



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 283 065 6

(22) 21.11.85

(44) 11.03.87

(71) VE Kombinat Stärke und Kartoffelveredlung, 4020 Halle, Mansfelder Straße 58, DD

(72) Janowski, Frank, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Fischer, Gunter, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Heyer, Wolfgang, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Schirner, Rolf, Dr.-Ing. Dipl.-Ing. oec.; Hohaus, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung hydrolysestabiler funktionalisierter poröser Gläser

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung hydrolysestabiler funktionalisierter poröser Gläser in Form von Granulat, Formkörpern oder Hohlfasern bzw. anderen Formkörpern für den Einsatz in der Festphasen-Biochemie und Biotechnologie zur Charakterisierung, Abtrennung, Reinigung und Immobilisierung sowie zur Synthese oder Degradation von Biopolymeren. Ziel der Erfindung ist es, funktionalisierte poröse Gläser für die Festphasen-Biochemie bzw. Biotechnologie mit einer hohen Standzeit, d. h. ohne bzw. mit wesentlich verzögerter Ablösung immobilisierter biospezifischer Liganden, die für eine technische Anwendung erforderlich ist, herzustellen. Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter poröser Gläser mit hoher Beladungsdichte an funktionellen Gruppen und verbesserter hydrolytischer Stabilität in einem weiten pH-Wert-Bereich. Erfindungsgemäß werden poröse Gläser in der Gas- oder Flüssigphase mit einer zur Hydrolyse fähigen Siliziumverbindung des Typs SiR_4 , wobei R eine Halogenid- oder Alkoxygruppe ist, in Kontakt gebracht, danach einer Hydrolyse mit Wasser unterworfen und anschließend mit einer Lösung eines bifunktionellen Organosilans in bekannter Weise behandelt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung hydrolysestabiler funktionalisierter poröser Gläser, **gekennzeichnet dadurch**, daß poröse Gläser in der Gas- oder Flüssigphase mit einer zur Hydrolyse fähigen Siliziumverbindung des Typs SiR_4 , wobei R eine Halogenid- oder Alkoxygruppe ist, in Kontakt gebracht, danach einer Hydrolyse mit Wasser unterworfen und anschließend mit einer Lösung eines bifunktionellen Organosilans in bekannter Weise behandelt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß poröse Gläser als Formkörper, bevorzugt in Kugelform, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1. und 2., **gekennzeichnet dadurch**, daß als hydrolysefähige Siliziumverbindungen Alkoxysilane, bevorzugt Tetraethoxysilan, in Lösungen mit einer Konzentration von 1 bis 20%, bevorzugt 10%, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1. bis 3., **gekennzeichnet dadurch**, daß als bifunktionelle Organosilane γ -Aminopropyltriethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft funktionalisierte poröse Gläser, die Extraktionsprodukte entmischter Alkaliborosilicatgläser sind, und deren Oberflächen durch geeignete kovalent gebundene chemische Verbindungen so funktionalisiert sind, daß reaktionsfähige Zentren die Oberfläche poröser Gläser einer weitgehenden chemischen Modifizierung zugänglich machen, wobei diese eine hohe hydrolytische Stabilität aufweist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Einsatz von Festphasenkörpern, vorzugsweise solche, die reaktionsfähige Gruppen, zumeist Oberflächenhydroxylgruppen, aufweisen, hat sich in der Festphasen-Biochemie durchgesetzt.

Insbesondere silicatische Adsorbentien und Träger, wie poröse Gläser, dominieren für vielfältige Anwendungen in den Einsatzgebieten Biochemie, Laboratoriumsdiagnostik und Biotechnologie. Poröse Gläser als Extraktionsprodukte phasengetrennter Alkaliborosilicatgläser sind wegen ihrer in weiten Grenzen zu kontrollierenden Texturparameter, wie Oberfläche, Porenvolumen und Porengrößenverteilung, bei beliebiger Formgebung als Adsorbentien oder Trenn- und Trägermaterialien in der Festphasen-Biochemie besonders geeignet.

