhand von katalytisch aktiven porösen Polymeren durchgeführt<sup>[6,7]</sup>.

Eine weitere Klasse an Materialien, die solche Separationsprozesse ermöglichen könnten, sind Aerogele mit katalytischer Aktivität. Aerogele sind hochporöse Materialien, deren Hauptbestandteil Luft darstellt. Besonders interessant ist die Möglichkeit des Feintunings und der Funktionalisierung der Aerogele mit der Absicht diese anschließend in der heterogenen Katalyse zu verwenden. Dabei stimmen die strukturellen Eigenschaften von Aerogelen besonders gut mit den Voraussetzungen für effiziente heterogene Katalysatoren überein<sup>[8]</sup>.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung solcher katalytisch aktiven Aerogele. Dabei sollen speziell organische Aerogele, auf Resorcin-Formaldehyd (RF)-Basis, hinsichtlich ihrer Fähigkeit funktionalisiert zu werden, die damit verbundenen Strukturveränderungen und ihre katalytische Aktivität, untersucht und charakterisiert werden.

## 2. Stand der Technik

### 2.1.1. Definition der Aerogele

Aerogele sind hochporöse Materialien mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur. Die ersten Aerogele wurden 1931 am College of the Pacific in Stockton, Kalifornien von S.S. Kistler<sup>[9]</sup> beschrieben. Der Hauptbestandteil von Aerogelen ist Luft und sie sind charakterisiert durch hohe spezifische Oberflächen im Bereich von 100 m<sup>2</sup>/g bis 1600 m<sup>2</sup>/g, sehr niedrige umhüllende Dichten von 0,03 g/cm<sup>3</sup> bis 0,50 g/cm<sup>3</sup> und sehr hohe skelettale Dichten von 1,40 g/cm<sup>3</sup> bis 2,00 g/cm<sup>3</sup>, was zu Porositäten von 80 % bis 99 % führt<sup>[10]</sup>. Diese Eigenschaften machen Aerogele zu multifunktionalen Materialien in den verschiedensten Anwendungsbereichen wie Wärmeisolierung oder Leichtbau. Die Herstellung von Aerogelen verläuft über den Sol-Gel-Prozess, aus dem zunächst lösungsmittelhaltige „nasse Gele“ hervorgehen. Durch die Wahl einer geeigneten Trocknungsprozedur, wie der „überkritischen Trocknung“<sup>[9]</sup> oder Verdampfung (unterkritischen Trocknung)<sup>[11]</sup>, werden die nassen Gele je nach Schrumpfung während dieser Prozesse als „Aerogele“ oder „Xerogele“ bezeichnet (Abb. 3). Zudem wird zwischen organischen oder anorganischen Aerogelen/Xerogelen unterschieden. Zu den anorganischen Arten dieses Materials zählen Siliziumoxid - und Metalloxid-basierte Aerogele wie zum Beispiel TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub><sup>[12][13][14]</sup>. Organische Aerogele können allgemein aus allen organischen Stoffen, welche zum gelieren gebracht werden können, hergestellt werden<sup>[15][16]</sup>.

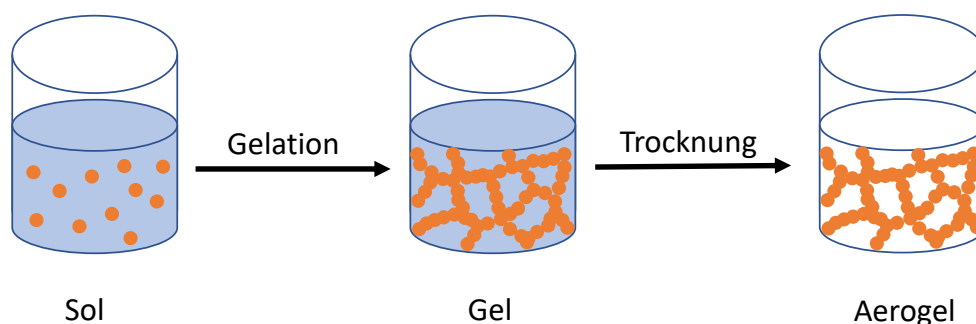


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses.

Im ersten Schritt des Sol-Gel-Prozesses bilden sich im Zuge der Keimbildung Primärpartikel, welche immer weiter durch Kollisionen mit weiteren Primärpartikeln und der Abfolge von Hydrolyse- und Kondensationschritten, wachsen. Eine Lösung mit solch kolloidalen Primärpartikeln wird als Sol (Abb. 1) bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Synthese agglomerieren die Primärpartikel und werden über reaktive Endgruppen miteinander verzweigt bis sich ein poröses Netzwerk mit Poren unterschiedlicher Größe (Abb. 2) ausbildet. Dieses poröse Netzwerk wird als Gel bezeichnet. Die dabei entstehenden Poren werden nach IUPAC in drei Klassen, den Mikroporen (<2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (>50 nm), unterteilt<sup>[17]</sup>.

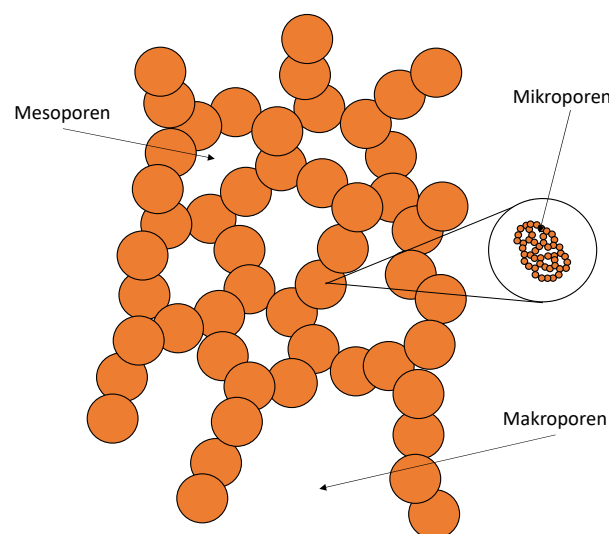


Abbildung 2: Theoretische Darstellung einer lokalen Domäne von dreidimensionalen Aerogelstrukturen.

Das Gel ist ein Zwei-Phasen-Gemisch, bestehend aus dem eingesetzten Material und dem umgebenden Lösungsmittel und besitzt die gleichen strukturellen Parameter wie das zu herstellende Aerogel. Bei dem Trocknungsprozess des Gels, über einen Verdampfungsprozess (unterkritische Trocknung), können die mit abnehmender Porengröße steigenden Kapillarkräfte zu einem Kollaps des Netzwerkes führen was zu Schrumpfung und/oder Zerstörung von monolithischen Gelen führen kann.

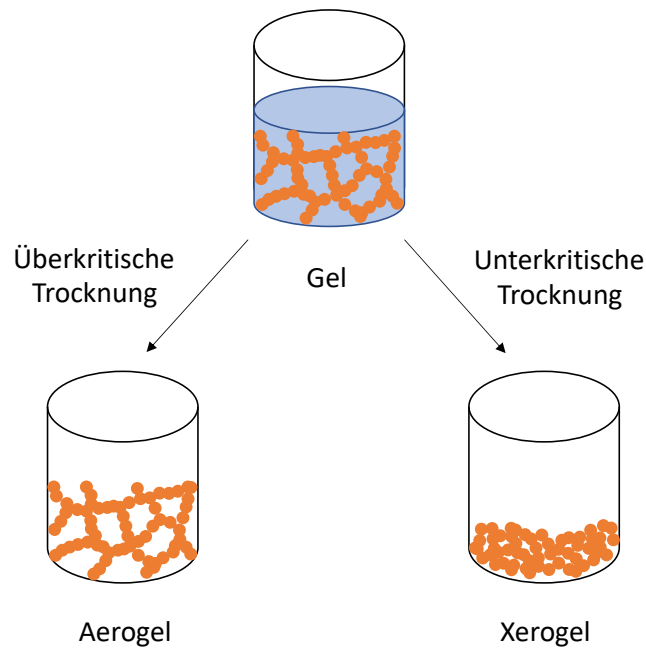


Abbildung 3: Unterscheidung von Aerogelen und Xerogelen definiert über den jeweiligen Trocknungsprozess.

### 2.1.2. Organische Xero- und Aerogele

Organische Xero- und Aerogele sind Polymere mit einer offenporigen Netzwerkstruktur. Der Chemiker Leo Hendrik Baekeland entwickelte 1909 durch die Polymerisation von Phenol und Formaldehyd den ersten vollsynthetischen Kunststoff namens Bakelit<sup>[18]</sup>. Zu seinen weiteren wissenschaftlichen Errungenschaften zählen zudem auch die Entwicklung von Novolak, ein Harz welches unter sauren Kondensationsbedingungen und Formaldehydüberschuss entsteht, und dem Resol-Typ Kunststoff Bakelit A, welcher unter alkalischen Kondensationsbedingungen und Phenolüberschuss entsteht (Abb. 4).

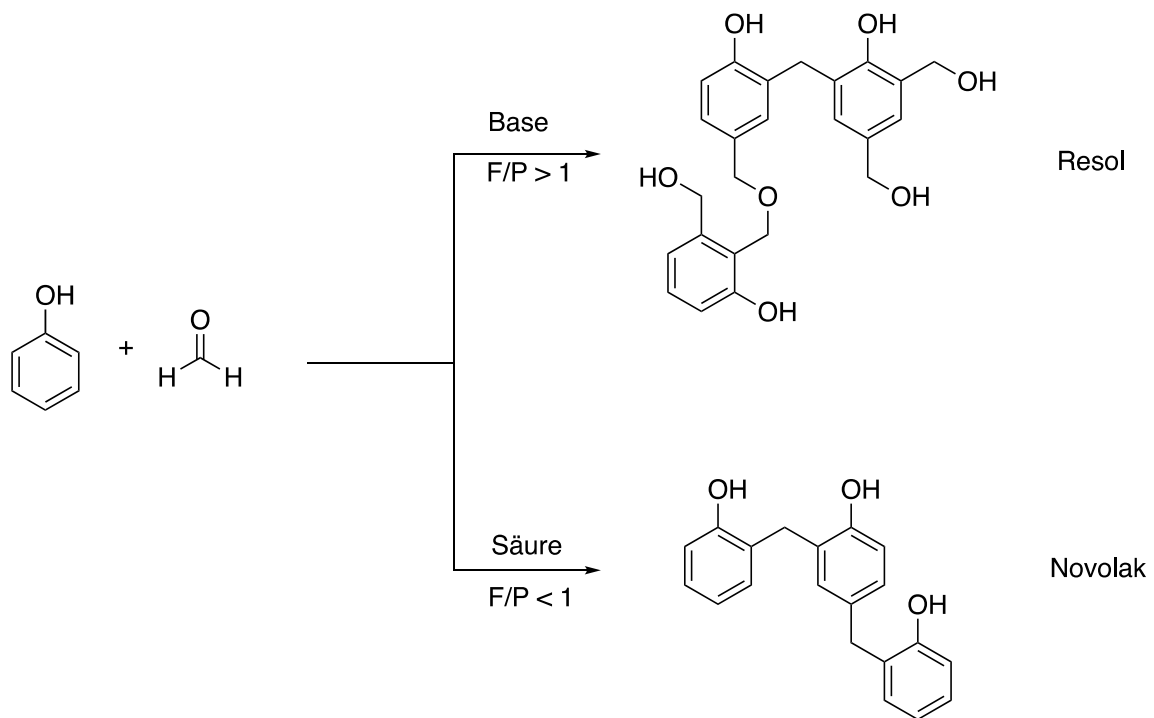


Abbildung 4: Schematische Darstellung von Novolak- und Resol-Harz.

Erst 85 Jahre später und fast 60 Jahre nach der ersten Synthese von Aerogelen<sup>[9]</sup> gelang 1989 R.W. Pekala die Herstellung von organischen Aerogelen auf Phenolharz-Basis<sup>[19]</sup>. Aufgrund der höheren Reaktivität wurde anstatt Hydroxybenzol (Phenol) 1,3-Hydroxybenzol (Resorcin) verwendet. Die auf Resorcin-Basis hergestellten Aerogele, bei Verwendung von Formaldehyd auch als RF-Aerogele bezeichnet, zählen zu den bekanntesten und am besten, bezüglich der Struktur und der Kontrolle dieser, charakterisierten organischen Aerogelen (Abb. 5).

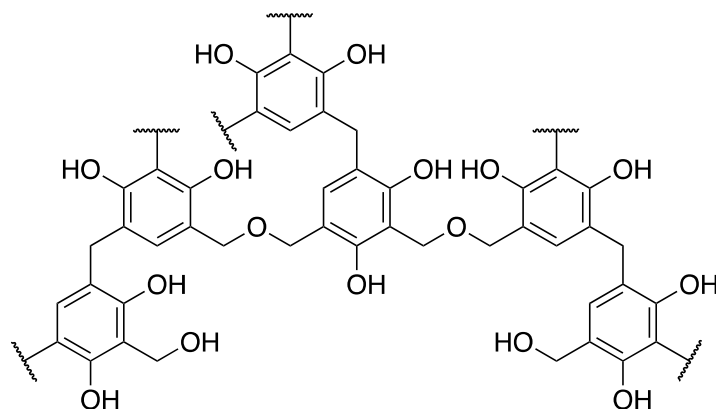


Abbildung 5: Struktur von RF-Aerogelen.

Der Sol-Gel-Prozess ist abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert und dem Verhältnis von Resorcin zu Formaldehyd (R/F) und einer ausgewählten Säure oder Base als Präkatalysator<sup>[20]</sup>.

Analog zu der Herstellung von Bakelit A können RF-Aerogele basenkatalysiert hergestellt werden (Abb. 6). Die Triebkraft dieser Synthese erfolgt durch die Erhöhung der Elektronendichte am Aromaten durch Deprotonierung (**1**). Dabei wird Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base verwendet. Das Resorcin kann an 2-,4- und 6-Position am Aromaten elektrophil substituiert werden. Wenn das Resorcin durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deprotoniert ist, wird es durch die Addition von Formaldehyd bevorzugt in *ortho-para*-Position hydroxymethyliert (**2**). Nach der ersten Hydroxymethylierung wird die zweite, in *ortho-para*-Position zu den Hydroxygruppe stehende, Stelle aktiviert und es kommt zur weiteren Hydroxymethylierungen. Die Hydroxymethylierung in *ortho-ortho*-Position ist möglich, zeigt aber aufgrund sterischer Hindernisse durch die benachbarten Hydroxygruppen eine geringere Reaktivität. Der für die Vernetzung verantwortliche Schritt ist die Bildung des reaktiven *ortho*-Chinomethids (**3**). Dieses Molekül wird nukleophil von einem hydroxymethylierten Resorcinmolekül angegriffen (**4.1**), wobei analog zum Resol-Typ ein Dimethylenetherüberbrücktes Dimer entsteht. Parallel dazu wird das *ortho*-Chinomethid auch vom Resorcinat-Molekül nukleophil und unter Rearomatisierung angegriffen, wobei sich ein Methylenüberbrücktes Dimer vom Novolak-Typ bildet (**4.2**). Durch die wiederholende Abfolge der Syntheseschritte (**1-4**) entsteht zunächst die kolloidale Lösung mit RF-Keimen (Sol), welche im Verlauf der Reaktion durch Quervernetzungen zu einem Polymergel (**5**) heranwächst.

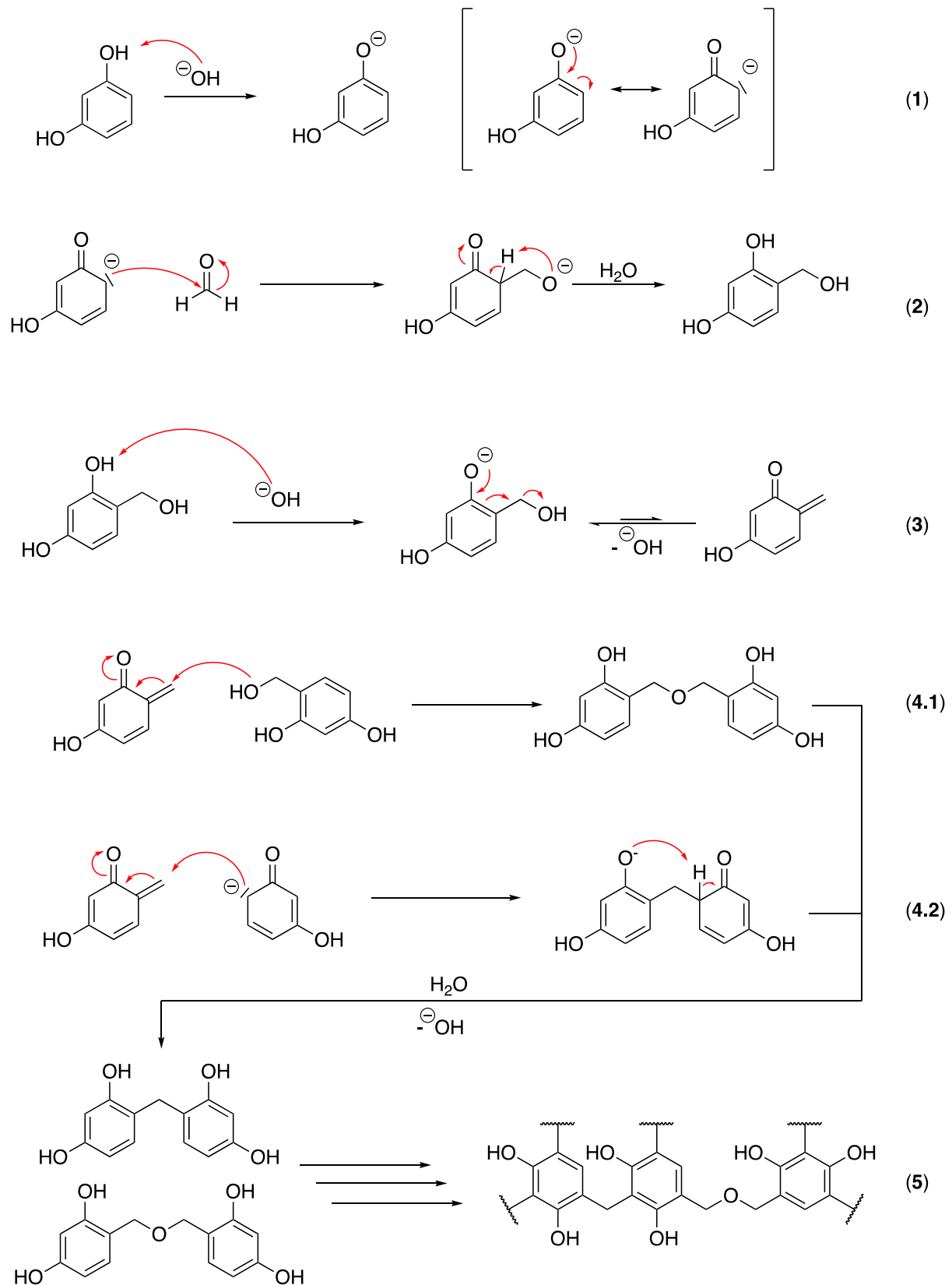


Abbildung 6 : Mechanismus der basenkatalysierten RF-Aerogel-Synthese.

