

Kontrolle und Visualisierung der Verteilung funktioneller Gruppen auf mesoporösem Siliciumdioxid**

Nando Gartmann und Dominik Brühwiler*

Die Kontrolle der Verteilung funktioneller Gruppen auf mesoporösem Siliciumdioxid ist entscheidend für die Anwendung solcher Materialien in verschiedensten Bereichen, etwa als Katalysatoren,^[1] Wirkstofftransporter^[2] und chemische Sensoren.^[3] Von besonderer Relevanz ist dabei die selektive Modifizierung der äußeren Oberfläche, da diese die Wechselwirkung der mesoporösen Siliciumdioxid-Partikel mit ihrer Umgebung definiert. An der äußeren Oberfläche verankerte funktionelle Gruppen können beispielsweise Zellaufnahme^[4] und Targeting^[5] von mesoporösen Wirkstofftransportern regulieren.

Die Einführung funktioneller Gruppen durch die Verankerung auf einem vorgefertigten mesoporösen Material (üblicherweise als postsynthetische Funktionalisierung bezeichnet) ist eine vielseitig einsetzbare Methode, da die gewünschte Porengrößenverteilung, Porendimensionalität, Partikelgröße und -morphologie durch bewährte Methoden erhalten werden können. Die Kontrolle der Verteilung der funktionellen Gruppen stellt hingegen eine besondere Herausforderung dar. Ein kürzlich publiziertes Konzept nutzt hierfür Fluorenylmethoxycarbonyl(Fmoc)-modifizierte Organosilane, die an die äußere Oberfläche und an die Porenoberfläche des mesoporösen Siliciumdioxids gebunden werden. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen lassen sich die Gruppen an der äußeren Oberfläche selektiv entschützen und weitergehend funktionalisieren, während die in den Poren gebundenen Gruppen mit Fmoc geschützt bleiben.^[6] Eine häufig verwendete Methode zur Funktionalisierung der äußeren Oberfläche beruht auf der Reaktion von Chlor-, Methoxy- und Ethoxysilanen mit mesoporösem Siliciumdioxid, das den Strukturbildner (structure-directing agent, SDA) noch enthält. Wir zeigen hier, dass die Bindung von Silanen an die Oberfläche der mit SDA gefüllten Poren in beträchtlichem Maße möglich ist, und beschreiben eine zweckmäßige Methode zur postsynthetischen Funktionalisierung mit hoher Selektivität für die äußere Oberfläche.

Die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) wurde bereits zur Visualisierung der räumlichen Verteilung fluoreszierender Gastspezies in meso- und mikroporösen Wirtmaterialien eingesetzt.^[7] Die Verteilung von kovalent

gebundenen funktionellen Gruppen kann nach erfolgter Fluoreszenzmarkierung auf ähnliche Weise abgebildet werden. Große Partikel mit definierter Morphologie sind für diesen Zweck ideal. Für die hier beschriebenen Untersuchungen verwendeten wir hexagonale Partikel (arrays of silica nanochannels, ASNCs)^[8] sowie kugelförmige Partikel des SBA-15-Typs (SBA-s),^[9] die ein weniger gut geordnetes Porensystem und größere Poren haben als die ASNCs (Abbildung 1, Tabelle 1). In beiden Fällen wurde die Funktionalisierung entweder vor oder nach dem Entfernen des SDA ausgeführt.

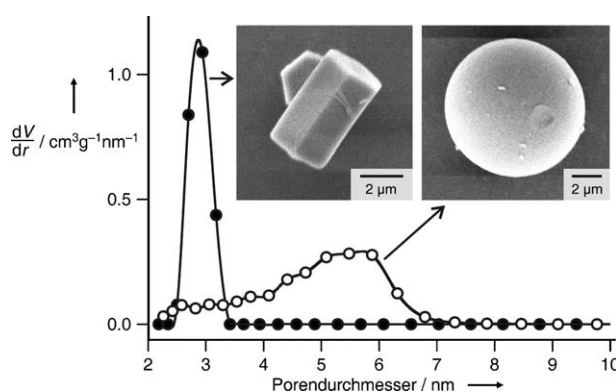


Abbildung 1. Porengrößenverteilung von ASNCs (●) und SBA-s (○). Die Morphologie der Partikel ist durch die Elektronenmikroskopie-Aufnahmen veranschaulicht. Das Bild der ASNCs zeigt zwei Partikel, wobei eines auf seiner hexagonalen Grundfläche steht.

Tabelle 1: Strukturparameter der Ausgangsmaterialien.