Obwohl verschiedene Möglichkeiten zur Fixierung biospezifischer Gruppen an der Oberfläche fester Träger existieren, wird die kovalente Bindung solcher funktionellen Gruppen bevorzugt. Es ist daher seit langem bekannt, daß insbesondere die Funktionalisierung von Trägern mit NH_2 -Gruppen eine Voraussetzung für ihren weiteren Einsatz für Festphasenreaktionen biologisch aktiver Materialien bildet.

Für die kovalente Bindung biospezifischer Gruppen an der Oberfläche poröser Gläser ist im allgemeinen die Silanisierung mit bifunktionellen Organosilanen — in der Regel Trialkoxysilane — erforderlich, wie in US 3.519.538 dargestellt wurde. Eine Übersicht der entsprechenden Reaktionen wurde von R. MESSING in H. H. WEETALL (Ed.): Immobilized Enzymes, Antigens, Antibodies and Peptides. New York: Marcel Dekker 1975, pp 1–48, gegeben. Aus der Vielzahl der sich durch den Einsatz von Organosilanen ergebenden Möglichkeiten haben sich die Funktionalisierung poröser Gläser mit Aminosilanen bzw. mit Epoxy-Silanen als allgemein angewendete Verfahren entwickelt.

Poröse Gläser, die durch die Silanisierung mit Aminosilanen, wie γ -Aminopropyltriethoxysilan, oder mit γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan funktionalisiert wurden, bilden den Ausgangspunkt für zahlreiche biochemische Oberflächenreaktionen, die für die Festphasen-Biochemie charakteristisch sind, wie zum Beispiel die Immobilisierung von Enzymen, die Synthese von Peptiden, Polynucleotiden oder Polysacchariden sowie anderen Biopolymeren, die der Fixierung oder Abbau- bzw. Aufbaureaktionen unterworfen werden.

Ein wesentliches Kriterium für den Einsatz solcher funktionalisierter poröser Gläser ist, neben der erzielbaren Beladungsdichte (Kapazität) für die funktionellen Gruppen, ihre Stabilität innerhalb der allgemein angewendeten Fest-Flüssig-Systeme, insbesondere in wäßrigen Systemen mit unterschiedlichem pH-Wert. Die Stabilität entsprechender poröser Glas-Derivate ist nach allgemeiner Erkenntnis (EATON, D. L.: The Optimization of Porous Materials for Immobilized Enzyme Systems in R. B. Dunlap (Ed.): Immobilized Biochemicals and Affinity Chromatography. Plenum Press, New York 1974, p. 241) von der Beständigkeit der SiO_2 -Oberfläche gegenüber einem hydrolytischen Angriff abhängig. Bewirkt die Hydrolyse, deren Wirksamkeit durch die Parameter pH-Wert und Temperatur bestimmt wird, ein Auf- bzw. Ablösen von SiO_2 , so erfolgt auch die damit verbundene Ablösung des Derivates bzw. der fixierten biospezifischen Gruppen oder Biopolymeren.

Diese Erscheinung, allgemein als Ausbluten („leakage“) bezeichnet, begrenzt die Effizienz funktionalisierter poröser Gläser. Es sind daher verschiedene Vorschläge bekannt geworden, die die Stabilisierung poröser Gläser bzw. funktionalisierter poröser Gläser zum Ziel haben.

Diese Verfahren bestehen im wesentlichen aus einem Coating poröser Gläser mit organischen Polymeren, wie Dextranen, Polyacrylsäure bzw. Polyacrylaten, Polyethylenimid oder Poly(Methylvinylether/Maleinanhydrid).

Andere Verfahren benutzen Tetrachloride des Zirkoniums bzw. Zr-Alkoholate (JP 8349.646) oder des Titans (US 4.298.439), um nach einem Hydrolyseschritt die hydrolytische Stabilität poröser Gläser zu erhöhen, die durch das entsprechende Oberflächencoating mit den Oxiden der Metalle bewirkt wird.

In der SU 1.008.675 wird ein Coating mit Nb_2O_5 für poröse Gläser beschrieben.

Organische Coating-Verfahren für poröse Gläser, die Polymere auf der Basis von Polyacrylaten benutzen, beschrieben die JP 81154.280 und CS 187.800.