Die säurekatalysierte Synthese von RF-Aerogelen (Abb. 7) ähnelt der Novolak-Synthese mit einem Überschuss an Formaldehyd. Die Reaktion wird nicht über das Resorcin initiiert, sondern über das Formaldehyd. Dabei wird durch die Säure die Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff verringert (1), damit es vom Resorcin über den aromatischen Ring nukleophil angegriffen werden kann. Dieser Schritt führt, analog zur basenkatalysierten RF-Synthese, zur Hydroxymethylierung von Resorcin (2). In einem sauren Milieu erfolgt die Kondensation über die Protonierung der Hydroxymethyl-Gruppe und anschließender S<sub>N</sub>2-Reaktion (4) verursacht durch das Resorcin. Alternativ kann durch die Protonierung der Hydroxymethyl-Gruppe das reaktive *ortho*-Chinomethid entstehen (3), welches durch ein Resorcinmolekül nukleophil angegriffen wird.

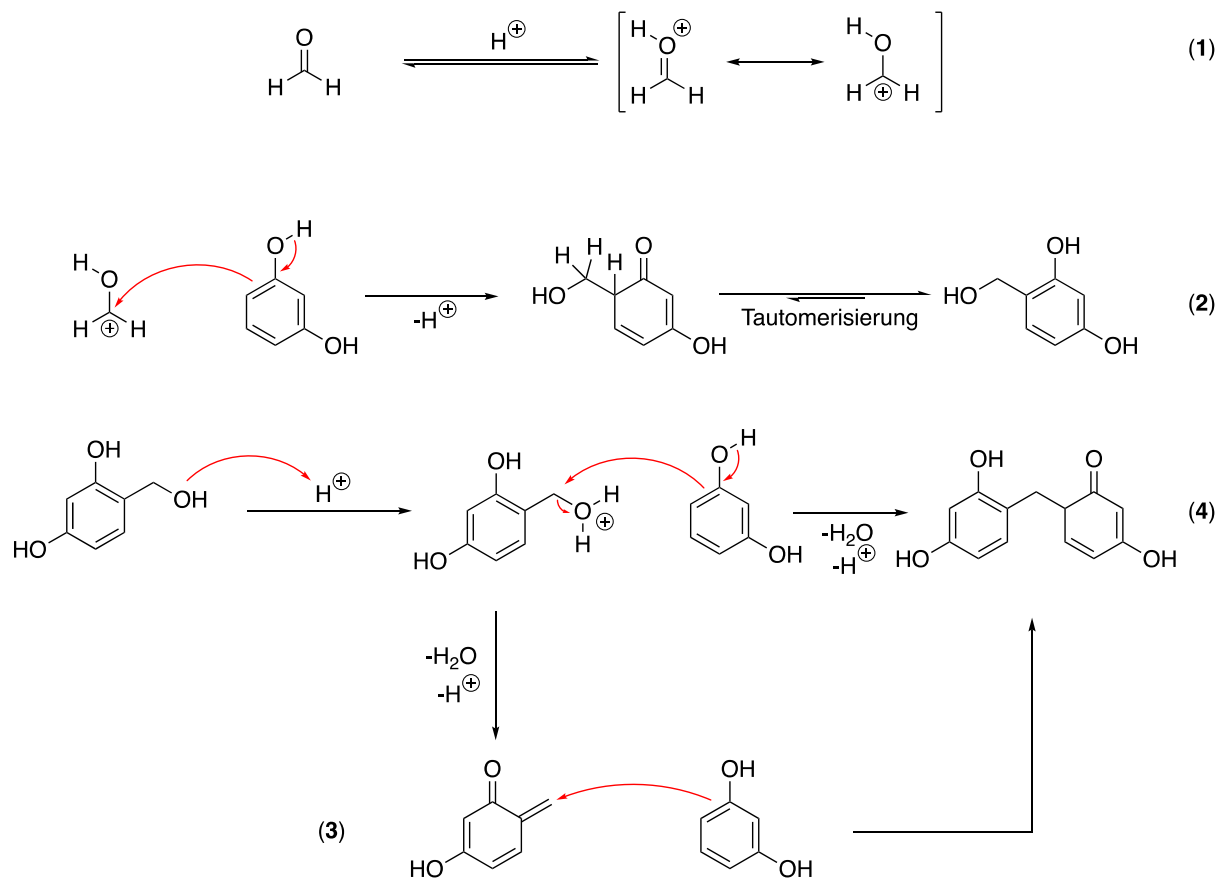


Abbildung 7: Mechanismus der säurekatalysierten RF-Aerogel-Synthese.

Eine dritte Möglichkeit ist die Kombination aus den vorherig beschriebenen Methoden. Dabei werden die kinetischen Vorteile der basen- und säurekatalysierten Synthese ausgenutzt. Während bei der basenkatalysierten Synthese die Addition begünstigt ist, wird während der säurekatalysierten Synthese die Kondensation unterstützt. Die Kombination beider Methoden führt zu einer Verkürzung der Gelationszeit von RF-Gelen<sup>[21]</sup>.

Wie bereits erwähnt, hängen die strukturellen Parameter wie die Dichte, die spezifische Oberfläche und die Porengröße von Faktoren wie der Temperatur, dem pH-Wert und dem Verhältnis der einzelnen Edukte, z.B. R/F oder Resorcin/Präkatalysator (R/C), ab. Die Temperatur beeinflusst insbesondere die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses. Zudem werden die strukturellen Parameter des Aerogels durch die Konzentration des Präkatalysators beeinflusst. RF-Aerogele mit einem niedrigen Verhältnis von Resorcin zu Präkatalysator ( $R/C < 50$ ) führen zu Mikroporen von 1-2 nm. Dabei nimmt mit zunehmenden R/C (50-1500) die Porengröße zu (bis 100 nm)<sup>[22]</sup>. Die Dichten von RF-Aerogelen nehmen mit abnehmenden R/C zu. Basenkatalysierte RF-Aerogele nach J. Fricke mit einem R/C von 1000 bis 1500<sup>[11]</sup> haben eine umhüllende Dichten von  $0,35 \text{ g/cm}^3$ , welche mit abnehmenden R/C bis zu  $1,20 \text{ g/cm}^3$ <sup>[11]</sup> steigen. Entgegengesetzt verhält sich die spezifische Oberfläche, denn diese nimmt mit zunehmenden R/C ab, weil die Partikelgrößen innerhalb des Netzwerkes zunehmen<sup>[23]</sup>. Der Einfluss vom R/C auf die strukturellen Parameter von RF-Aerogelen hängt mit dem pH-Wert des Sols zusammen (Abb. 8). Mit abnehmenden R/C steigt der pH-Wert und führt zu einer erhöhten Konzentration von Resorcinaten und Additionsreaktionen (Abb. 6 **(1),(2)**), was zu kompakten Aerogelen führt, welche durch hohe Dichten, sehr kleinen Poren und hohe spezifischen Oberflächen charakterisiert sind. Bei höherem R/C steigt der pH-Wert geringer, sodass die Konzentration von Resorcinaten geringer ist als bei niedrigem R/C. Dies verringert zudem die Geschwindigkeit der Additionsreaktion, erleichtert jedoch die Kondensation im Verlauf der Gelation. Zusammenfassend führt dies zu Aerogelen mit strukturellen Eigenschaften, welche bezüglich ihrer spezifischer Oberfläche und Porengröße, entgegengesetzt zu den Aerogelen mit kleinem R/C sind<sup>[20]</sup>.

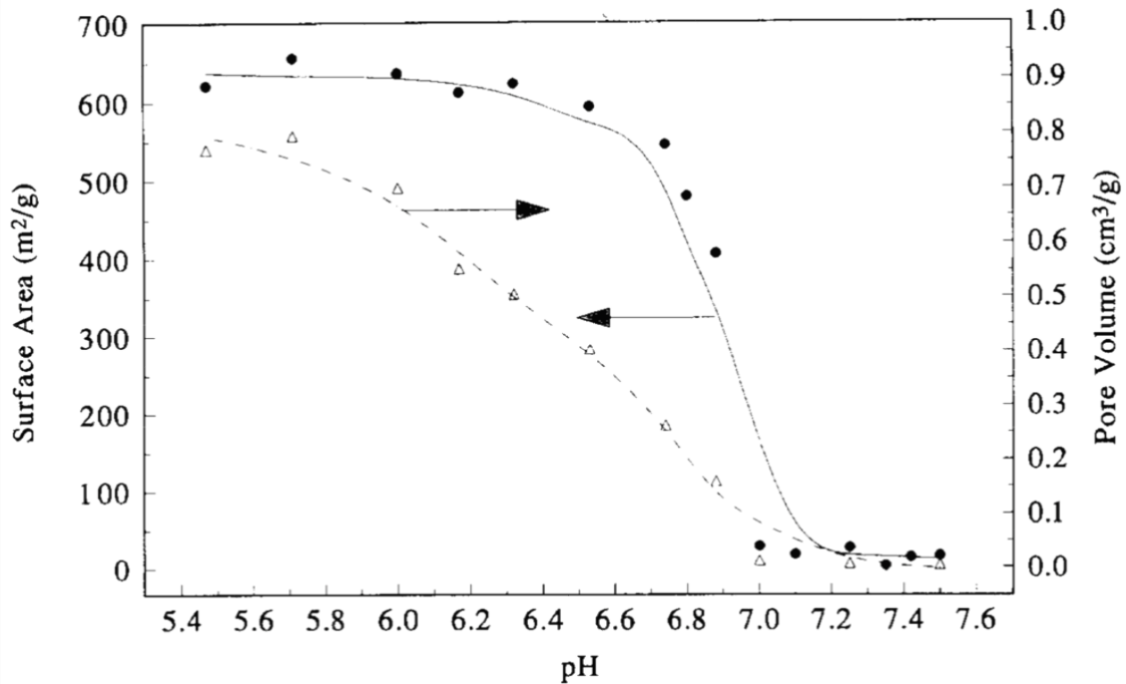


Abbildung 8: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (links) und Porenvolumen (rechts) vom pH-Wert, Lin und Ritter<sup>[20]</sup>.

Das Wissen über die Kontrolle der strukturellen Parameter führt dazu, dass Eigenschaften von RF-Aerogele speziell für die Anforderung ihrer späteren Anwendung eingestellt werden können.

### 2.1.3. Heterogene Katalyse<sup>[24]</sup>

Die Katalyse beschäftigt sich mit der Kinetik von chemischen Reaktionen, welche mit Hilfe eines Katalysators verändert werden, kann. Die Absicht ist es eine, Reaktion zu beschleunigen, die Selektivität einer Reaktion zu erhöhen oder Reaktionen zu ermöglichen, welche ohne die Hilfe eines Katalysators überhaupt nicht ablaufen würden. Definiert wird ein Katalysator als zusätzliche Komponente einer Reaktion, die aktiv an der Reaktion teilnimmt, aber in der Bilanz nicht verbraucht wird (Abb. 9). Dadurch benötigt man theoretisch nur geringe Mengen des Katalysators, um große Mengen an Produkt umzusetzen.

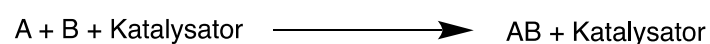


Abbildung 9: Bilanz einer katalysierten Reaktion.

Um eine Reaktion zwischen zwei Atomen oder Molekülen (A und B) durchführen zu können und zum Produkt (AB) zu kommen, muss eine Energiebarriere, die sogenannte Aktivierungsenergie  $E_a$ , überwunden werden. Ein Katalysator ermöglicht es, diese Energiebarriere, durch die Bildung von energetisch tieferliegenden Übergangszuständen, herabzusenken (Abb. 10).

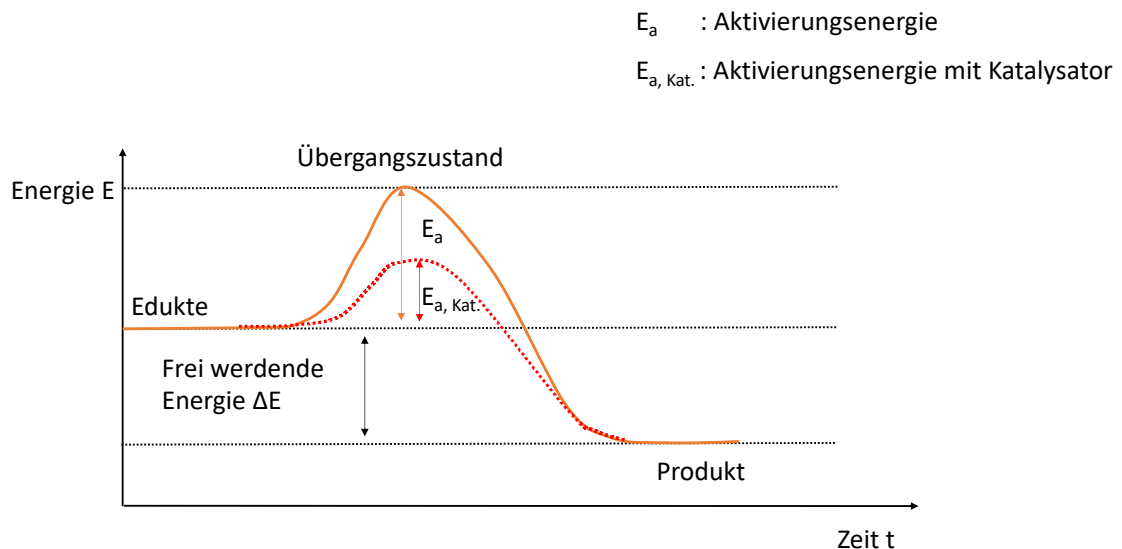


Abbildung 10: Energieprofil einer exothermen Reaktion ohne Katalysator (orange) und mit Katalysator (rot).

Katalysatoren können in *homogene* und *heterogene* Katalysatoren eingeteilt werden. Homogene Katalysatoren werden zur Reaktion gegeben und besitzen anschließend die gleiche physikalische Phase wie das Reaktionsmedium. Der Nachteil bei homogenen Katalysatoren ist die meist aufwendige Trennung der Produkte vom Katalysator nach der Reaktion. Heterogene Katalysatoren befinden sich nicht in der gleichen physikalischen Phase wie das Reaktionsmedium und es kommt zu Grenzflächenreaktionen. Der Ort, an dem die Reaktion der Edukte mit Hilfe des Katalysators stattfindet, bezeichnet man als „aktives Zentrum“. Für den Erfolg der heterogenen Katalyse ist es von Bedeutung, wie die Edukte zum aktiven Zentrum eines Katalysators gelangen. Damit sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der heterogenen Katalyse häufig Transportvorgänge, wie Diffusion, innerhalb des Katalysators. Dies bedingt, dass die zur Reaktion zubringenden Edukte mit dem Katalysator wechselwirken müssen. Die auftretende Wechselwirkung führt zur

Anlagerung von Edukten an der Katalysatoroberfläche (Adsorption). Das bedeutet, dass die aktiven Zentren eines heterogenen Katalysators eine aktive Oberfläche darstellen, die sich in der Adsorptionsphase befindet. Nach einer erfolgreichen Reaktion der Edukte in der Adsorptionsphase muss sich das Produkt vom Katalysator lösen (Desorption).

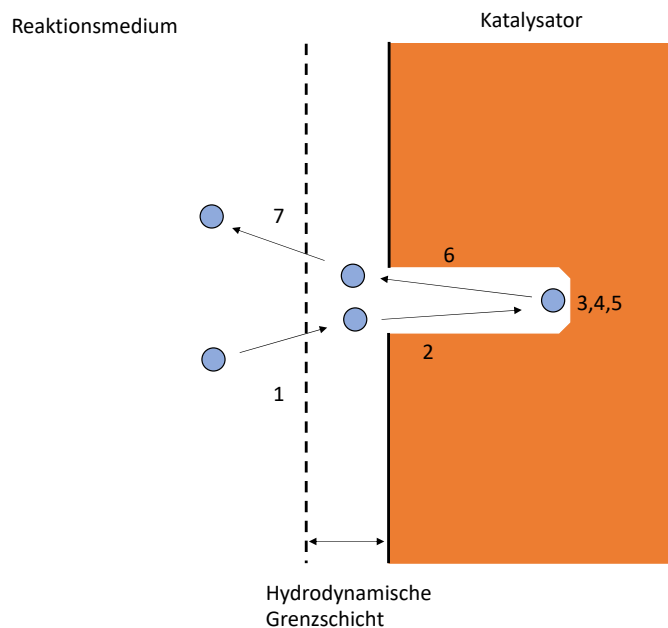


Abbildung 11: Darstellung der Diffusionsvorgänge in einem heterogenen Katalysator.