	ASNCs	SBA-s
Mittlerer Porendurchmesser [nm]	2.9	ca. 5.5
BET-Oberfläche [m² g⁻¹]	1120	795
Äußere Oberfläche [m² g⁻¹]	37	10
Gesamtporenvolumen [cm³ g⁻¹]	0.62	0.74

Neben dem häufig verwendeten 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) wurden 3-Aminopropyltris(methoxyethoxyethoxy)silan (APTMEES) sowie Bis(triethoxysilylpropyl)amin (BTESPA) als Reaktanten eingesetzt (Abbildung 2). Die oberflächengebundenen Aminogruppen wurden mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) oder Texas Red Sulfonylechlorid (TR) markiert. Die Adsorption der Silane aus Hexan bei Raumtemperatur mit nachfolgender Behandlung bei 80 °C führte zu den in Abbildung 2 gezeigten, bemerkenswert unterschiedlichen Verteilungen. Folgendes kann aus diesen Resultaten geschlossen werden: 1) Aufgrund des ver-

[*] N. Gartmann, Dr. D. Brühwiler
Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-635-6802
E-Mail: bruehwi@aci.uzh.ch

[**] Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 200020-117591) und der Europäischen Kommission (Marie-Curie RTN Nanomatch, MRTN-CT-2006-035884) für die finanzielle Unterstützung.

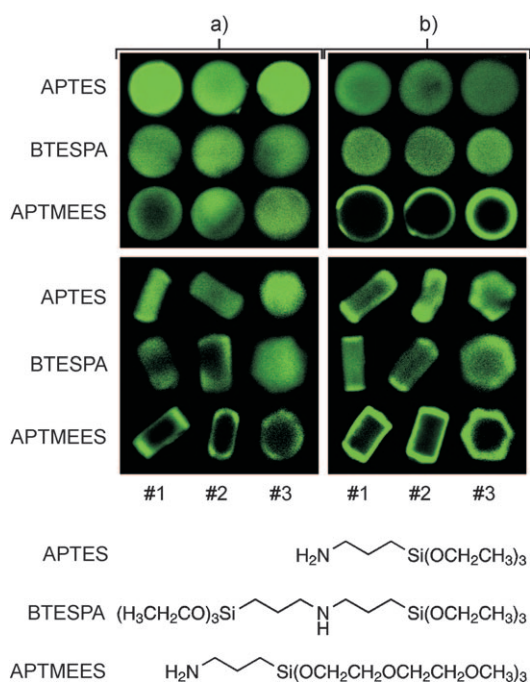


Abbildung 2. CLSM-Bilder von SBA-s (obere Felder) und ASNCs (untere Felder) nach der Funktionalisierung mit APTES, BTESPA oder APTMEES und zusätzlicher Markierung mit FITC. Für jede Silan-Siliciumdioxid-Kombination sind drei Partikel gezeigt. Bei der Reaktion mit SDA enthaltenden Proben wurde der Extraktionsschritt nach der Markierung mit FITC ausgeführt. Die so erhaltenen Proben sind in der Spalte b abgebildet. Die Proben in der Spalte a wurden vor der Funktionalisierung calciniert. Die in den Unterspalten a#3 und b#3 gezeigten ASNCs-Partikel stehen auf ihren hexagonalen Grundflächen.

gleichsweise großen Porendurchmessers bewirkt die Reaktion mit calciniertem SBA-s für alle untersuchten Silane einen hohen Grad an Porenfunktionalisierung. Die Gleichmäßigkeit der Verteilung der funktionellen Gruppen nimmt in der Reihe APTES > BTESPA > APTMEES ab. Als Folge der engeren Kanäle ist diese Tendenz bei den Reaktionen mit calcinierten ASNCs ausgeprägter. Im Fall von APTMEES wird eine hervorragende Selektivität für die äußere Oberfläche erhalten. Die Beobachtung, dass BTESPA eine weniger gleichmäßige Verteilung als APTES erzeugt, ist in Übereinstimmung mit den Resultaten einer systematischen Untersuchung der Porengrößenverteilung und Lumineszenzintensitäten entsprechender FITC-markierter MCM-41-Proben.^[10] 2) Selbst ohne vorheriges Entfernen des SDA kann APTES in den Poren von SBA-s und ASNCs verankert werden. Die Reaktion von APTES mit SDA enthaltenden MCM-41- (Alkyltrimethylammonium-Ionen als SDA) und SBA-15-Materialien (Polyalkylenoxid-Copolymere als SDA) ist ein vielfach verwendetes Verfahren zur Funktionalisierung der äußeren Oberfläche. Unsere Resultate zeigen jedoch, dass diese Methode nicht optimal ist. Interessanterweise wurde mit BTESPA – obwohl es größer und reaktiver ist als APTES – ein vergleichbares Resultat erhalten. Die Fähigkeit von Ethoxy-, Methoxy- und Chlorsilanen, SDA-Moleküle aus MCM-41 zu verdrängen, wurde bereits zur Porenfunktionalisierung genutzt.^[11] 3) Die Reaktion von APTMEES mit