Ein wesentlicher Nachteil sowohl der organischen als auch der anorganischen Verfahren zur Coating poröser Gläser besteht darin, daß die Kapazität, d. h. die Beladungsdichte mit funktionellen Gruppen, die nach der Coating durch die Silanisierung mit Organosilanen erreicht wird, erniedrigt wird. Damit stehen dann für festphasenbiochemische Reaktionen weniger Reaktionszentren zur Verfügung.

Darüber hinaus ist der Einsatz von Tetrachloriden, zumeist flüchtigen, des Ti und Zr mit erheblichen Korrosionsproblemen verbunden.

Das Problem, funktionalisierte poröse Gläser, insbesondere solche mit aminoalkylierter Oberfläche mit hoher Beladungsdichte bzw. Kapazität für NH_2 -Gruppen sowie hoher hydrolytischer Stabilität in einem weiten pH-Wert-Bereich herzustellen, ist daher durch die vorgeschlagenen Verfahren nicht gelöst worden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung funktionalisierter poröser Gläser für die Festphasen-Biochemie bzw. Biotechnologie mit einer hohen Standzeit, d. h. ohne bzw. mit wesentlich verzögerter Ablösung immobilisierter biospezifischer Liganden, die für eine technische Anwendung erforderlich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter poröser Gläser mit hoher Beladungsdichte an funktionellen Gruppen und verbesserter hydrolytischer Stabilität in einem weiten pH-Bereich durch eine Veränderung der oberflächenchemischen Eigenschaften zu finden.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß poröse Gläser in der Gas- oder Flüssigphase mit einer zur Hydrolyse fähigen Siliziumverbindung des Typs SiR_4 , wobei R eine Halogenid- oder Alkoxy-Gruppe ist, in Kontakt gebracht, danach einer Hydrolyse mit Wasser unterworfen und anschließend mit einer Lösung eines bifunktionellen Organosilans in bekannter Weise behandelt werden.

Als hydrolysefähige Siliziumverbindungen werden die Tetrahalogenide des Siliziums sowie die Ester der Orthokieselsäure, insbesondere Tetraethoxysilan, also solche Verbindungen, die mit Wasser Silanole bilden, verstanden.

Die Kontaktierung poröser Gläser in der Gasphase mit hydrolysefähigen Verbindungen, d. h. Silanolgruppen bildenden Verbindungen des Siliziums, kann durch einfaches Überleiten eines mit der entsprechenden Verbindung beladenen Inertgasstromes über poröse Gläser unter Erwärmung erfolgen.

Die Behandlung poröser Gläser nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Flüssigphase erfolgt durch Erhitzen mit einer Lösung der hydrolysierbaren Siliziumverbindung mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 Ma.-%, bevorzugt 10 Ma.-%, in Aromaten, bevorzugt Toluol, oder Kohlenwasserstoffen sowie anderen geeigneten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Alkoholen oder Tetrachlorkohlenstoff, bei deren Siedepunkt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Einsatz von Tetraethoxysilan als hydrolysefähige Siliziumverbindung.

Wegen der leichten Verfügbarkeit sowie des Entstehens nichtkorrosiver Reaktionsprodukte und einfacher Handhabung des Tetraethoxysilans werden die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Verwendung dieser Substanz besonders signifikant.

Die Hydrolyse der erfindungsgemäß mit einer Silanolgruppen bildenden Siliziumverbindung behandelten porösen Gläser erfolgt in einfacher Weise durch in Kontakt bringen mit Wasser bei 293–373 K für 0,5 bis 2 Stunden.

Die Silanisierung der erfindungsgemäß behandelten porösen Gläser mit bifunktionellen Organosilanen erfolgt in bekannter Weise mit 0,1 bis 15%igen Lösungen derselben in Wasser oder nichtwäßrigen Lösungsmitteln, bevorzugt Toluol, bei Temperaturen zwischen 313 und 373 K.

Zur Funktionalisierung poröser Gläser im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bifunktionelle Organosilane eingesetzt.