Allgemein kann der Verlauf einer Reaktion in/an einem heterogenen Katalysator in sieben Teilschritte (Abb. 11) unterteilt werden: Als Erstes kommt es zur Adsorption der Edukte aus dem Reaktionsmedium über die hydrodynamische Grenzschicht zur äußeren Oberfläche des Katalysators (1). Anschließend diffundieren die Edukte von der äußeren Oberfläche zum aktiven Zentrum, welches sich im Inneren der Katalysatoroberfläche (2). Dort adsorbieren die Edukte am aktiven Zentrum des Katalysators (3). Am aktiven Zentrum des Katalysators kommt es zur Oberflächenreaktion (4) und anschließender Desorption des Produkts vom aktiven Zentrum (5). Nach der Bildung des Produkts diffundiert dieses vom aktiven Zentrum zur äußeren Oberfläche des Katalysators (6). Zum Schluss gelangt das Produkt wieder über die hydrodynamische Grenzschicht zurück in das Reaktionsmedium (7).

Die Diffusionsvorgänge in der heterogenen Katalyse sind stark von den strukturellen Parametern des eingesetzten Katalysators abhängig, wie der Porosität der Porengrößen und der spezifischen Oberfläche. Eine sehr hohe Porosität führt zu einer

hohen inneren Oberfläche, was wiederum zu einer hohen Konzentration aktiver Zentren führen kann. Die Porengröße spielt eine entscheidende Rolle in der Selektivität. Ihre Größe bevorzugt oder begrenzt die Diffusion von Edukten oder Produkten zu oder aus den aktiven Zentren. Zusätzlich können bestimmte Porengrößen die Reaktivität von aktiven Zentren erhöhen und damit auch den Umsatz des Produkts<sup>[25]</sup>.

Diese Eigenschaften, führen zu dem Schluss, dass gute heterogene Katalysatoren hochporöse Materialien mit einer hohen inneren Oberfläche und einer zu kontrollierenden Porengrößenverteilung sein müssen.

#### **2.1.4. Anwendung von Aerogelen in der heterogenen Katalyse**

Über den Sol-Gel-Prozess hergestellte anorganische und organische Aerogele ermöglichen durch ihre strukturellen Eigenschaften den Zugang zu heterogenen Katalysatoren mit erhöhter Aktivität, Selektivität und höherer Langlebigkeit. Dabei dient in den meisten Fällen das Aerogel als Träger für die katalytisch aktive Spezies oder wirkt selbst als Säure-Basen-Katalysator<sup>[26]</sup>. Als katalytisch aktive Spezies werden Übergangsmetalle verwendet, die zum Beispiel für anorganische Aerogele in Form von Alkoxiden, kontrolliert mit in das hochporöse Netzwerk von Aerogelen während des Sol-Gel-Prozesses eingebaut werden können oder selbst das Netzwerk bilden<sup>[27-29]</sup>. Falls das Aerogel als Trägermaterial für die katalytisch aktive Spezies dienen soll, verwendet man am häufigsten Aerogele auf Silizium- oder Aluminium-Basis, da das Feintuning der Porengröße und der spezifischen Oberfläche sehr gut in der Literatur beschrieben ist und der Einbau von funktionalisierten Alkoxiden etabliert ist<sup>[10]</sup>. So wurden bereits metallbasierte Aerogele erfolgreich für die Anwendung in der heterogenen Hochtemperaturkatalyse (für partielle Oxidationen, Hydrierungen oder oxidative Kupplungen) hergestellt<sup>[30]</sup>. Als Alternative zu Silizium- oder Aluminium-Aerogelen, haben sich die Kohlenstoff-Aerogele in den letzten 30 Jahren auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften, wie Dichten von unter  $200 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[31]</sup>, spezifischen Oberflächen von bis zu  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[32]</sup> und guter elektrischer Leitfähigkeit von  $80 \text{ S}/\text{m}$  bis  $150 \text{ S}/\text{m}$ <sup>[33]</sup>, auch als Trägermaterial für heterogene Katalysatoren<sup>[34,35]</sup>, in den Fokus der Aerogel-Forschung gedrängt<sup>[36]</sup>. Die Herstellung von Kohlenstoff-Aerogelen erfolgt über die Carbonisierung von organischen Aerogelen, RF-Aerogelen, unter Ausschluss von Sauerstoff<sup>[22]</sup>. Die Infiltrierung durch Übergangsmetalle erfolgt über die Variation von Metall-Salzen, welche anstelle von Natriumcarbonat während des Sol-

Gel-Prozesses als basische Präkatalysatoren fungieren<sup>[35]</sup> oder über die Verwendung von Übergangsmetall-Komplex-Lösungen, welche monolithische RF-Aerogele infiltrieren und sich über Diffusionsvorgänge in den Poren der Aerogele einlagern<sup>[37]</sup>. Zusätzlich können Kohlenstoff-Aerogele aber auch über Gasphasenreaktionen, zum Beispiel mit Sulfonsäure-Gruppen, funktionalisiert werden, um als saure heterogene Katalysatoren für die Veresterung von Alkoholen mit Carbonsäuren zu dienen<sup>[38]</sup>. Nach aktuellem Stand werden RF-Aerogele selbst, trotz ihrer strukturellen Parameter, jedoch nicht als heterogene Trägerkatalysatoren beschrieben. Chemische Analogien zu den RF-Aerogelen sind Polymere und hierbei insbesondere speziell in der heterogenen Katalyse die funktionalisierten Polymere. In dieser Materialklasse gibt es sowohl metallbasierte Polymerkatalysatoren<sup>[39]</sup> als auch Säure-Basen-Katalysatoren<sup>[7]</sup>. Der Unterschied von funktionalisierten Polymeren, zu RF-Aerogelen ist ihre, geringere Porosität und kleinere spezifische Oberfläche und die daraus folgende geringere Thermostabilität des Materials<sup>[40]</sup>.

Eine graphische Zusammenfassung der Anwendung von Aerogelen in der heterogenen Katalyse ist der Abbildung 12 zu entnehmen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Aerogele aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften für den Einsatz als heterogene Katalysatoren eignen und das Bestreben nach Optimierung und Variation von Aerogelen für dieses Anwendungsgebiet weiterverfolgt werden sollte.

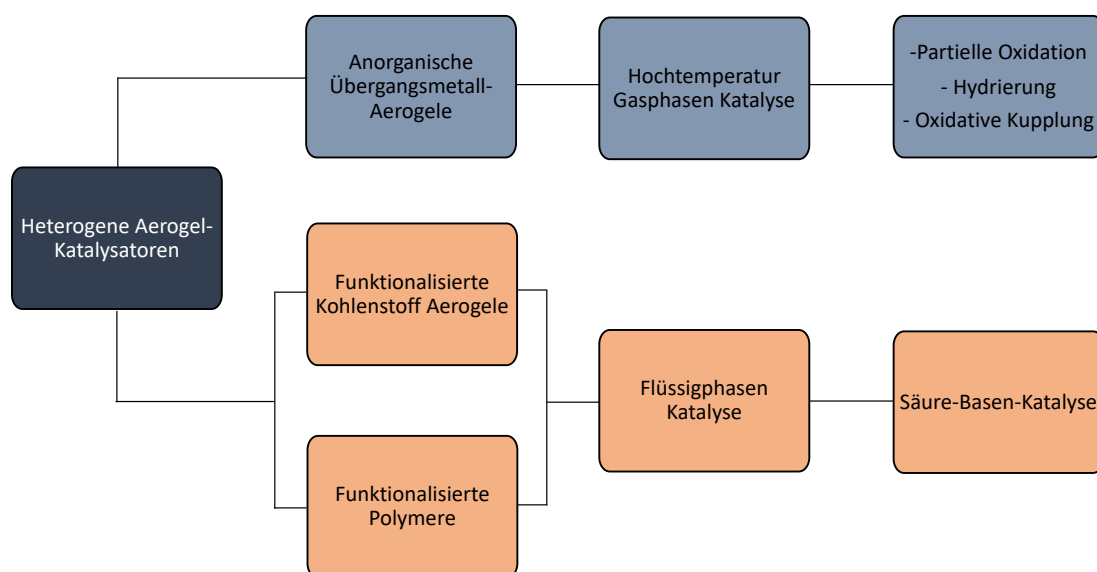


Abbildung 12: Mind-Map möglicher Aerogele und Polymere für die heterogene Katalyse.

### 2.1.5. Fischer-Veresterung in der heterogenen Katalyse

Die Fischer-Veresterung<sup>[41]</sup> ist eine säurekatalysierte Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol (Abb. 13). Der erste Schritt (1) beinhaltet die Protonierung der Carbonsäure um die Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffs zu erhöhen. Der Alkohol (2) fungiert als Nukleophil und greift am Carbonyl-Kohlenstoff an. Durch einen intramolekularen Protonenaustausch wird Wasser eliminiert (3). Das als Katalysator dienende Wasserstoff-Proton geht wieder in die Lösung über, um weitere Veresterungen zu initiieren. Die Fischer-Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, sodass man durch die Entfernung des Reaktionsnebenprodukts wie Wasser (zum Beispiel durch Destillation, die Verwendung von Molekularsieben oder durch Überschuss eines Edukts, in der Lage ist, das Gleichgewicht auf die Produktseite zu lenken.

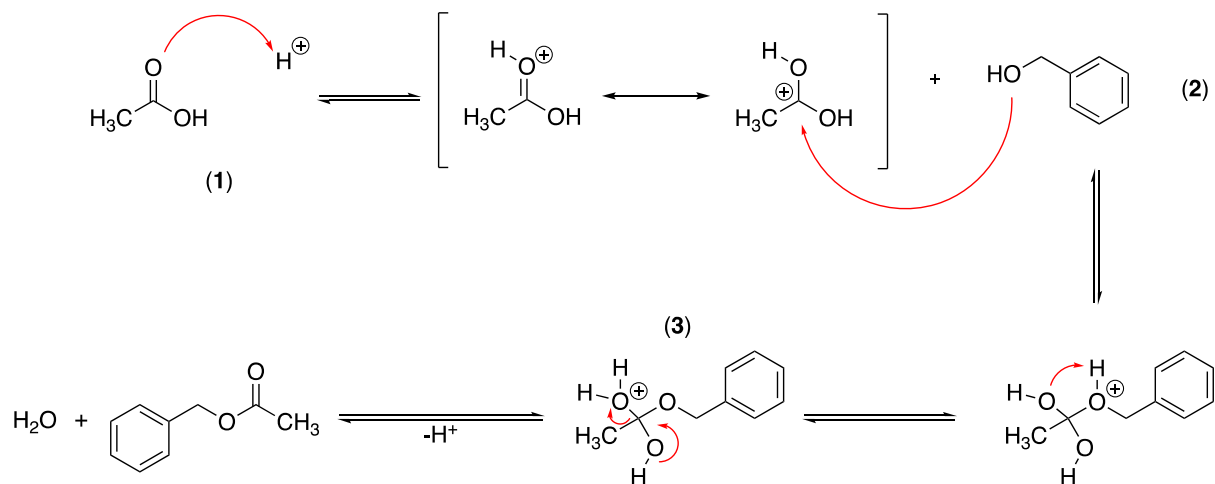


Abbildung 13: Mechanismus der Fischer-Veresterung am Beispiel der Synthese von Benzylacetat.

Produkte der Fischer-Veresterung, dem Carbonsäureester, sind Bestandteile von Klebern, Lacken, Kosmetikprodukten (Wachse) und Treibstoffen<sup>[7]</sup>. Großtechnisch wird ein Alkohol, eine Carbonsäure und ein saurer Katalysator in ein Reaktionssystem gegeben und durch Temperaturerhöhung zu Reaktion gebracht. Die Fischer-Veresterung wird auf industrieller Ebene durch die Abdestillation des Alkohol-Wasser-Azeotrops und simultanem Alkoholzuschuss auf die Seite des Carbonsäureester verschoben. Als heterogene saure Katalysatoren können Zeolithe, Ionenaustauschharze (Amberlyst 15) und saure Metalloxide dienen<sup>[4,5,42]</sup>.

Die Destillation des Alkohol-Wasser-Azeotrops führt zu dem Nachteil, dass Alkohol im Reaktionssystem im Überschuss zugegeben werden muss und dazu noch, aus

ökonomischer Sicht, aus dem Azeotrop regeneriert werden muss. Eine Lösung für dieses Problem fand die Gruppe um Y.Uozumi: Diese entwickelten ein Verfahren für die Fischer-Veresterung ohne die Abdestillation von Wasser für die Verschiebung des Gleichgewichts, sondern über die Phasentrennung vom Produkt. Dafür verwendeten Sie ein Sulfonsäure-funktionalisiertes makroporöses Polymer auf Basis von Phenolformaldehyd (Abb. 14).

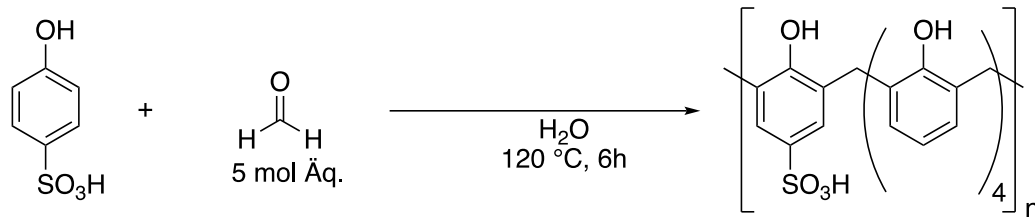


Abbildung 14: Darstellung von Polyphenolsulfonsäure Polymeren.

Das Polymer wurde aus der *p*-Phenolsulfonsäure, Formaldehyd im Überschuss und Wasser unter Rückflussdestillation hergestellt.

Mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie fand man heraus, dass während der Synthese 80 % der Sulfonsäure-Gruppen durch thermische Zersetzung verloren gehen. Das Polymer besitzt nach funktionalisierung eine spezifische Oberfläche von 11,5 m<sup>2</sup>/g, und die Porengröße beträgt 1-5 µm. Die getesteten Reaktionen mit aliphatischen kurz- und langkettigen, aromatischen Alkoholen und Essigsäure wurden in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 80 °C durchgeführt, und es wurden Ausbeuten von 80-95 % erhalten. Katalytischer Umsatz wird durch den Umstand, dass das Polymer eine hydrophile Oberfläche besitzt und die relativ polaren Edukte reagieren an den aktiven Zentren des Polymers zu unpolaren Produkten, wodurch es zu Phasentrennung und Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite kommt, erreicht<sup>[6,7]</sup>.

### 3. Zielsetzung

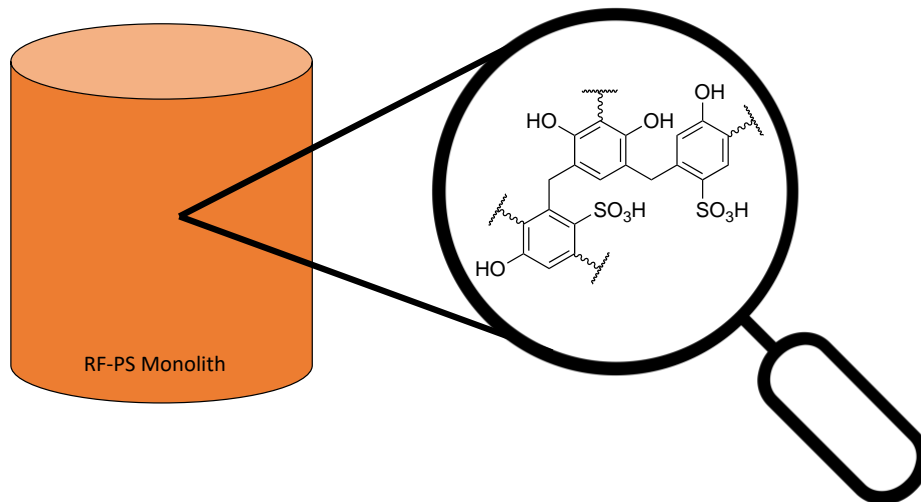


Abbildung 15: Schematische Darstellung eines RF-PS Monoliths.

Abgeleitet von der Arbeit von Y. Uozumi et al. war das Ziel dieser Arbeit RF-Aerogele *in-situ* zu funktionalisieren, die strukturellen Parameter zu charakterisieren und auf ihre katalytische Aktivität zu untersuchen. Als einzuführende saure, funktionelle Gruppe wurde hierfür die Sulfonsäure-Gruppe, welche durch den Einsatz von *p*-Phenolsulfonsäure über ein Sol-Gel-Prozess in das dreidimensionale Netzwerk von RF-Aerogelen eingebaut werden sollte.

Dazu sollte im ersten Schritt ein Rezept analog zur Synthese von hochporösen Aerogelen, mit dem Zusatz der *p*-Phenolsulfonsäure (PS), entwickelt werden. Zur strukturellen Charakterisierung war geplant, dass Gas- und Sandpyknometrische Verfahren verwendet werden soll. Über thermogravimetrische und optische Verfahren soll der Einbau und die Konzentration der Sulfonsäure-Gruppen verifiziert, beziehungsweise versucht zu quantifizieren, werden. Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Phenolsulfonsäure RF (PS-RF) Aerogelen in der Fischer-Veresterung, für Benzylalkohol und Essigsäure, soll, mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC), untersucht werden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Entwicklung der Syntheseroute

Als Aerogel-Rezept (Tab. 1) wurde eine Kombination aus Fricke und Lin/Ritter ähnliches schwach basenkatalysiertes Resorcin-Formaldehyd Aerogel<sup>[11][20]</sup> (RF0) verwendet, welches zuvor am Institut für Werkstofforschung (DLR) entwickelt wurde. Die strukturellen Parameter sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Das Rezept wurde aufgrund des hohen Feststoffanteils von 18 %, was sich für die unterkritische Trocknung eignet, der hohen Porosität und einer, in dieser Aerogel-Klasse, hoher spezifischen Oberfläche als zu funktionalisierendes Material gewählt.