SDA enthaltenden Materialien führt zu einer hohen Selektivität für die äußere Oberfläche.

Die Analyse der oberflächengebundenen Aminogruppen durch die fluorogene Reaktion mit Fluorescamin^[12] lässt in allen Fällen auf eine quantitative Adsorption der Silane schließen. Die Verankerung der Silane an der äußeren Oberfläche würde daher zu einer Aminogruppendichte von 1.6 nm^{-2} (ASNCs) bzw. 6.0 nm^{-2} (SBA-s) führen. Da solch hohe Dichten unwahrscheinlich sind, nehmen wir an, dass sogar bei der Verwendung von APTMEES ein Teil der Silane mit der Porenoberfläche reagiert, obwohl in diesem Fall offensichtlich eine vorwiegende Bindung an Stellen nahe der Poreneingänge vorliegt.

Es bleibt die Klärung der wichtigen Frage, ob die ausgeprägte Tendenz von APTMEES zur Bindung an die äußere Oberfläche eine Folge der Blockierung der Poreneingänge ist. Um diese Möglichkeit auszuschließen, haben wir das folgende Experiment ausgeführt: SDA enthaltende Proben von SBA-s und ASNCs wurden wie oben beschrieben mit APTMEES funktionalisiert. Nach der Markierung mit FITC und der Extraktion des SDA wurde APTES aus Ethanol adsorbiert (3 h, RT), mit TR markiert und schließlich bei 80°C behandelt. Die Proben wurden gewaschen, bis die Waschlösung farblos ablief. Abbildung 3 zeigt, dass die TR-Mole-

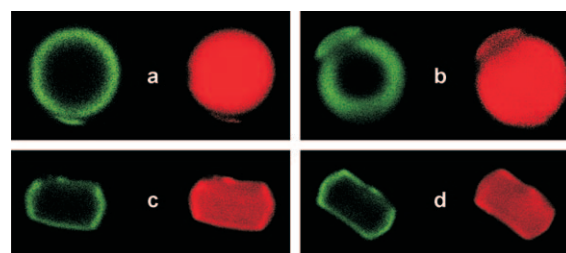


Abbildung 3. CLSM-Bilder von SBA-s (a und b) und ASNCs (c und d) nach der Funktionalisierung der äußeren Oberfläche mit APTMEES und FITC-Markierung, gefolgt von der Reaktion mit APTES in Ethanol und Markierung mit TR. Die linken (grünen) Bilder zeigen jeweils die Lumineszenz der FITC-Moleküle, während die rechten (roten) Bilder bei der selektiven Anregung der TR-Moleküle erhalten wurden.

küle in die Kanäle eindringen konnten, und dies trotz der FITC-markierten Aminogruppen an der äußeren Oberfläche. Dies weist darauf hin, dass die Poren selbst nach der Funktionalisierung der äußeren Oberfläche mit APTMEES zugänglich bleiben.

Die Ablagerung von Aminopropylalkoxysilanen auf Siliciumdioxid bei Raumtemperatur resultiert in der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Aminogruppen und Oberflächen-Silanolgruppen. Es gibt Hinweise darauf, dass dieser Adsorptionsschritt im Fall von APTES innerhalb 1 min ein Gleichgewicht erreicht (in Toluol).^[13] Die Deprotonierung von Silanolgruppen durch die Amine kann zudem zu elektrostatischen Wechselwirkungen führen. Die Bildung von Siloxanbindungen wurde im APTES-Siliciumdioxid-System bereits bei Raumtemperatur beobachtet.^[13] Die Verteilung eines Aminosilans wird durch dessen Mobilität auf der mesoporensen Siliciumdioxidoberfläche bestimmt. Bei SDA ent-

haltenden Materialien spielt zusätzlich die Fähigkeit, in die gefüllten Kanäle einzudringen, eine wichtige Rolle. Unsere Resultate weisen darauf hin, dass APTMEES deutlich weniger mobil ist als BTESPA und APTES.