Die allgemeine Formel $\text{X}_3 - \text{Si} - \text{R}$ bezeichnet mit X die hydrolysierbaren, silanolbildenden Gruppen, in der Regel Alkoxygruppen, wie Trimethoxy- oder Triethoxy-Gruppen, während R eine über Kohlenstoffatome an das Siliziumatom gebundene funktionelle Gruppe darstellt, die zu den bekannten Reaktionen der Festphasen-Biochemie fähig sind.

Dies sind insbesondere die Amino (NH_2 -), die Epoxy ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) und die Mercapto ($-\text{SH}$)-Gruppe.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnend, daß die funktionellen Gruppen kovalent an der Oberfläche der porösen Gläser gebunden werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung aminoalkylierter poröser Gläser mit einer hohen Beladungsdichte, ausgedrückt in NH_2 -Gruppen pro nm^2 Oberfläche, sowie einer geringen Ablöserate in saurem oder alkalischem Milieu. Dabei werden als bifunktionelle Organosilane Aminosilane, wie zum Beispiel γ -Aminopropyltriethoxysilan oder β -Aminoethylaminopropyltriethoxysilan, verwendet.

Poröse Gläser, die erfindungsgemäß funktionalisiert werden, sind Extraktionsprodukte der Alkaliborosilicatgläser, die zu einer Phasentrennung in eine natriumboratreiche und eine SiO_2 -reiche Phase fähig sind, und die mit geeigneten Extraktionsmitteln, wie z. B. Wasser, Säuren, Salzlösungen oder Alkoholen, extrahiert werden, so daß ein poröses SiO_2 -Gerüst übrig bleibt. Der Zusammensetzungsbereich für Alkaliborosilicatgläser, die zu einer derartigen Phasentrennung fähig sind, ist durch 50 bis 70 Ma.-% SiO_2 , 15 bis 40 Ma.-% B_2O_3 und 3 bis 10 Ma.-% Alkalioxid gegeben. Ausgangsglaszusammensetzungen, die zur Herstellung poröser Gläser geeignet sind, werden durch die in den US 2.221.709, 2.106.744 sowie 3.923.688 angegebenen Zusammensetzungsbereiche charakterisiert.

Die Porengröße und Porengrößenverteilung sowie die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sind für die entsprechenden resultierenden porösen Gläser von der Zusammensetzung des Ausgangsglases sowie der thermischen Behandlung zur Phasentrennung abhängig. Dabei ist die Temperaturhöhe sowie die Zeitdauer der thermischen Behandlung von entscheidendem Einfluß.

Eine Übersicht über die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren porösen Gläser ist in: F. JANOWSKI, W. HEYER: Poröse Gläser — Herstellung, Charakterisierung und Anwendung. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982, gegeben.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung funktionalisierter hydrolysestabiler poröser Gläser in Kugelform. Dazu wurden sphärische poröse Gläser eingesetzt, dessen Herstellung in den DD-WP BO1J/264438, BO1J/264439 sowie CO3B/259554 beschrieben ist. Kugelförmige poröse Gläser weisen gegenüber solchen in Granulatform insbesondere hydrodynamische Vorteile auf.

Es wurde unerwartet gefunden, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten porösen Gläser, insbesondere solche in sphärischer Form, neben einer hohen Beladungsdichte der Oberfläche mit funktionellen Gruppen, sich durch eine sehr geringe Ablöserate der funktionellen Gruppen, d. h. durch eine hohe Hydrolysestabilität, in einem weiten pH-Bereich auszeichnen.

Das bedeutet, daß die Zahl der funktionellen Gruppen (ausgedrückt in $\mu\text{mol/g}$) im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren, wie Coating mit ZrO_2 oder TiO_2 , bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einer Behandlung mit sauren oder alkalischen Lösungen in Form von Behandlungszyklen oder längeren Zeiträumen erhalten bleibt bzw. nur minimal abnimmt.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, an porösen Gläsern immobilisierte biospezifische bzw. biochemische aktive Liganden über einen langen Zeitraum zu stabilisieren und diese daher in biochemischen oder biotechnologischen Prozessen ökonomisch einzusetzen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