Tabelle 1: Verhältnisse der verwendeten Edukte für die Herstellung von s-RF.

R/F	R/W	R/C
0,74	0,044	1500

Tabelle 2: Strukturelle Eigenschaften von s-RF Aerogelen.

	RF0
Umhüllende Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,3
Skelettale Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,2
Porosität [%]	70
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	<20
Porengröße [µm]	1

Da der pH-Wert des wässrigen Sols sehr großen Einfluss auf die strukturellen Parameter der Gele hat, musste im Rahmen dieser Arbeit eine Synthesemethode für Sulfonsäure-funktionalisierte RF-Aerogele entwickelt werden.

Die *p*-Phenolsulfonsäure als starke Säure ( $pK_s(\text{Benzolsulfonsäure}) = 0,7$ ) würde bei Zugabe zu einem starken Abfall des pH-Werts des Sols führen. Die Synthese von Aerogelen bei sehr niedrigem pH-Wert führt zu geschlossenen Polymeren, statt dem gewünschten hochporösen dreidimensionalen Netzwerk<sup>[20,43]</sup>. Daher wurden zwei Syntheserouten entwickelt: Bei der ersten Syntheseroute wurde eine wässrige *p*-

Phenolsulfonsäure Lösung mit Natronlauge versetzt um die Sulfonsäure-Gruppe zu neutralisieren (PS/(R+PS)). Für die zweite Syntheseroute wurde Natrium-*p*-Phenolsulfonat (NPS) als Feststoff verwendet (NPS/(R+NPS)) (Abb. 16.) Um die hergestellten Sulfonsäure-funktionalisierte RF-Aerogele mit einem RF0-Aerogel vergleichen zu können, wurde insbesondere darauf geachtet, dass das metallische Gegenkation von Natrium stammt, da als Base bei RF0  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwendet wird.

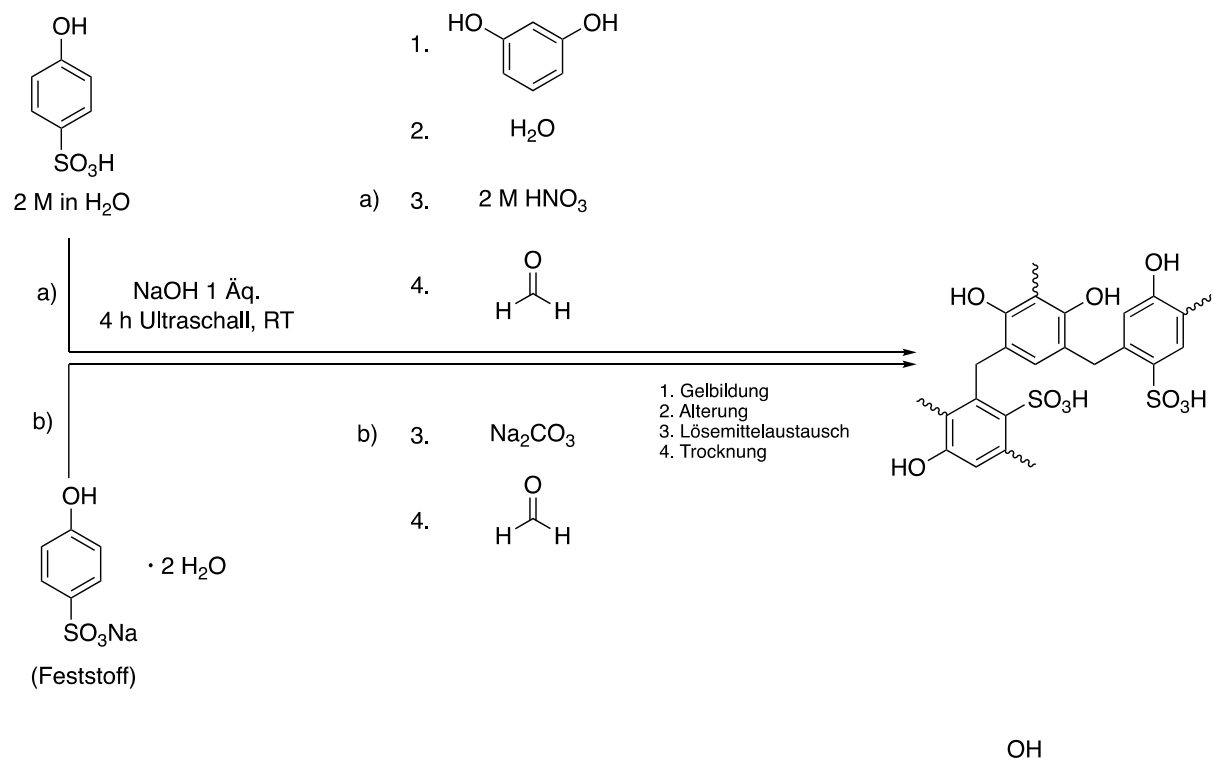


Abbildung 16: Darstellung von Sulfonsäure-basierten Aerogelen gemäß der zwei unterschiedlichen Syntheserouten: a) aus wässriger *p*-phenolsulfonsäure und b) aus Natrium-*p*-phenolsulfonat.

## 4.2. Charakterisierung der Sulfonsäure-Aerogele

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Charakterisierung der synthetisierten Aerogele. Zunächst wird die Porosität, welche charakteristisch sehr hoch sein soll, für das synthetisierte Material untersucht. Anschließend wurde über Thermogravimetrie, gekoppelt an ein IR-Spektroskop, der Einbau der PS in die dreidimensionale Aerogelmatrix überprüft.

### 4.2.1. Untersuchung der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität der Monolithen wurden mittels pyknometrischer Verfahren die umhüllenden und skelettalen Dichten gemessen. Dabei war es wichtig zu erkennen, welchen Einfluss *p*-Phenolsulfonsäure als zusätzlicher Baustein des dreidimensionalen Netzwerks von RF-Aerogelen auf die Porosität hat.

Die Porosität der hergestellten Proben wurde aus den Ergebnissen der Helium-Pyknometrie und Sand-Pyknometrie mit der folgenden Formel (1) berechnet

$$\phi = \left(1 - \frac{p_e}{p_s}\right) * 100 \% \quad (1)$$

Dabei ist  $\phi$ : die Porosität [%],  $p_e$ : die umhüllende Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] und  $p_s$ : die skelettale Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

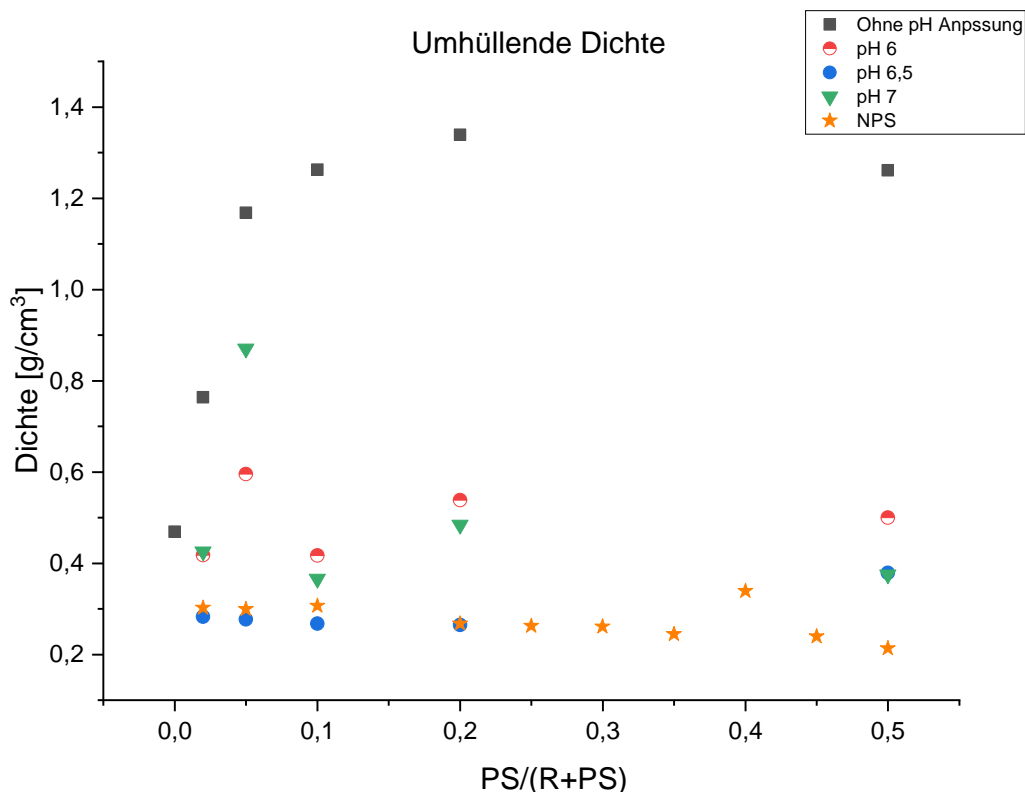


Abbildung 17: Umhüllende Dichten der hergestellten PS-RF-Aerogele.

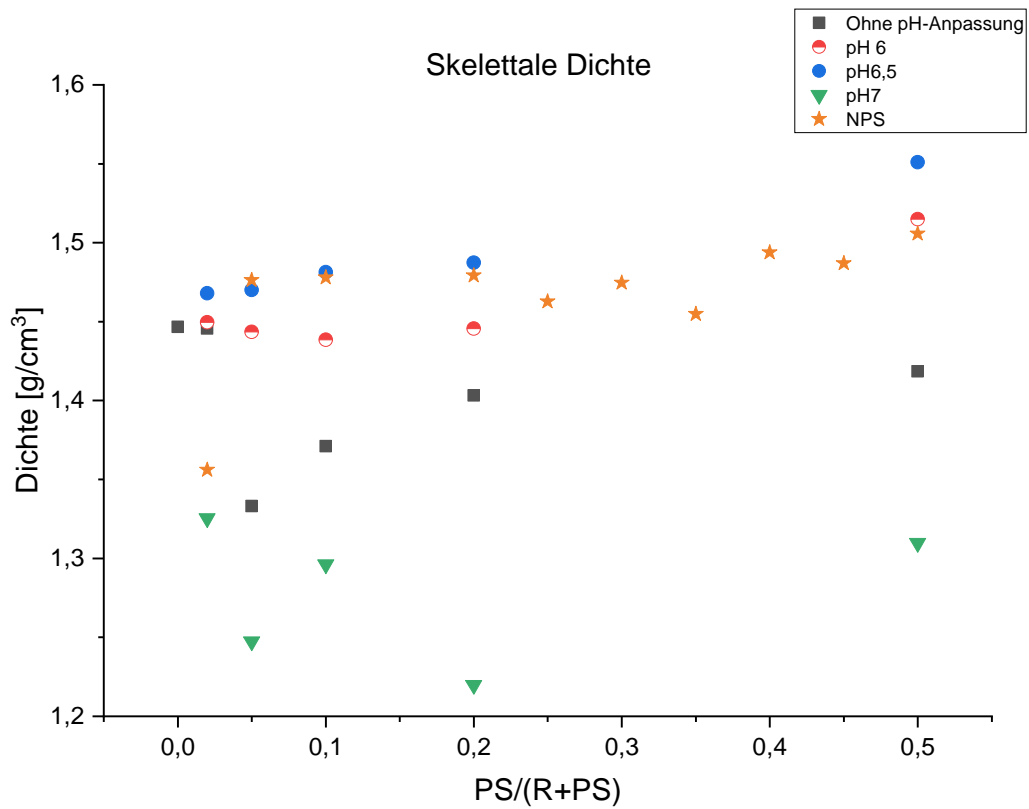


Abbildung 18: Messung der skelettalen Dichten der hergestellten PS-RF-Aerogele.

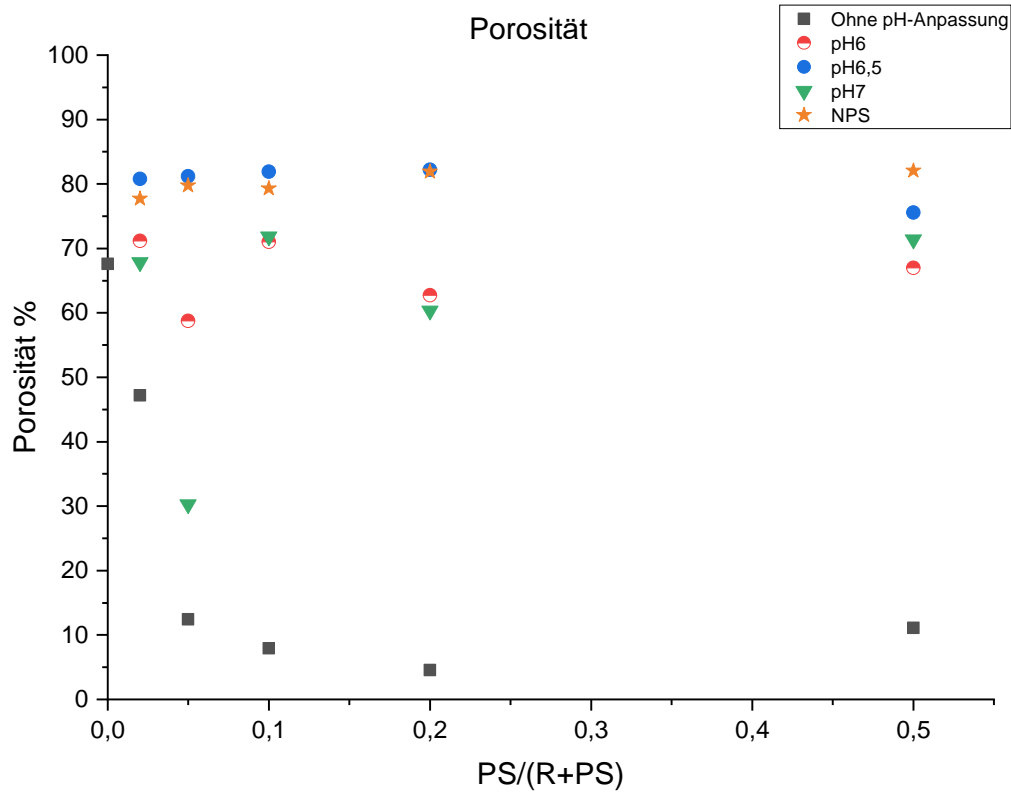


Abbildung 19: Ermittelten Werte der Porosität der hergestellten PS-RF berechnet nach Formel (1).

Die umhüllenden Dichten der Aerogele ohne pH-Anpassung ist deutlich höher als die der mit eingestellten pH-Werte (Abb. 17) und auch im Vergleich zum Aerogel, welches durch die Verwendung von NPS Dihydrat hergestellt wurde (Abb. 18). Außerdem ist die skelettale Dichte des Aerogels ohne pH-Anpassung genau so groß wie die der umhüllenden Dichte (Abb. 19, Abb. 20), was zu einer sehr geringen Porosität von 10 % (Abb. 21) führt. Die Aerogel Proben ohne pH-Anpassung sind im Ofen bis zu 50 % geschrumpft, was daran liegt, dass bei der Synthese, aufgrund des sehr hohen pH-Wertes von bis zu 8,5, viele Nanoporen entstanden sind. Dies lässt sich durch die unterkritische Trocknung und die damit verbundenen hohen Kapillarkräfte auf die Poren, welche das Netzwerk kollabieren ließen, erklären<sup>[44]</sup>.

Resorcin (1-,3-Dihydroxybenzol) und Phenol (Hydroxybenzol) weisen chemisch viele Ähnlichkeiten, wie die Struktur und die Substitution am Aromaten, auf. Da Phenol-Formaldehyde und RF-Aerogele bereits umfassend charakterisiert wurden<sup>[45][46]</sup>, kann man anhand der Ergebnisse sagen, dass der Einsatz der *p*-Phenolsulfonsäure die hohe Porosität von RF-Aerogelen nicht beeinträchtigt.