Es kann angenommen werden, dass polare Lösungsmittel zu höherer Mobilität führen. Dieses Prinzip wurde bereits erfolgreich zur kontrollierten Verankerung isolierter Aminogruppen auf mesoporösem Siliciumdioxid eingesetzt.^[10,14] Die Verknüpfung der Adsorption von APTMEES mit der Analyse durch CLSM ermöglicht die Visualisierung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Verteilung der funktionellen Gruppen. Abbildung 4 zeigt in der Reihe Toluol (\approx Hexan) < THF < Aceton \approx Ethanol eine zunehmend gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen.

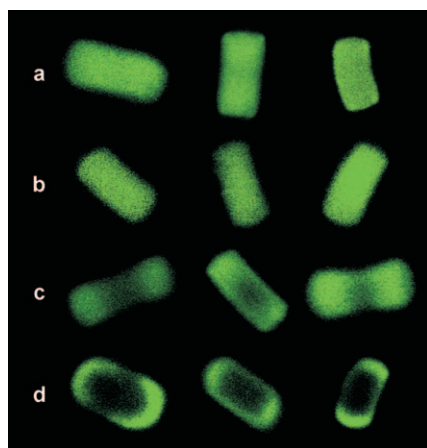


Abbildung 4. CLSM-Bilder von calcinierten ASNCs nach der Funktionalisierung mit APTMEES in Ethanol (a), Aceton (b), THF (c), Toluol (d), und nach zusätzlicher Markierung mit FITC. Der Gehalt an Aminogruppen ist jeweils nahe bei $100 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass APTMEES bei Adsorption aus Hexan eine ausgezeichnete Selektivität für die äußere Oberfläche von mesoporösem Siliciumdioxid aufweist. Im Fall von kleinen Mesoporen ist eine effiziente Funktionalisierung der äußeren Oberfläche sogar bei calcinierten Proben möglich. Wird die Funktionalisierung mit SDA enthaltenden Materialien ausgeführt, so ist APTMEES bezüglich der Tendenz zur Verankerung an der äußeren Oberfläche dem häufig verwendeten APTES deutlich überlegen. Nach der Modifizierung der äußeren Oberfläche mit APTMEES bleiben die Mesoporen für weitere Funktionalisierungsschritte zugänglich.

Experimentelles

Kugelförmige SBA-15-Partikel (SBA-s) wurden wie folgt synthetisiert:^[9] Eine Lösung von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (0.465 g; Fluka) in H_2O (20 mL) wurde zu einer Lösung von Pluronic P123 (3.10 g; $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_{\text{av}} = 5800$, Aldrich) in wässriger HCl (1.5 M, 45.9 mL) gegeben. Nach der Zugabe von Ethanol (7.8 mL) wurde das Reaktionsgemisch kräftig gerührt und tropfenweise mit Tetraethoxysilan (10 mL; TEOS, Fluka) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt und anschließend in einen Teflon-Autoklaven überführt, in dem es dann 72 h bei 78°C gehalten wurde.

Das Produkt wurde durch Filtration gesammelt, mit H_2O (50 mL) gewaschen und bei RT getrocknet. Zur Calcinierung wurde das Pulver mit einer Heizgeschwindigkeit von 1.2 K min^{-1} auf 500°C erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gehalten. Als Alternative zur Calcinierung wurde zur Entfernung des SDA eine Soxhlet-Extraktion angewendet (24 h mit Ethanol).^[15]

ASNCs wurden in Anlehnung an eine von Kievsky und Sokolov beschriebene Methode hergestellt.^[8] Durch Rühren in einem Polypropylenbecherglas (1 min bei ca. 1000 Umdrehungen pro Minute) wurde Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (4.85 g; Acros) in bidestilliertem H_2O (76 mL) und wässriger HCl (32 %, 60 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 15 min ohne Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde unter Rühren kaltes TEOS (2 mL; Aldrich, 99.999 %) tropfenweise zugegeben. Nach Rühren für 30 s wurde das Reaktionsgemisch unter statischen Bedingungen weitere 3 h bei 0°C gehalten. Das Produkt wurde durch Filtration gesammelt und mit H_2O (250 mL) gewaschen. Zur Calcinierung wurde zunächst 2 h bei 300°C und schließlich 12 h bei 550°C gehalten. Die Heizgeschwindigkeit betrug jeweils 2 K min^{-1} . Als Alternative zur Calcinierung wurde zur Entfernung des SDA wie folgt vorgegangen:^[16] Das SDA enthaltende Material (200 mg) wurde in einer Lösung von NH_4NO_3 (90 mg) in Ethanol (45 mL) suspendiert und 15 min bei 60°C gerührt. Um eine möglichst vollständige Extraktion zu erhalten, wurde dieser Schritt zweimal wiederholt. Sowohl für ASNCs als auch für SBA-s wurde die Extraktion des SDA nach der Verankerung der Aminosilane und Markierung mit FITC ausgeführt. Eine Extraktion vor der Markierung mit FITC führte bezüglich der Verteilung der Fluoreszenzmarker zu den gleichen Ergebnissen.