21 g nach WP BO1J/269438 hergestellter sphärischer poröser Gläser (Teilchengrößen 0,1 bis 0,5 mm, spezifische Oberflächen $35 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $89 \text{ m}^2/\text{g}$, Porendurchmesser 50 nm) werden nach einer Trocknung von zwei Stunden bei 378 K mit 90 ml einer 10%igen Lösung von Tetraethoxysilan in Toluol für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das poröse Glas auf einer Fritte abgetrennt und mit 200 ml Toluol gewaschen. Danach wird das erhaltene poröse Glas mit 60 ml Wasser unter Rückfluß für 30 Minuten gekocht. Anschließend wird das poröse Glas mit 75 ml Aceton gewaschen und bei 378 K für zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet. Nach der Trocknung wird das poröse Glas mit 50 ml einer 10%igen Lösung von γ -Aminopropyltriethoxysilan in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach zwei Stunden wird abfiltriert, mit 100 ml Toluol und 60 ml Aceton gewaschen und bei 393 K für zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet.

Zur Ermittlung der Beladungsdichte mit NH_2 -Gruppen wurde Aminopropylglas (1 g) mit einem großen Überschuß $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl geschüttelt und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Glas wurde dann mit 4 ml 10% Triethylamin in Dimethylformamid, 2 ml Dimethylformamid und 5 ml Methanol gewaschen. Mit den gesammelten organischen Waschflüssigkeiten wurde nach herkömmlichen analytischen Methoden eine Chloridbestimmung durchgeführt. Es ist bekannt (C. C. Y. LEE und G. M. LONDON: Anal. Biochem. **94**, 60–64 [1979]), daß der auf diese Weise bestimmte Chloridgehalt direkt der Aminogruppenkonzentration an porösen Gläsern entspricht.

Folgende Beladungsdichten wurden ermittelt:

Poröses Glas/Oberfläche	NH_2 -Gruppen-Beladungsdichte
$35 \text{ m}^2/\text{g}$	$154 \mu\text{mol/g} \pm 4,4 \mu\text{mol/m}^2 \pm 2,7 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$
$89 \text{ m}^2/\text{g}$	$105 \mu\text{mol/g} \pm 1,2 \mu\text{mol/m}^2 \pm 0,7 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$

Beispiel 2

Als Vergleichsbeispiel werden jeweils 5 g eines sphärischen porösen Glases gemäß Beispiel 1, 5 g eines kommerziellen porösen Glases in Granulatform (Teilchengröße 0,1 bis 0,2 mm, spezifische Oberfläche $215 \text{ m}^2/\text{g}$, Porendurchmesser 16,0 nm) sowie 5 g eines sphärischen porösen Glases gemäß Beispiel 1 (Teilchengröße 0,1 bis 0,3 mm, spezifische Oberfläche $89 \text{ m}^2/\text{g}$, Porendurchmesser 50 nm)

- mit 50 ml einer 10%igen Lösung von γ -Aminopropyltriethoxysilan in Toluol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach abfiltriert und mit 100 ml Toluol sowie 60 ml Aceton gewaschen und anschließend 2,5 Stunden bei 393 K getrocknet.
- mit 50 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von γ -Aminopropyltriethoxysilan (pH-Wert 5) zwei Stunden auf 323 K erhitzt, danach wird abfiltriert, mit 70 ml Wasser und anschließend mit 50 ml Aceton gewaschen und zwei Stunden bei 393 K im Trockenschrank getrocknet.

Die Werte für die analytisch bestimmten NH_2 -Gruppen-Beladungsdichten zeigt die nachfolgende Übersicht:

Poröses Glas	Oberfläche [m^2/g]	Lösungsmittel	NH_2 -Gruppen [$\mu\text{mol/g}$]	$-\text{NH}_2/\text{nm}^2$
nach Beispiel 1	35	H_2O	102	1,8
gemäß WP BO1J/ 269438	35	Toluol	112	1,8
	89	H_2O	116	0,7
	89	Toluol	118	0,7
kommerzielles	215	H_2O	114	0,3
poröses Glas	215	Toluol	168	0,5