#### 4.2.2. Untersuchung der elementaren Zusammensetzung

Als Nachweis für den erfolgreichen Einbau von Phenolsulfonsäure (PS) ins RF-Netzwerk wurde die elementare Zusammensetzung mittels Elementaranalyse durchgeführt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Elementaranalyse

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Gesamt [%]
RF0	61,65	4,74	-	-	29,75	96,14
0,05 PS/(R+PS) pH6,5	61,80	4,54	-	-	-	69,34
0,10 PS/(R+PS) pH6,5	60,85	4,54	0,18	0,49	-	66,06
0,20 PS/(R+PS) pH6,5	55,85	4,69	0,40	2,12	-	63,06
0,20 PS/(R+PS) pH7,0	62,23	4,43	0,16	0,55	-	67,37
RF <sub>berechnet</sub>	64,75	4,59			30,66	100

Zum Vergleich wurde RF0 ebenfalls auf seine elementare Zusammensetzung untersucht. Der Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass das s-RF aus 30 % Sauerstoff und 62 % Kohlenstoff und 5 % Wasserstoff besteht, was mit den theoretisch berechneten

Werten der Verhältnisse übereinstimmt. Die Zusammensetzung von s-RF-Aerogelen hängt davon ab, ob sich während des Sol-Gel-Prozesses überwiegend Methylen- oder Dimethylenetherbrücken ausbilden und variiert theoretisch zwischen 28 % und 32 % Sauerstoffanteil. Da in dieser Arbeit ein schwach basenkatalysiertes Rezept verwendet wird, geht man von einem eher Resol-artigen Aerogel mit überwiegender Verknüpfung durch Dimethylenetherbrücken aus<sup>[10,47]</sup>. Die Sulfonsäure-Gruppe besteht aus drei Sauerstoffatomen und einem Schwefelatom was erwarten lässt, dass mit zunehmender Erhöhung des Gehalts an PS im Aerogel, sich der Sauerstoffgehalt erhöht und, dadurch bedingt, der Kohlenstoffanteil prozentual sinkt. Diese Tendenz lässt sich Anhand der Tabelle 3 für die Reihe mit einem pH-Wert von 6,5 bestätigen. Eine Probe mit einem Verhältnis von 0,20 PS/(R+PS) würde demnach 4 % Schwefel beinhalten. Dies würde bedeuten, dass jede fünfte Benzol-Einheit eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe besitzt. Das Ergebnis der Elementaranalyse ergab jedoch einen Schwefelgehalt von 2 %, was auf einen Verlust von 50 % der Sulfonsäure-Gruppen während der Synthese hinweist. Der Verlust der Sulfonsäure-Gruppen während der Synthese könnte durch die nur teilweise in das RF-Aerogel Netzwerk eingebauten PS, welche beim Waschen und Trocknen verloren gingen, erklärt werden. Die PS könnte auch während der Synthese der Sulfonsäure-Lösung im basischen Milieu und unter Einsatz von Ultraschall (Abb.16) teilweise hydrolysiert worden sein, wobei das 1-,4-Dihydroxybenzol und gasförmiges SO<sub>3</sub> entstanden sein könnte. Diese Annahme könnte mit weiteren spektroskopischen Verfahren, wie der Kernspinresonanzspektroskopie, verifiziert werden. Dennoch kann anhand der ermittelten Daten aus der Elementaranalyse bestätigt werden, dass der Einbau von *p*-Phenolsulfonsäure qualitativ erfolgreich war.

#### 4.2.3. Thermogravimetrische Untersuchung

Um die Konzentration der Sulfonsäure-Gruppen, welche erfolgreich in die synthetisierten Aerogele eingebaut werden konnten, zu quantifizieren, wurden thermogravimetrische Untersuchungen, gekoppelt an ein (*Fourier-Transformation Infrarot* Spektroskop) (FTIR)-Spektroskop, der Natrium-*p*-Phenolsulfonat-Reihe (NPS/(R+NPS)) durchgeführt und mit dem RF0 verglichen (Abb. 24). Das NPS/(R+NPS) gibt den Anteil an Phenolsulfonat im Polymer. Für NPS/(R+NPS) 0,2 bedeutet, dass auf ein Natrium-Phenolsulfonatmolekül vier Resorcinmoleküle kommen

und insgesamt besteht das Gerüst zu 20 % aus NPS. Anhand des NPS/(R+NPS) Verhältnisses wurde die Konzentration von Sulfonsäure-Gruppen berechnet. (Tab. 4).

Tabelle 4: Berechneter Anteil an Sulfonsäure-Gruppe in %

NPS/(R+NPS)	SO <sub>3</sub> H-Anteil in %	c(SO <sub>3</sub> H) in mmol/g
<i>NPS</i> • 2 H <sub>2</sub> O	35,0	4,3
0,50	24,3	3,0
0,40	20,7	2,5
0,30	16,1	2,0
0,25	14,4	1,8
0,20	11,6	1,4

Zunächst wird die TGA-Kurve des reinen NPS-Dihydrats im Temperaturbereich vom Start bis 200 °C betrachtet. Der Anteil an Wasser im NPS Dihydrat beträgt 15 % und dieser Massenverlust ist bis 150 °C erreicht. Die vollständige Entfernung von Wasser wird erst über dem Siedepunkt (100 °C) von Wasser erreicht, da dieses als Kristallwasser vorliegt. Im Temperaturbereich von 150 °C bis 300 °C bleibt das NPS Dihydrat relativ stabil, was mit dem Schmelzpunkt von NPS übereinstimmt. Ab 300 °C kommt es zur thermischen Zersetzung der Sulfonsäure-Gruppen was durch einen starken Abfall der TGA-Kurve gekennzeichnet ist. Der Anteil an Sulfonsäure-Gruppen im NPS Dihydrat beträgt 35 %. Dies deutet, wenn man den Massenverlust, verursacht durch den Verdampfungsprozess von Wasser, mit einbezieht, auf einen Gesamtmassenverlust von 50 % hin. Der Massenverlust von 50 % durch das Ausgasen von Sulfonsäure-Gruppen als SO<sub>3</sub>- und SO<sub>2</sub>-Gas und Wasser ist bei 520 °C erreicht. Bei noch höheren Temperaturen kommt es zu einem drastischen Massenverlust von weiteren 15 % durch die Verbrennung des Kohlenstoffgerüsts von NPS.

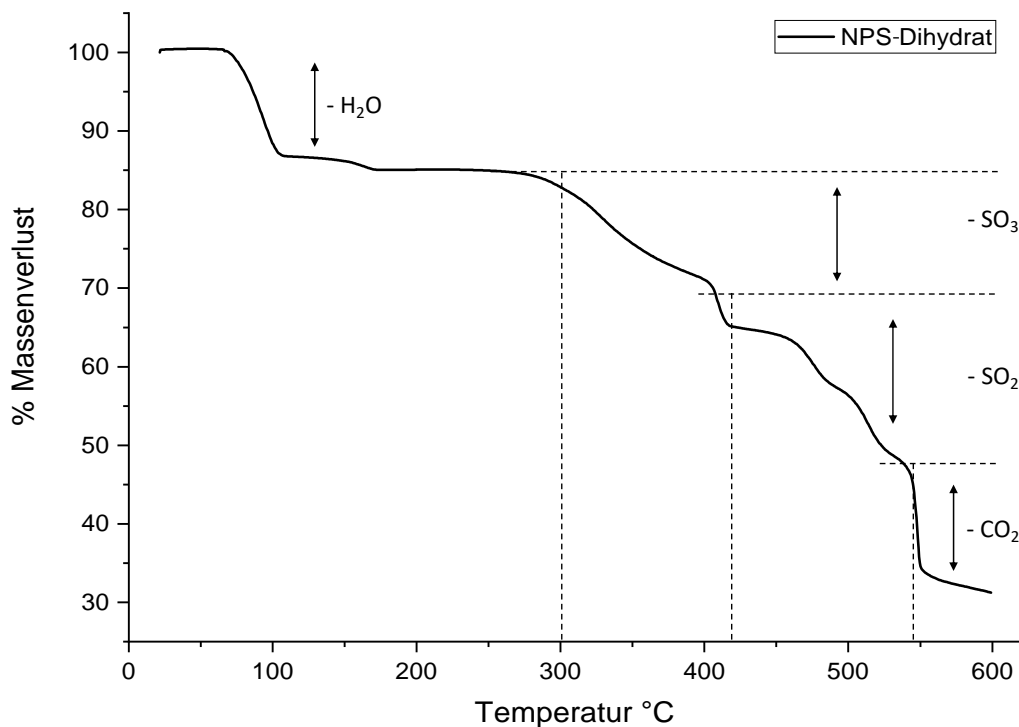


Abbildung 20: Massenverlust in Prozent in Abhängigkeit der Temperatur für NPS Dihydrat.

Um die Zersetzungsprozesse der Sulfonsäure-Gruppen im NPS Dihydrat und PS-RF genauer zu untersuchen wurden zudem IR-Spektren der entstehenden Gase während der thermogravimetrischen Messungen aufgenommen. Die aufgenommenen Signale im FTIR-Spektrometer wurden parallel zur Erhöhung der Temperatur aufgenommen, wobei die dargestellten Signale eine Mittelung der Signale über einen bestimmten Temperaturbereich sind. Für den Zersetzungsprozess der Sulfonsäure-Gruppen werden Schwingungsmoden für  $\text{SO}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Gas erwartet. So lässt sich anhand dieser, der Zersetzungsprozess und damit der mögliche erfolgreiche Einbau von PS in das Aerogelnetzwerk, verifizieren. Das FTIR-Spektrums von NPS-Dihydrat (Abb. 21) zeigt, dass im Temperaturbereich von 245-420 °C die S-O Streckschwingung bei  $\nu = 600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  und die Streckschwingungen von  $\text{SO}_3$  bei  $\nu = 1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  zu sehen sind, wenn man diese mit Literaturwerten vergleicht<sup>[48,49]</sup>. Von 245 °C bis 420 °C erkennt man, parallel zur S-O Streckschwingung, bei  $\nu = 3100\text{ cm}^{-1}$  aromatische C-H Streckschwingungen. Zusätzlich im Temperaturbereich von 245 °C bis 420 °C sieht man über  $\nu = 3500\text{ cm}^{-1}$  die O-H Streckschwingung, was alles insgesamt auf die PS zurückzuführen ist<sup>[50]</sup>. Ab 420 °C kommt es zur Zersetzung der Sulfonsäuregruppen und Bildung von  $\text{SO}_2$ -Gas, welche durch die Signale bei  $\nu = 1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  zu

erkennen sind<sup>[49]</sup>. Für den weiteren Verlauf lässt sich aus dem FTIR-Spektrum der Beginn der Verbrennung des Materials, durch die Bildung von CO<sub>2</sub>, deutlich ab 465 °C, bei  $\nu = 2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , erkennen.

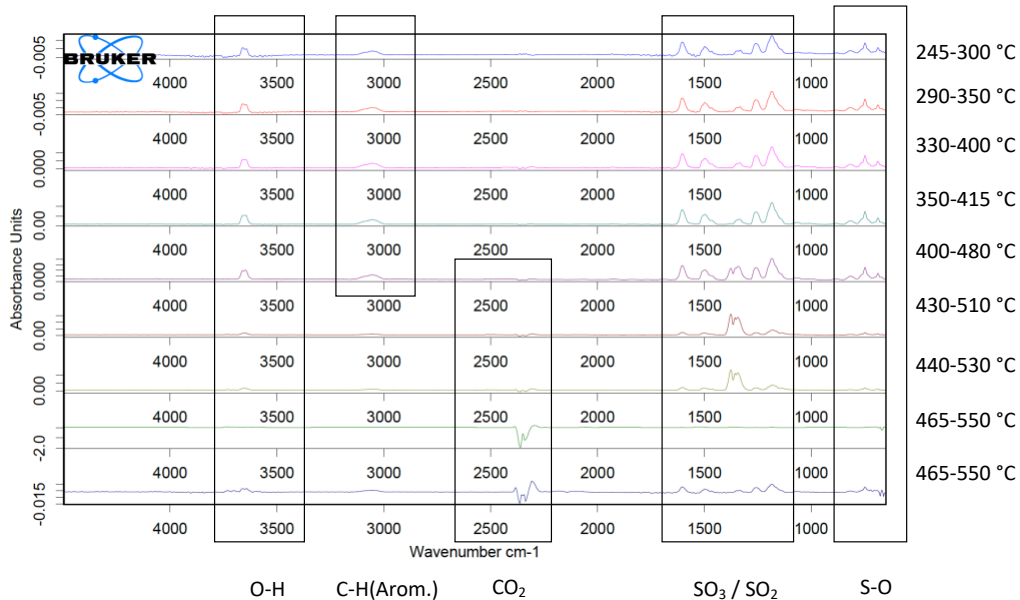


Abbildung 21: FTIR-Spektrum in ausgewählten Temperaturbereichen von NPS Dihydrat. Die gekennzeichneten Bereiche verdeutlichen die identifizierten Signale.

Im Vergleich aller TGA-Kurven der NPS Reihe mit dem NPS Dihydrat und RF (Abb. 24) im Bereich vom Start bis 200 °C lässt sich anhand des Massenverlustes erkennen, dass der Feuchtigkeitsgehalt mit zunehmendem Anteil an NPS zunimmt (Tab. 5). Das liegt daran, dass die PS hygroskopisch ist, wodurch das RF-PS mit zunehmendem NPS/(R+NPS) mehr Feuchtigkeit aus der Luft absorbieren kann. Betrachtet man nun den Temperaturbereich 100 bis 300 °C sieht man, dass das PS-RF deutlich thermostabiler ist als das RF. Während die NPS-enhaltenden Proben in diesem Bereich ihre Masse ziemlich konstant halten, sieht man einen sukzessiven Massenverlust des reinen RF ab 150 °C. Das könnte daran liegen, dass die Sulfonsäure-Gruppe im RF-Aerogel Gerüst stärkere Wasserstoffbrückenbindungen bildet, die das Gerüst stärker zusammenhalten<sup>[51]</sup>.

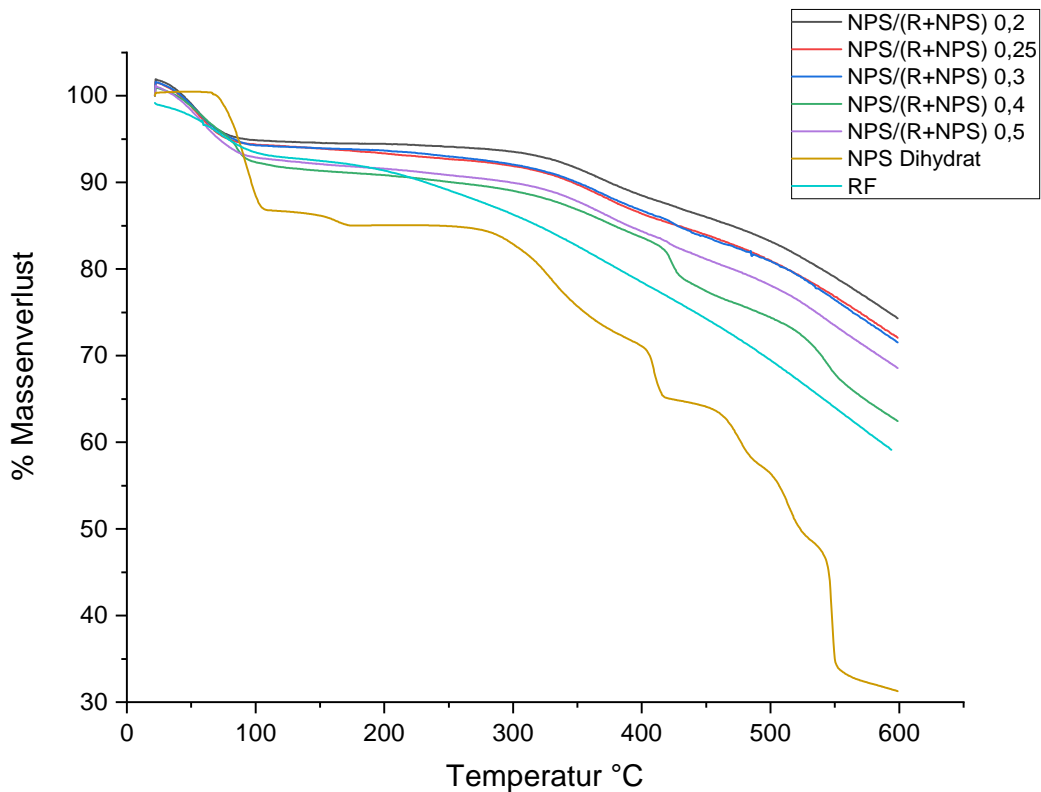


Abbildung 22: TGA-Kurven der gemessenen NPS/(R+NPS) -Reihe im Vergleich zu s-RF und reinem NPS Dihydrat.

Tabelle 5: Ermittelte Anteile an Wasser für die NPS/R+NPS -Reihe und NPS Dihydrat.

NPS/(R+NPS)	H <sub>2</sub> O-Anteil in %	Masse NPS/(R+NPS) ohne H <sub>2</sub> O in %
0,50	7,3	92,7
0,40	7,9	92,1
0,30	5,8	94,2
0,25	5,7	94,3
0,20	5,2	94,8
NPS • 2 H <sub>2</sub> O	15,0	85,0
RF0	6,7	93,3

Aus den Ergebnissen der TGA-Kurven und der FTIR Spektren von NPS kann nun die Konzentration der Sulfonsäure-Gruppen in PS-RF quantifiziert werden. Zuerst werden die Massenverluste durch die Zersetzung der Sulfonsäuregruppen im Temperaturbereich von 245°C bis 530 °C abgelesen. Aus dieser Information wurden die Massenverluste ermittelt (Tab. 6).

Tabelle 6: Massenverluste für ausgewählte Temperaturbereiche.

NPS/(R+NPS)	Massenverlust % im Bereich von 245-530 °C	Restmasse % nach 530 °C	Restmasse % berechnet aus Tab. 4,5	Restmasse % bei 600 °C
0,50	15,4	75,4	66,5	68,6
0,40	19,3	71,4	69,7	62,4
0,30	14,6	78,4	77,2	71,5
0,25	14,2	78,3	79,1	71,9
0,20	14,6	80,2	82,6	74,3
NPS•2 H <sub>2</sub> O	15,0	48,8	50,0	31,2
RF	22,8	66,8		59,1

Vergleicht man Tabelle 6 mit der Tabelle 4 erkennt man, dass die Massenverluste im Temperaturbereich von 245 °C bis 530 °C in etwa den berechneten Werten für den prozentualen Anteil an Sulfonsäure-Gruppen liegen. Die Abweichungen zu geringeren Massenverlusten können mit der Erhöhung der Thermostabilität, durch Bildung von stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen, und zu höheren Massenverlusten, durch thermische parallele Zersetzung der Hydroxygruppen des Resorcinmoleküls, erklärt werden. Somit ist die Quantifizierung der Konzentration der Sulfonsäure-Gruppen mittels TGA, welche an ein FTIR gekoppelt ist, erschwert.