Zur Funktionalisierung mit Aminogruppen wurden calcinierte oder SDA enthaltende ASNCs oder SBA-s (200 mg) in Hexan (10 mL) suspendiert, und APTES, APTMEES oder BTESPA (20 μmol ; ABCR) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min gerührt, wonach das funktionalisierte mesoporöse Siliciumdioxid durch Filtration gesammelt und schließlich 16 h in einem Ofen bei 80°C gehalten wurde.

Zur Fluoreszenzmarkierung wurden die Proben mit 3 Äquivalenten an FITC (Fluorescein-5-isothiocyanat, Isomer I, Fluka) oder TR (Texas Red Sulfonylchlorid, Isomerenmischung, Molecular Probes) relativ zur Menge des entsprechenden Silans 16 h in Ethanol bei RT gerührt. Nach der Filtration wurden die Proben bis zur Farblosigkeit der Waschlösung mit Ethanol gewaschen.

Stickstoffsorptionsisothermen wurden bei 77 K gemessen (Quantachrome NOVA 2200). Die Proben wurden unter Vakuum bei 80°C für 3 h vorbehandelt. Die Gesamtoberfläche wurde mit der BET-Methode berechnet. Die äußere Oberfläche wurde aus dem linearen Hochdrucksegment des α_s -Plots ($\alpha_s > 1$) bestimmt.^[17] Die Größenverteilung der Mesoporen wurde aus der entsprechenden Adsorptionsisotherme mithilfe der NLDFT-Methode für Siliciumdioxid mit zylindrischen Poren abgeleitet (NOVAWin2 Software, Version 2.2, Quantachrome Instruments).^[18] Das Gesamtporenvolumen wurde aus der Menge an adsorbiertem Stickstoff bei einem relativen Druck von 0.95 berechnet. Rasterelektronenmikroskopie-Bilder wurden mit einem JEOL-JSM-6060-Mikroskop aufgenommen. Der CLSM-Aufbau beinhaltete ein Olympus-BX-60-Mikroskop mit einem FluoView-Detektor und Laser mit Wellenlängen von 488 und 543.5 nm. Zur Veranschaulichung der Verteilung der fluoreszenzmarkierten Gruppen wurden optische Schnitte im Zentrum der Partikel ausgewählt.

Eingegangen am 7. Mai 2009

Online veröffentlicht am 20. Juli 2009

Stichwörter: Amine · Konfokale Mikroskopie · Mesoporöse Materialien · Postsynthetische Funktionalisierung · Silane

- [1] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
- [2] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548.
- [3] I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225.
- [4] I. I. Slowing, B. G. Trewyn, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14792.
- [5] M. Liong, J. Lu, M. Kovichich, T. Xia, S. G. Ruehm, A. E. Nel, F. Tamanoi, J. I. Zink, *ACS Nano* **2008**, *2*, 889.
- [6] K. Cheng, C. C. Landry, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9674.
- [7] a) S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 25; b) M. Pauchard, S. Huber, R. Méallet-Renault, H. Maas, R. Pansu, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2839; c) C. Seebacher, J. Rau, F.-W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1374; d) G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732.
- [8] Y. Kievsky, I. Sokolov, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2005**, *4*, 490.
- [9] a) Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloids Surf. A* **2003**, *229*, 1; b) A. Katiyar, N. G. Pinto, *Small* **2006**, *2*, 644.
- [10] H. Salmio, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 923.
- [11] a) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **1999**, 2373; b) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2496.
- [12] a) H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121*, 79; b) H. Ritter, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10667.
- [13] K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Colloids Surf. A* **1995**, *98*, 235.
- [14] K. K. Sharma, A. Anan, R. P. Buckley, W. Ouellette, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218.
- [15] C. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1664.
- [16] N. Lang, A. Tuel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1961.
- [17] A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2499.
- [18] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11*, 4765.