Beispiel 3

Als weiteres Vergleichsbeispiel wird ein sphärisches poröses Glas (spezifische Oberfläche $89 \text{ m}^2/\text{g}$, Porendurchmesser 50 nm, Teilchengröße 0,1 bis 0,5 mm) mit ZrO_2 bzw. TiO_2 gecooatet. Die Oberflächenbeschichtung mit ZrO_2 erfolgte durch die Imprägnierung von 11 g porösem Glas mit einer 10%igen Lösung von $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die für eine Beschichtung mit 4 Ma.-% ausreicht, und anschließender Trocknung unter Vakuum bei 353 K für 3 Stunden, gefolgt von einer zweistündigen Temperaturbehandlung bei 673 K.

Zur TiO₂-Coatung werden 40 ml poröses Glas mit 300 ml einer 10%igen Lösung von Ti(OC₄H₉)₄ in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Danach wird abfiltriert und mit jeweils 50 ml Toluol und Aceton gewaschen.

Das erhaltene lufttrockene poröse Glas wird dann mit 400 ml destilliertem Wasser 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, anschließend abgetrennt und mit 50 ml Methanol sowie 50 ml Aceton gewaschen. Abschließend wird bei 393 K für zwei Stunden getrocknet.

Die Umsetzung mit γ -Aminopropyltriethoxysilan erfolgte aus 10%iger wäßriger Lösung gemäß Beispiel 2.

Folgende NH₂-Gruppen-Beladungsdichten wurden für die porösen Gläser erhalten:

Poröses Glas	Oberfläche [m ² /g]	Coating	NH ₂ -Gruppen [μ mol/g]	-NH ₂ /nm ²
sphärisch	89	TiO ₂	120	0,8
gemäß WP BO1J/269 438	89	ZrO ₂	60	0,4

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird die hydrolytische Stabilität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren funktionalisierten porösen Gläser im Vergleich zu bekannten Verfahren demonstriert.

1 g γ -Aminopropylglas (Aminogruppengehalt siehe Spalte 1 Tabelle 1) wird mit 20 ml 1 n HCl 30 Minuten bei 298 K geschüttelt und anschließend nach Beispiel 1 der Aminogruppenbestimmung zugeführt.

Der Waschzyklus wird mit der gleichen Glasprobe bis zu dreimal wiederholt und die Abnahme des Aminogruppengehaltes bestimmt (siehe Tabelle 1).

In einem anderen Versuch wurde die Glasprobe 36 Stunden mit 250 ml 1 n HCl bei 298 K geschüttelt und anschließend der Gehalt an γ -Aminopropylgruppen bestimmt und mit dem Ausgangswert verglichen (siehe Tabelle 1).

In einem weiteren Versuch wurde die Glasprobe mit 250 ml Phosphatpuffer (0,1 mol/l⁻¹, pH-Wert 11,0) 36 Stunden geschüttelt. Während die Proben nach Beispiel 2 und Beispiel 3 nur noch einen geringen Restbetrag an γ -Aminopropylgruppen aufweisen, konnten in der Probe nach Beispiel 1 noch 19% der anfangs vorhandenen γ -Aminopropylgruppen gefunden werden.

Tabelle 1: Hydrolytische und Langzeitstabilität funktionalisierter poröser Gläser

Poröses Glas	Oberfläche [m ² /g]	Lösungs- mittel	NH ₂ -Gruppen in μ mol/g Zyklus Ausgangsgehalt	1	2	3
nach Beispiel 1	35	Toluol	154	104	104	104
	89	Toluol	105	100	95	95
nach Beispiel 2						
kommerzielles poröses Glas	215	Toluol	168	28	30	6
nach Beispiel 2	35	H ₂ O	102	96	40	26
sphärische poröse Gläser	89	Toluol	118	54	—	—

Langzeit

Poröses Glas	Oberfläche [m ² /g]	NH ₂ -Gruppen in μ mol/g Ausgangsgehalt	nach 36 h
nach Beispiel 1	35	154	104
nach Beispiel 2	215	126	22
kommerzielles poröses Glas			
nach Beispiel 3	89 TiO ₂	120	60
	89 ZrO ₂	60	10