Die FTIR-Spektren der NPS/(R+NPS) -Reihe liefert bis auf die NPS/(R+NPS) 0,4 Probe, die im FTIR-Spektrum Ähnlichkeiten mit dem NPS Dihydrat aufweist, nur Rauschsignale. Das Rauschen der anderen FTIR-Spektren könnte an der undichten Installation der Kopplung des Thermogravimeters zum IR-Spektroskop liegen.

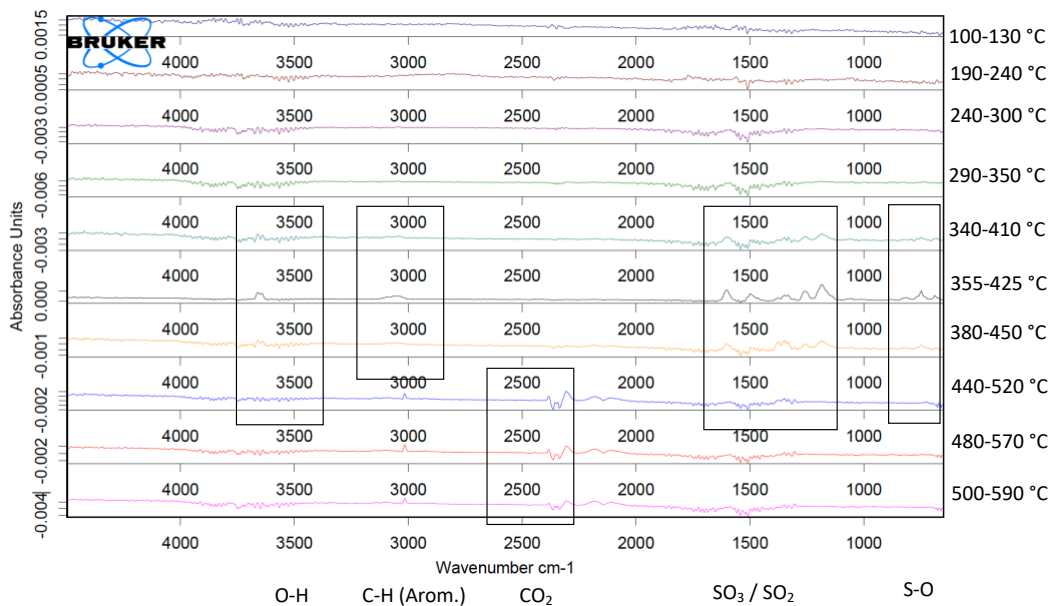


Abbildung 23: FTIR-Spektrum in ausgewählten Temperaturbereichen von NPS/(R+NPS) 0,4 mit gekennzeichneten Bereichen für die identifizierten Signale.

So lassen sich in Abbildung 23 die gleichen Signale identifizieren wie in Abbildung 21. Die Signale in Abbildung 23 scheinen im Vergleich schwächer zu sein, was sich auf die geringere Konzentration der Sulfonsäure-Gruppen zurückführen lässt. Der Bereich für die Zersetzung von Sulfonsäure-Gruppen, welche sich aus der Abbildung 23 identifizieren lässt, ist etwas enger beieinander (380-420 °C) als in Abbildung 21. Das bedeutet, dass die Sulfonsäuregruppen ohne stetigen Übergang und in größeren Mengen sich zersetzt haben, was durch einen steileren Abfall der TGA-Kurve bei 410 °C bestätigt werden kann (Abb. 22). Die Ursache dafür ist Quervernetzung im Material und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sulfonsäure-Gruppen und den OH-Gruppen des Resorcins.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Quantifizierung der Konzentration der Sulfonsäure-Gruppe mittels TGA-FTIR-Methode nicht eindeutig ist. Die *in-situ* Funktionalisierung von RF mittels PS führt zu einer höheren Thermostabilität und liefert mittels TGA-FTIR-Methode, zumindest für die NPS/(R+NPS) 0,4 Probe, qualitativ die Bestätigung, dass PS erfolgreich in die RF-Matrix eingebaut wurde.

### **4.3. Untersuchung der katalytischen Aktivität**

In diesem Kapitel soll die katalytische Aktivität der PS-RF Aerogele überprüft werden. Als zu katalysierende Reaktion wurde die Veresterung von Benzylalkohol und Essigsäure im Überschuss gewählt, abgeleitet von der Arbeit von der Gruppe um Y. Ouzomi. Die katalytische Aktivität wurde durch Bestimmung des Reaktionsumsatzes mittels Kernspinresonanzspektroskopie und Hochleistungsflüssigchromatographie untersucht.

#### **4.3.1. Untersuchung der katalytischen Aktivität mittels Kernspinresonanzspektroskopie**

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) ist eine der bekanntesten Methoden für die Strukturaufklärung von Molekülen in der organischen Chemie. Das Prinzip der NMR-Spektroskopie ist die Ausrichtung von Spins der Elektronen im Material in einem homogenen Magnetfeld. Die dabei entstehende charakteristische Relaxationsschwingung der Spins wird über eine Fourier-Transformation in die charakteristischen Signale des NMR-Spektrums umgewandelt. Dies bedeutet, dass bei chemischen Reaktionen, in welchen sich die Zusammensetzung der teilhabenden Moleküle verändern, währenddessen auch die charakteristischen Signale des NMR ändern, sodass Reaktionen direkt verfolgt werden können.

Im Folgenden wurde die Reaktion von Benzylalkohol und Essigsäure (Abb.13) untersucht. Benzylalkohol besitzt fünf aromatische und zwei benzyliche Protonen. Die benzylichen Protonen werden vom Sauerstoff der Hydroxygruppe und dem quartären Kohlenstoff des Aromaten benachbart. Sauerstoff, als elektronegativeres Atom, und das  $\pi$ -System des Phenylrings verschieben die Signale der benzylichen Protonen ins Tieffeld auf  $\delta = 4,56$  ppm (s, 2H). Die Essigsäure besitzt drei aliphatische Protonen, benachbart an einer Carbonsäure, welches sich durch ein Singulett bei  $\delta = 1,98$  ppm (s, 3H) repräsentiert wird. Im Verlauf der Fischer-Veresterung von Benzylalkohol und Essigsäure bildet sich Essigsäurebenzylester (Abb. 13). Die benachbarte Gruppe der benzylichen Protonen ist nun keine Hydroxygruppe mehr, sondern ein Ester, welcher die benzylichen Protonen über Mesomerengrenzstrukturen (Abb. 24) noch weiter entschirmt und ins Tieffeld auf  $\delta = 5,03$  ppm (s, 2H) verschiebt.

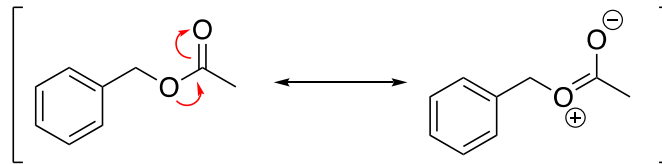


Abbildung 24: Mögliche Mesomere Grenzstruktur von Essigsäurebenzylester.

Nach einer Reaktionszeit von 12 h, zeigt das NMR-Spektrum der Fischer-Veresterung das Signal der benzylichen Protonen des Benzylalkohols bei  $\delta = 4,56$  ppm (s, 2H) und auch das Signal der, nun weiter ins Tieffeld verschobenen  $\delta = 5,03$  ppm (s, 2H), benzylichen Protonen des Essigsäurebenzylacetats (Abb. 25)

Die Konzentration eines Moleküls im NMR-Spektrum ist proportional zur Größe seiner Fläche unter dem Signal (Integralfläche). Dies ermöglicht es ein prozentuales Verhältnis zwischen den beiden Molekülen zu berechnen (2) um den Umsatz (%) der Fischer-Veresterung zu bestimmen

$$\frac{(I_{(2H)BnOAc})}{(I_{(2H)BnOAc} + I_{(2H)BnOH})} * 100 = \text{Umsatz \%}. \quad (2)$$

Die Integralfläche der benzylichen Protonen des Benzylalkohols ist deutlich größer als die des Essigsäurebenzylacetats. Damit beträgt der prozentuale Umsatz, bestimmt durch Formel (2)

$$\frac{0,14}{0,14 + 1,62} * 100 = 7,95 \%$$

Durch diese Methode wurden für die PS-RF-Reihe mit pH-Anpassung Umsätze nach 12 h bei 50 °C (Abb. 26) und über einen Zeitraum von 6 h bei 50 °C (Abb. 27) ermittelt.

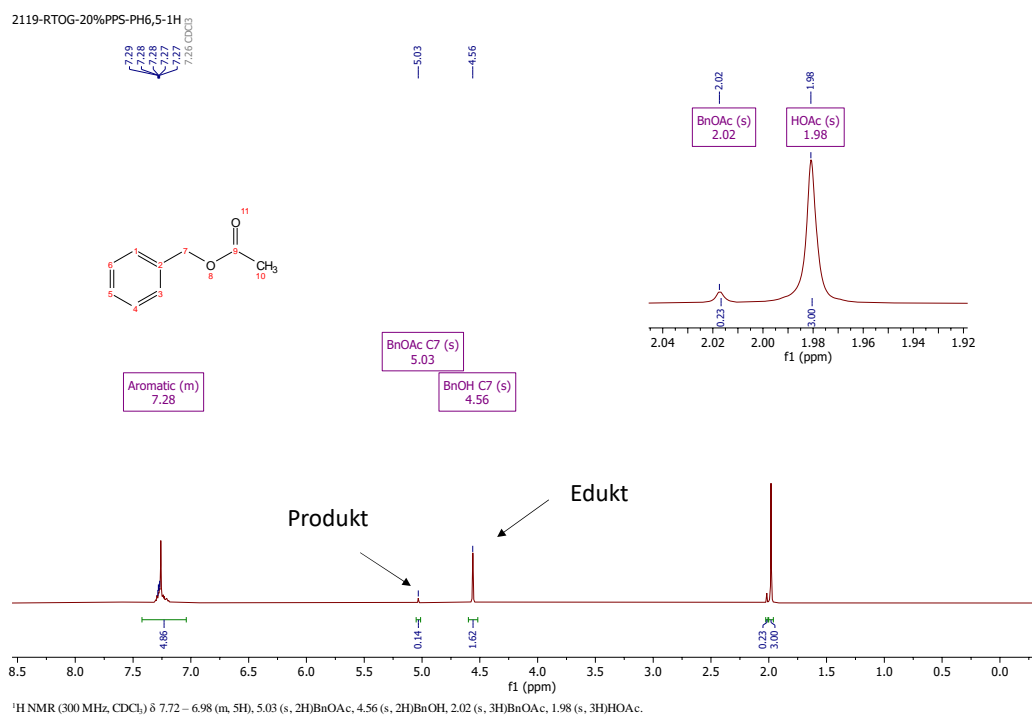


Abbildung 25: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Fischer-Veresterung mit PS/(R+PS) 0,2 pH6,5 von Benzylalkohol und Essigsäure nach 12 h bei 50 °C.

Den höchsten Umsatz von 20 % nach 12 h erzielte die Probe mit einem PS/(R+PS) von 0,2 und einem eingestellten pH-Wert von 6. Den geringsten Umsatz zeigte die Probe mit PS/(R+PS) von 0,5 und einem eingestellten pH-Wert von 6,5. Vergleicht man die Proben innerhalb ihrer eingestellten pH-Werte lässt sich vermuten, dass bei pH-Wert 6,5 der Umsatz bei einem höheren PS/(R+PS) steigt, und genau umgekehrt, bei pH-Wert 6 der Umsatz bei höheren PS/R+PS sinkt. Die Probe mit PS/(R+PS) 0,2 und pH-Wert 7 erzielte einen Umsatz von 17 %. Das kann einerseits mit der hydrolyseempfindlichen Sulfonsäure erklärt werden oder mit der Homogenität des RF-PS. Ist die Konzentration an Sulfonsäure-Gruppen nicht homogen verteilt, können entnommene Monolithproben unterschiedliche Konzentrationen an aktiven Zentren aufweisen.

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität über einen Zeitraum von 6 h wurden die Proben mit PS/(R+PS) 0,2 und pH-Wert von jeweils 6 und 7 verwendet (Abb. 27). Als Referenz Katalysator wurde der Ionenaustauscher DOWEX 50WX2 100-200 H<sup>+</sup>-Form verwendet, der als funktionelle Gruppen ebenfalls Sulfonsäure-Gruppen trägt und in der Arbeit von Y. Uozumi et al. getestet wurde. Dieser wies einen Umsatz von 51 % nach 12 h bei 50 °C, bezüglich des Benzylalkohols, auf<sup>[6,7]</sup>.

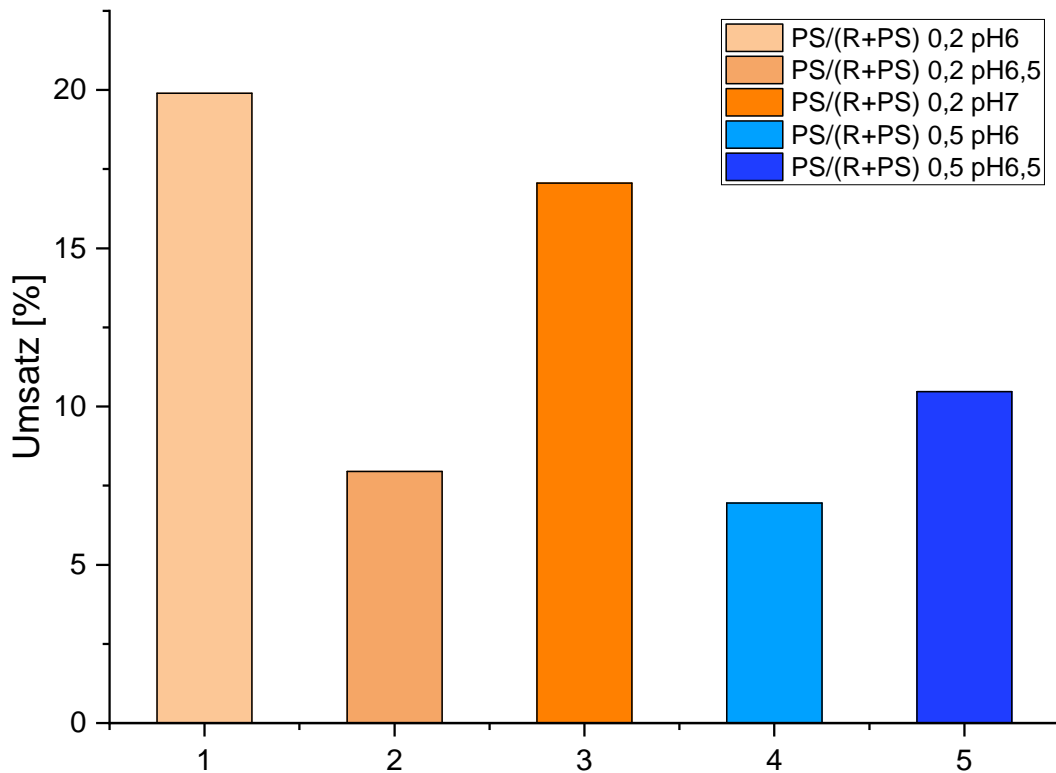


Abbildung 26: Berechnete Umsätze bezüglich der Integrale im NMR-Spektrum Benzylacetat der Fischer-Veresterung über einen Zeitraum von 12 h bei 50°C.

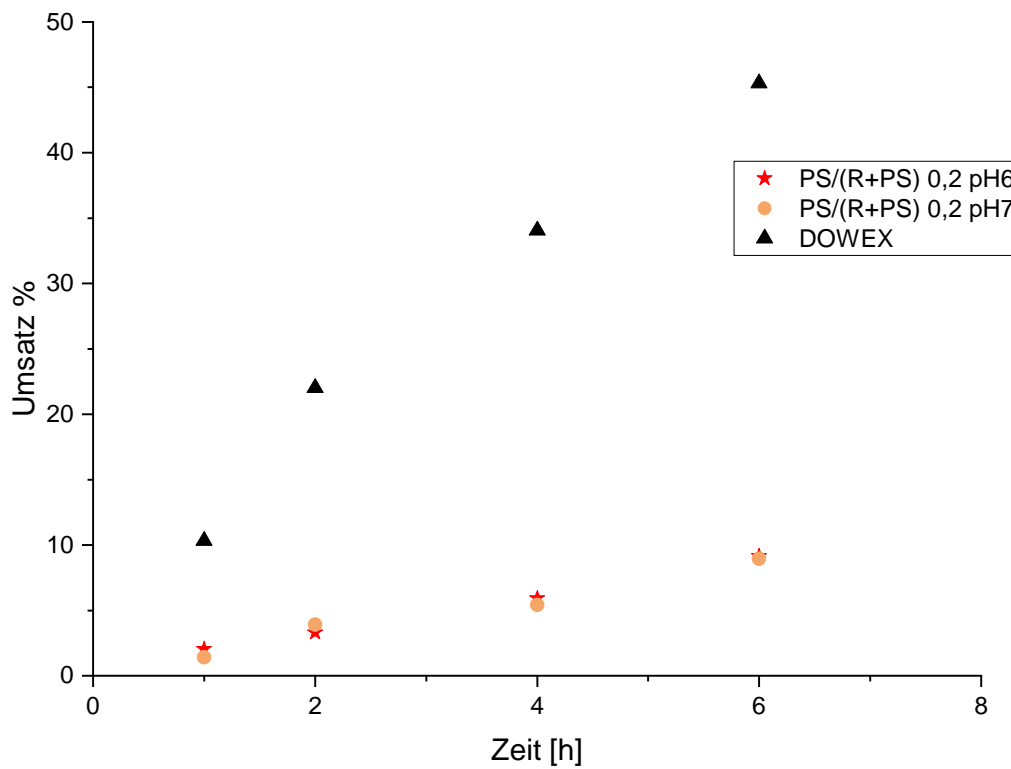


Abbildung 27: Berechnete Umsätze bezüglich der Integrale im NMR-Spektrum Benzylacetat der Fischer-Veresterung innerhalb eines Zeitraums von 6 h bei 50°C.

Innerhalb von 6 h wurde mit DOWEX ein Umsatz von 45 % erreicht. Man erkennt im Verlauf der Zeit die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Abflachen der Umsatzkurve. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich im weiteren zeitlichen Verlauf die Reaktion mit DOWEX als Katalysator bei einem Umsatz von 50 % einstellt und ein Gleichgewicht erreicht wird. Die verwendeten PS-RF zeigen dagegen einen linearen Verlauf ohne Abflachen und ohne erheblichen Unterschied untereinander und erreichen nach 6 h einen Umsatz von 10 %.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich nur eine geringe katalytische Aktivität für die PS-RF mit eingestelltem pH-Wert unter den gegebenen Bedingungen feststellen.

### 4.3.2. Untersuchung der katalytischen Aktivität mittels Hochleistungsflüssigchromatographie

Die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) ist eine Standardmethode für Qualitätskontrollen in der analytischen Chemie. Die HPLC ist ein chromatographisches Trennverfahren, bei der die zu untersuchenden Substanzen in einer mobilen Phase, dem Eluenten, aufgenommen werden und unter hohem Druck über eine stationäre Phase geleitet wird. Die stationäre Phase besitzt funktionelle Gruppen mit entgegengesetzter Polarität zur mobilen Phase, um Wechselwirkungen zu vermeiden. Die im Eluenten aufgenommenen Substanzen wechselwirken mit der stationären Phase und werden aufgrund unterschiedlicher Stärke der Wechselwirkung unterschiedlich stark in der stationären Phase gebremst und dadurch getrennt. Die getrennten Substanzen gelangen anschließend zur Quantifizierung zu einem UV/Vis-Detektor. Der UV/Vis-Detektor detektiert neben dem Absorptionsspektrum der Substanz auch den Zeitpunkt, zu dem die Substanz den Detektor erreicht. Diese Zeit wird verwendet um die Retentionszeit zu ermitteln, welche die Aufenthaltsdauer der Substanz im Gerät beschreibt. (Abb. 28). Durch die Erstellung einer Kalibriergerade der zu untersuchenden Substanz, welche kommerziell als Reinstoff bezogen wurde, lässt sich die Stoffmenge der untersuchenden Substanz mit unbekannter Konzentration bestimmen.

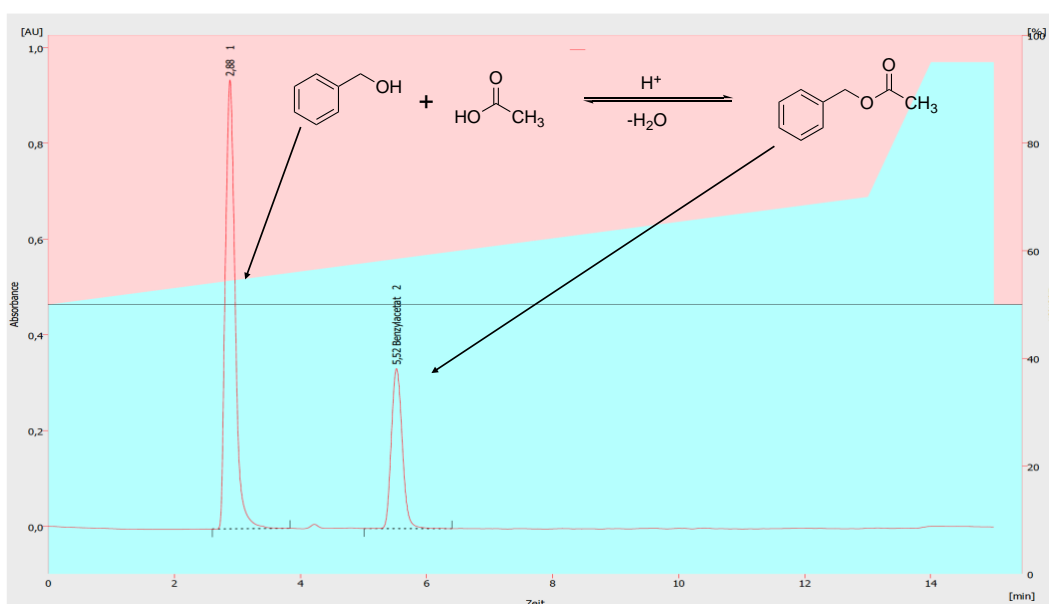


Abbildung 28: Beispielhaftes Chromatogramm der Fischer-Veresterung für Benzylalkohol und Essigsäure.

Um die Ausbeute der Fischer-Veresterung für Benzylalkohol und Essigsäure zu ermitteln, wurde, basierend auf der Kalibriergerade, die Peakfläche des Produkts einer 100 %igen Ausbeute des Essigsäurebenzylesters ausgegangen. Der Quotient aus der erzielten Stoffmenge der Reaktion durch die größtmögliche Stoffmenge ergibt dann den erreichten Umsatz der Reaktion.

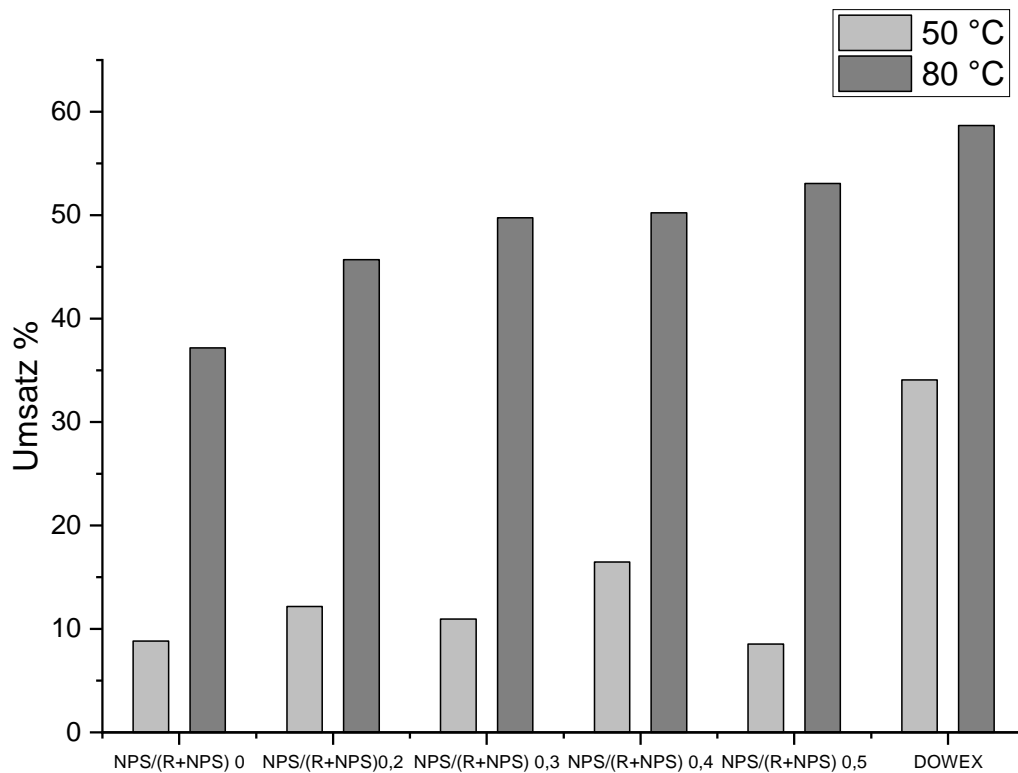


Abbildung 29: Ermittelte Ausbeuten von Benzylacetat [%] für die  $NPS/(R+NPS)$  -Reihe bei 50°C (grau) und 80°C (dunkelgrau) im Zeitraum von 24 h.

Der Abbildung 29 zu entnehmen ist das ein großer Anstieg der Ausbeute bei 80 °C im Vergleich zu 50 °C existiert. Während bei 50 °C keine Korrelation zwischen Ausbeute und  $NPS/(R+NPS)$  zu erkennen ist, sieht man bei 80 °C mit steigendem  $NPS/(R+NPS)$  zunehmende Ausbeuten. Die Ursache dafür könnte die Hydrophilie des Materials sein. Wie die thermogravimetrischen Untersuchungen bereits zeigten, kann das PS-RF, aufgrund der Sulfonsäure-Gruppen der, im Allgemeinen, hydrophilen Oberfläche von RF-Aerogelen, Luftfeuchtigkeit (Wasser) absorbieren (Tab. 5). Da es sich bei der Fischer-Veresterung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann dieser Anteil an Wasser das Gleichgewicht zu den Edukten verschieben. Dies kann durch eine Erhöhung der Temperatur und die damit verbundene geringerer Absorption des Wassers, verhindert werden. Ohne einen Katalysator (Nullprobe) wurde eine Ausbeute

von 8 % bei 50 °C und 37 % bei 80 °C nach 24 h erreicht. Durch die Verwendung von PS-RF konnte die Ausbeute um bis zu 40 % gesteigert werden. Während sich das DOWEX im Vergleich zu der Ausbeute bei 50 °C um 65 % verbesserte, erhöhten sich die Ausbeuten innerhalb der NPS/(R+NPS)-Reihe, insofern man diese auf die Nullprobe normiert, bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen um bis zu 650 %. Zusammenfassend lässt sich anhand der ermittelten Daten die katalytische Aktivität der hergestellten PS-RF Aerogele qualitativ bestätigen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Synthesemethoden für die *in-situ*-Funktionalisierung von RF-Aerogelen mittels *p*-Phenolsulfonsäure entwickelt und auf ihre katalytische Aktivität getestet. Die hergestellten PS-RF Aerogele wurden durch pyknometrische, thermogravimetrische und optische Methoden untersucht und charakterisiert. Die katalytische Aktivität von Aerogelen, für die Fischer-Veresterung von Benzylalkohol und Essigsäure, wurde mittels NMR-Spektroskopie und HPLC untersucht.

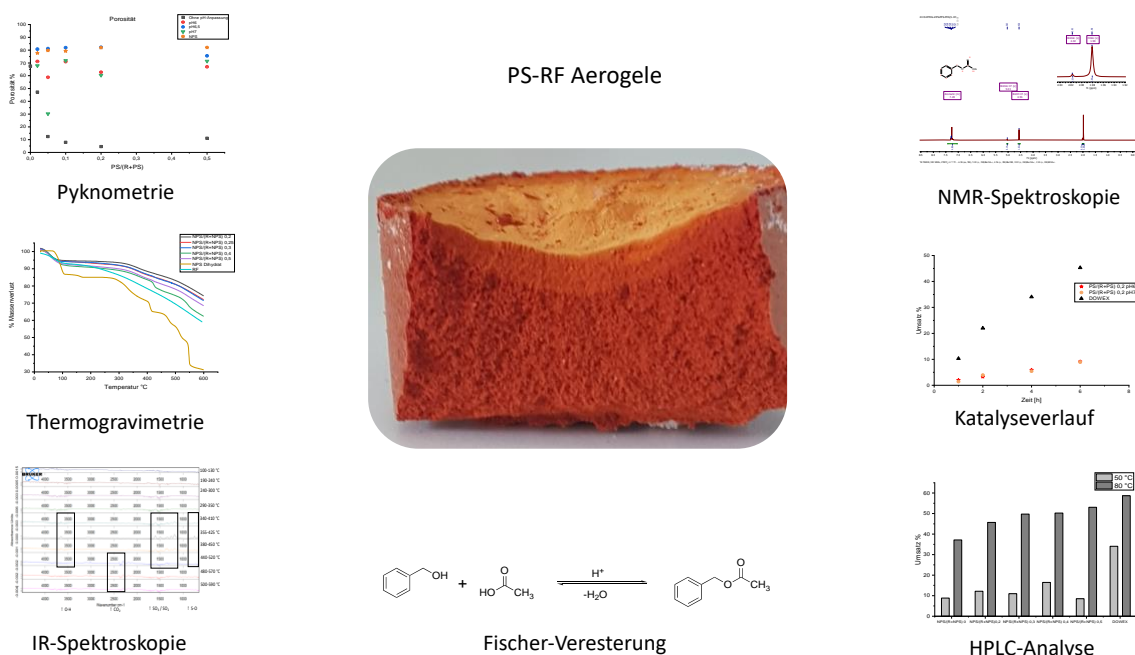


Abbildung 30: Darstellung aller in dieser Arbeit durchgeführter Untersuchungen an PS-RF Aerogelen.

Es konnte verifiziert werden, dass die Einführung der Phenolsäure innerhalb der entwickelten Syntheserouten keinen negativen Einfluss auf die Porosität von unterkritisch getrockneten RF-Aerogelen hat. So weisen die PS-RF Aerogele eine Porosität von bis zu 80 % auf und erscheinen optisch makroporös. Die erfolgreiche Einführung der Phenolsulfonsäure wurde mittels IR-Spektroskopie der in der TGA entstandenen Gase und der Elementaranalyse qualitativ nachgewiesen. Thermogravimetrische Untersuchungen konnten zwar keine ausreichenden quantitativen Ergebnisse für die Beladung mit Sulfonsäuregruppen liefern, dafür aber die Erkenntnis, dass sich durch die Einführung der Phenolsulfonsäure die Thermostabilität von PS-RF Aerogelen im Vergleich zu RF-Aerogelen.

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von PS-RF Aerogelen zeigte, dass eine ähnliche katalytische Aktivität im Vergleich zum Ionenaustauschharz DOWEX vorhanden ist, die Reaktionsbedingungen für höhere Ausbeuten jedoch noch weiter optimiert werden müssen.

Zum verbesserten Verständnis der PS-RF Aerogele müssen weitere Methoden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften durchgeführt werden. So könnten die Porengrößenverteilungen, die für die Anwendung von PS-RF Aerogelen in einem kontinuierlichem Reaktor entscheidend sind<sup>[7]</sup>, über Kapillarflussporometrie oder Thermoporometrie analysiert werden<sup>[52]</sup>. Die Quantifizierung der Sulfonsäure-Gruppen als acide funktionelle Gruppen könnte über Titrationsmethoden oder Ammoniak-Desorption<sup>[24]</sup> verbessert werden. Wie die Sulfonsäure-Gruppen in PS-RF Aerogelen verteilt sind, kann über die Feststoff-IR-Spektroskopie oder durch Raman-Mikroskopie genauer untersucht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die entwickelte Synthesemethode hinsichtlich der Funktionalisierung durch die Sulfonsäure-Gruppe erfolgreich war, jedoch, hinsichtlich der katalytischen Aktivität durch Variation der Verhältnisse der Edukte und der Reaktionsbedingungen die Synthese noch weiter optimiert werden.

## **6. Experimenteller Teil**

### **6.1. Allgemeine Arbeitsweise**

#### **6.1.1. Chemikalien**

Für alle Experimente wurde voll-entsalztes Wasser (ASTM Tyo I) verwendet, welches aus Leitungswasser mittels Ionenaustauscher der Firma EnviroFalk gewonnen wurde. Die Raumtemperatur (RT) betrug 23 °C. Resorcin (98%) und Natriumcarbonat (99,8 %) wurde, von Sigma Aldrich erworben. Formaldehyd (23,5%), Natriumhydroxid (99 %), Benzylacetat (99 %) und das DOWEX 50WX2 100-200 H<sup>+</sup>-Form wurde von Carl Roth erworben. Das Natrium-*p*-phenolsulfat-Dihydrat wurde von Alfa Aesar erworben. Die 4-Phenolsulfonsäure (65 % in H<sub>2</sub>O) wurde von Merck, Benzylalkohol von ChemPur, und Ethanol (99 %) von Chemsolute erworben. Alle Chemikalien wurden nicht weiter aufgereinigt.

### **6.2. Methoden und Geräte**

#### **6.2.1. Prozesse in der Synthese der PS-RF Aerogele**

Die Gelation fand in verschlossenen Gefäßen unter Normaldruck und 60 °C statt. Zum Entfernen von Formaldehyd und Wasser wurden die Gefäße geöffnet und für 24 h bei 60 °C gehalten (UF110Plus von Memmert). Die pH-Werte wurden mit einem pH-Meter bestimmt (SevenEasy pH-Meter von Mettler Toledo). Zur Regeneration der Sulfonsäure-Gruppen wurden die Proben in einem Ethanol/HCl (0,07 M) für 48 h gelagert. Die Trocknung der ethanolhaltigen Proben fand für 48 h, bei 40 °C und 142 mbar, statt (VO49 von Memmert).

#### **6.2.2. Helium-Pyknometrie**

Die Bestimmung der skelettalen Dichte der hergestellten Proben erfolgte am AccuPyc II 1340 Helium Gaspyknometer (Micromeritics) mittels Helium 5.0 (Linde).

### **6.2.3. Sand-Pyknometrie**

Die Bestimmung der Oberflächen Dichte der hergestellten Proben erfolgte am GeoPyc 1360 (Micromeritics). Zur Kalibrierung wurde vor jeder Messung zehnmal das Volumen des eingefüllten Sandes im Messzylinder gemessen und anschließend durch Hinzugabe der Probe zehnmal die Volumenänderung bestimmt. Die Maximalkraft während des Messprozesses beträgt 51 N und die Probe umfasst ca. 20 % des Gesamtvolumens des Messzylinders.

### **6.2.4. Element-Analyse**

HNCS-Elementaranalysen wurden extern an der Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, Institut für Anorganische Chemie von Prof. Dr. Matthias Epple im Labor für Mikroanalytik durchgeführt.

### **6.2.5. Thermogravimetrie mit Infrarotspektroskopie**

Thermogravimetrie wurde am TG209 F1 (Netzsch) gekoppelt an einem Tensor27 Infrarot-Spektrometer (Bruker) durchgeführt bei einer Heizrate von 10 K/min und unter Argonstrom.

### **6.2.6. Fischer-Veresterung**

Für die Veresterung wurden Safe-Lock Reaktionsgefäße (Eppendorf) mit einem Volumen von 2 mL verwendet. Die Reaktion erfolgte anschließend im ThermoMixer F2.0 (Eppendorf).

### **6.2.7. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)**

NMR-Spektren wurden extern an der Universität zu Köln, Department für Chemie, Institut für Organischen Chemie von Dr. Nils Schlörer am Avance I 300 (Bruker) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) angegeben. Spektren sind auf nicht-deuterierte Lösungsmittelreste von  $\text{CDCl}_3$  (7,26 ppm ( $^1\text{H}$ ) und 77,0 ppm ( $^{13}\text{C}$ )) kalibriert.

### **6.2.8. Analytische Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)**

Chromatogramme wurden an einem Knauer Azura PLC Plus 860 bar System, das eine Knauer Eurospher 100-5 C18 Typ Vertex III Reversed Phase – Säule verwendet, durchgeführt. Die Trennung wurde bei einem MeCN-Anteil von 50 % in  $\text{H}_2\text{O}$  (Typ-I Wasser) begonnen und bei einem Fluss von 1 mL/min linear innerhalb von 13 min auf

70 % erhöht und dann innerhalb von 2 min auf 95 % erhöht und weitere 2 min gehalten. Die Chromatogramme wurde mittels der Clarity Chrome Software ausgewertet.

## 6.3. Synthesen

### 6.3.1. Darstellung einer *p*-Phenolsulfonsäure-Lösung

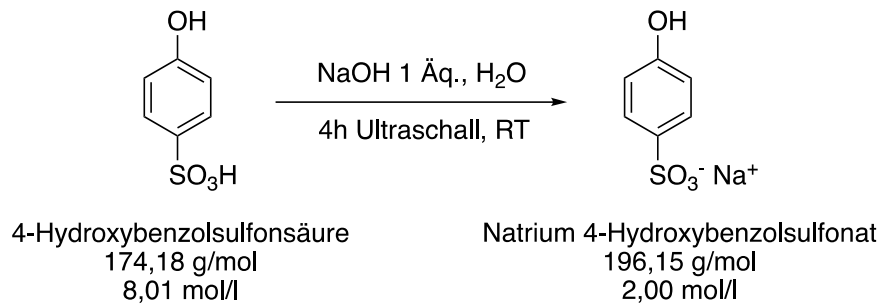


Abbildung 31: Synthese der 2M *p*-Phenolsulfonsäure

#### Durchführung:

In einen 250 mL-Messkolben wurde zu einer wässrigen Lösung von 4-Hydroxybenzolsulfonsäure (0,50 mol, 8,01 M, 62,35 mL) langsam unter Rühren eine wässrige NaOH-Lsg. (1,00 Äq., 0,50 mol, 5,00 M, 100 mL) getropft. Der entstandene Feststoff wurde im Ultraschallbad 4h bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurde der Messkolben auf 250 mL aufgefüllt.

Habitat: Schwarze Lösung.

pH-Wert: 9,23

### 6.3.2. Darstellung von RF-*p*-Phenolsulfonsäure gemäß Route 1

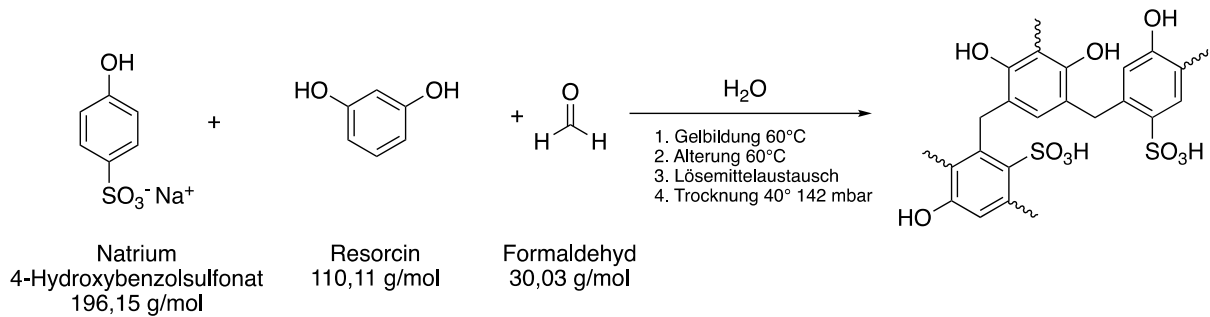


Abbildung 32: Synthese von PS-RF-Aerogelen gemäß Route 1

#### Durchführung:

In einen verschließbaren 60 mL PP Becher wurde Resorcin (3 g, 27 mmol) in einer entsprechenden Menge (Tab. 5) Wasser (ASTM Typ 1) gelöst und für 30 Min gerührt (RT, 300 rpm). Anschließend wurde zur Resorcin-Lsg. mit entsprechender Menge (Tab. 7) mit Natrium-*p*-Phenolsulfat Lsg. (2 M) versetzt und für weitere 30 Minuten gerührt (RT, 300 rpm). Der pH-Wert der Lösung wird überprüft und durch eine entsprechende Menge (Tab. 8) an Salpetersäure (2 M) eingestellt und weitere 30 Minuten gerührt (RT, 300 rpm). Als nächstes wurde zur hergestellten Lösung eine entsprechende Menge (Tab. 7) Formaldehyd (23,5 %) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt (RT, 300 rpm), verschlossen und für 7 Tage in den Ofen (60°C, 1 atm.) gestellt. Es wurde ein dunkel roter zylindrischer Monolith mit einem Überstand an Flüssigkeit erhalten. Nach 7 Tagen wurde für 24 h der PP-Becher geöffnet und wieder in den Ofen (60°C, 1 atm.) zum Trocknen gestellt. Anschließend wurde der Monolith aus dem PP-Becher vorsichtig entfernt, in einem Filterpapier eingeschlossen und für 48 h in einem Ethanol/HCl Bad (6 mL 12 M /L) gewaschen. Zum Schluss wurde der Monolith unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit (40°C, 142 mbar, 48 h).

Habitat: Dunkel roter zylindrischer Monolith.

Tabelle 7: Rezepttabelle mit Angaben der Verhältnisse der Darstellung von RF-Phenolsulfonsäure Route 1

PS/(R+PS)	(R+PS)/W	(R+PS)/F	m (R)/g	V (NPS)/mL	V (F23.5%)	V(H <sub>2</sub> O)/mL
0,02	0,044	0,740	3,000	0,270	4,430	7,560
0,05	0,044	0,740	3,000	0,680	4,560	7,380
0,1	0,044	0,740	3,000	1,360	4,780	7,080
0,2	0,044	0,740	3,000	2,720	5,220	6,480
0,5	0,044	0,740	3,000	6,810	6,520	4,680



Habitat: Dunkelroter zylindrischer Monolith.

Tabelle 9: Rezepttabelle mit Angaben der Verhältnisse der Darstellung von RF-Phenolsulfosäure Route 2.

NPS/(R+NPS)	(R+NPS)/W	(R+NPS)/F	m (R)/g	m (NPS)/g	V (F23.5%)	V (H <sub>2</sub> O)/mL
0,02	0,044	0,740	3,00	0,126	4,430	7,770
0,05	0,044	0,740	3,00	0,315	4,560	7,960
0,10	0,044	0,740	3,00	0,631	4,780	8,300
0,20	0,044	0,740	3,00	1,261	5,220	8,960
0,25	0,044	0,740	3,00	1,577	5,430	9,300
0,30	0,044	0,740	3,00	1,911	5,660	9,650
0,35	0,044	0,740	3,00	2,213	5,870	9,970
0,40	0,044	0,740	3,00	2,523	6,090	10,290
0,45	0,044	0,740	3,00	2,841	6,300	10,630
0,50	0,044	0,740	3,00	3,153	6,520	10,960

### 6.3.4. Darstellung von Essigsäurebenzylester

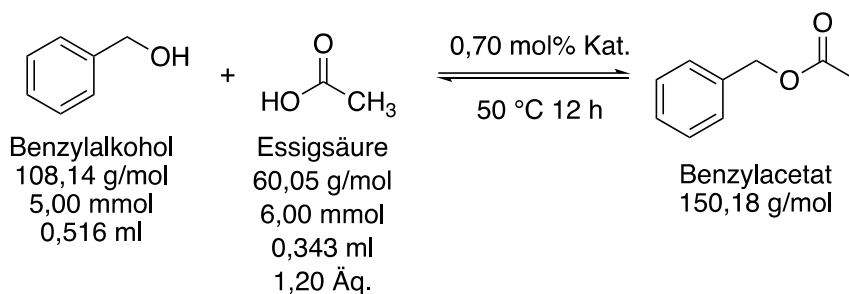


Abbildung 33: Synthese vom Essigsäurebenzylester..

#### Durchführung:

In einen 2 mL Eppendorf Gefäß wurde 0,516 mL Benzylalkohol (1 Äq. 5,00 mmol) mit 0,343 mL Essigsäure (1.2 Äq. 6,00 mmol) versetzt. Zum Reaktionsgemisch wurde entsprechend der Tab. 8. 0,70 mol% RF-Sulfonsäure Katalysator hinzugegeben und für 12 h, 24 h gerührt (50 °C<sup>a</sup>, 80 °C<sup>b</sup>, 600 rpm).

Habitat: Farblose nach Jasmin riechende Lösung.

Ausbeute: Tabelle 10

Tabelle 10: Übersichtstabelle der Katalyse Experimente

Probennamen	m (0,7 mol%) [g]	Umsatz [%] bei 50 °C	Umsatz [%] bei 80 °C
0,2-PS/(R+PS)-PH6.0	0,053	20,0 <sup>a</sup>	n.b
0,5-PS/(R+PS)-PH6.0	0,021	7,0 <sup>a</sup>	n.b
0,2-PS/(R+PS)-PH6.5	0,053	8,0 <sup>a</sup>	n.b
0,5-PS/(R+PS)-PH6.5	0,021	10,5 <sup>a</sup>	n.b
0,2-PS/(R+PS)-PH7.0	0,203	17,0 <sup>a</sup>	n.b
DOWEX	0,021	41,0 <sup>a</sup> 35 <sup>b</sup>	58 <sup>b</sup>
Nullprobe	0	8 <sup>b</sup>	37 <sup>b</sup>
0,2-NPS/(R+NPS)	0,053 <sup>c</sup>	12 <sup>b</sup>	46 <sup>b</sup>
0,3-NPS/(R+NPS)	0,053 <sup>c</sup>	11 <sup>b</sup>	48 <sup>b</sup>
0,4-NPS/(R+NPS)	0,053 <sup>c</sup>	16 <sup>b</sup>	50 <sup>b</sup>
0,5-NPS/(R+NPS)	0,053 <sup>c</sup>	8 <sup>b</sup>	52 <sup>b</sup>
0,5-PS/(R+PS)-PH6.5	0,053 <sup>c</sup>	10 <sup>b</sup>	42 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> NMR-Spektroskopie

<sup>b</sup> HPLC

<sup>c</sup> konstant gehaltene Masse

## 7. Literatur

- [1] IEA, *World Energy Outlook 2020*, **2020**.
- [2] J. F. Jenck, F. Agterberg, M. J. Droescher, *Green Chem.* **2004**, *6*, 544–556.
- [3] I. T. Horváth, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 369–371.
- [4] F. B. Birgit Kamm, Michael Kamm, Petra Schönicke, *Verfahren Zur Herstellung von Carbonsäureestern*, **2007**, WO2009083551A1.
- [5] O. B. Jarren Peters, W. Disteldorf, K. Friese, T. Schäfer, *Herstellung von Carbonsäuren Unter Strippen Mit Alkohol-Dampf*, **2009**, WO2010076194A1.
- [6] M. Minakawa, H. Baek, Y. M. A. Yamada, J. W. Han, Y. Uozumi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5798–5801.
- [7] H. Baek, M. Minakawa, Y. M. A. Yamada, J. W. Han, Y. Uozumi, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25925.
- [8] C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3956–3976.
- [9] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 52–64.
- [10] M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel, *Aerogels Handbook*, Springer Verlag, New York, Dordrecht, Heidelberg, London, **2011**.
- [11] U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, J. Fricke, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 281–285.
- [12] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 220–224.
- [13] A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *Nanostructured Mater.* **1997**, *8*, 119–135.
- [14] Y. Tokudome, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Miura, K. Hirao, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3393–3398.
- [15] C. Tan, B. M. Fung, J. K. Newman, C. Vu, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 644–646.
- [16] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243–4266.
- [17] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [18] L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.* **1909**, *1*, 149–161.
- [19] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3227.
- [20] C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 1271–1278.
- [21] J. Laskowski, B. Milow, L. Ratke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *197*, 308–315.
- [22] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 791–796.

- [23] J. Feng, J. Feng, C. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 59, 371–380.
- [24] W. Reschetilowski, *Einführung in Die Heterogene Katalyse*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [25] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13032–13033.
- [26] J. Choi, D. J. Suh, *Catal. Surv. from Asia* **2007**, 11, 123–133.
- [27] X. Yue, J. Xiang, J. Chen, H. Li, Y. Qiu, X. Yu, *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, 47, 223–230.
- [28] R. Moussaoui, K. Elghniji, M. ben Mosbah, E. Elaloui, Y. Moussaoui, *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, 21, 751–760.
- [29] davood karami, *J. Pet. Sci. Technol.* **2018**, 8, 3–15.
- [30] G. M. Pajonk, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 217–266.
- [31] H. Sun, Z. Xu, C. Gao, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2554–2560.
- [32] T. F. Baumann, M. A. Worsley, T. Y.-J. Han, J. H. Satcher, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 3513–3515.
- [33] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, T. F. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14067–14069.
- [34] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J. Méndez-Díaz, J. López-Peñalver, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6001–6005.
- [35] F. J. Maldonado-Hòdar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. A. Ferro-Garcla, in *12th Int. Congr. Catal.* (Hrsg. : A. Corma, F. V Melo, S. Mendioroz, J.L.G.B.T.-S. in S.S. and C. Fierro), Elsevier, **2000**, pp. 1007–1012.
- [36] J.-H. Lee, S.-J. Park, *Carbon N. Y.* **2020**, 163, 1–18.
- [37] B. Nagy, D. Ábrahám, G. Dobos, J. Madarász, G. Onyestyák, G. Sáfrán, E. Geissler, K. László, *Carbon N. Y.* **2014**, 66, 210–218.
- [38] R. P. Rocha, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, **2013**, 218–219, 51–56.
- [39] Y. Zhang, S. N. Riduan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2083–2094.
- [40] X. Zhang, Y. Zhao, S. Xu, Y. Yang, J. Liu, Y. Wei, Q. Yang, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3170.
- [41] E. Fischer, A. Speier, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1895**, 28, 3252–3258.
- [42] K. Miltenberger, M. Schmidt, *Verfahren Zur Kontinuierlichen Herstellung von Estern Niederer Aliphatischer Carbonsäuren Mit Niederen Alkoholen*, **1980**, EP0424861B1.

- [43] Z. Zhang, S. Zhao, G. Chen, J. Feng, J. Feng, Z. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, 296, 109997.
- [44] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, *Carbon N. Y.* **2004**, 42, 619–628.
- [45] C. Scherdel, G. Reichenauer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 126, 133–142.
- [46] D. Wu, R. Fu, Z. Sun, Z. Yu, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 915–921.
- [47] R. Tannert, M. Schwan, L. Ratke, *J. Supercrit. Fluids* **2015**, 106, 57–61.
- [48] P. U. Singare, R. S. Lokhande, R. S. Madyal, *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, 80, 527–532.
- [49] C. Sun, N. Zhao, Z. Zhuang, H. Wang, Y. Liu, X. Weng, Z. Wu, *J. Hazard. Mater.* **2014**, 274, 376–383.
- [50] T. Balamurugan, S. Berchmans, *RSC Adv.* **2015**, 5, 50470–50477.
- [51] M. S. Mohy Eldin, M. A. Abu-Saied, T. M. Tamer, M. E. Youssef, A. I. Hashem, M. M. Sabet, *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57, 14810–14823.
- [52] M. Iza, S. Woerly, C. Danumah, S. Kaliaguine, M. Bousmina, *Polymer (Guildf).* **2000**, 41, 5885–5893.

## 8. Anhang

## Danksagung

Zuletzt möchte ich diesen Abschnitt den Personen widmen, die mich während dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Besonders möchte ich mich sehr herzlich bei der gesamten Aerogelabteilung, die mich sehr warm im Team aufgenommen haben und stets mit Rat und Tat unterstützten, bedanken.

Frau Prof. Dr. Barbara Milow gilt mein besonderer Dank, dass Sie mir die Möglichkeit gab in Ihrer Abteilung eine Bachelorarbeit über ein sehr spannendes Thema zu schreiben.

Ein großer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr. René Tannert für das Vertrauen in mich, für die wissenschaftlichen Diskussionen und für die Mühe zahlreiche Stunden Korrektur zu lesen.

Isabelle Wielert danke ich für die Tatkräftige Unterstützung bei der Vollendung dieser Arbeit

Ein großer Dank gilt meiner Mutter, die mich während der ganzen Zeit unterstützte und hinter mir stand.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Kommilitonen und Freunden, Slobodan Jovanovic, Jessica Jovanovic, Erce Hakan Gülcicek, Gregor Bronstejn, Aigul Gerich, Anja Balovneva, Natawan Gadsijade, Mehmet Altintas, Paul Grimm, David Patrun, Ziyaad Aytuna und Tobias Greven, dafür bedanken, dass sie mich während meines Studiums in guten so in schlechten Zeiten begleitet haben.