

# Automatisierung und Optimierung des Sol-Gel-Prozesses

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2006

vorgelegt von  
Michael Marzini

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Januar 2006

Dekan: Prof. Dr. Stefan Laufer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Hermann A. Mayer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Lars Wesemann

*Clarissa und meinen Eltern*

Die vorliegende Arbeit wurde am  
Institut für Anorganische Chemie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
unter Leitung von Herrn  
Professor Dr. Hermann A. Mayer  
ausgeführt.

Ich danke Herrn Professor Dr. Hermann Mayer sehr  
herzlich für das Thema dieser Arbeit, die ausgezeich-  
neten Arbeitsbedingungen, wertvollen Anregungen  
sowie sein reges Interesse.

## Danksagungen

Den Arbeitskreismitgliedern des AK Mayer bin ich für die sehr interessanten Erfahrungen zu Dank verpflichtet. Vor allem aber danke ich Herrn Dr. Joachim Büchele für die grundlegende Einführung in die Festkörper-NMR-Spektroskopie, Herrn Dr. Jost C. L. O. Grimm für die hilfreichen Unterweisungen im korrekten und sicheren Arbeiten unter Schutzgas, kurzweilige Unterhaltung und die ausgeliehenen Comics. Herrn Dr. Ilgar Mamedov danke ich herzlich für den Zugang zu Fachliteratur und Frau Dipl. Chem. Flor Toledo für die Rezepte.

Meinem NMR-Mentor Herrn Dr. Klaus Eichele danke ich sehr herzlich für seine unendliche Geduld, offene Türen, Zeit, Literatur und vielfältige Unterstützung.

Bei Herrn PD Dr. Hans-Joachim Egelhaaf möchte ich mich für die nachhaltige Hilfe in UV/Vis-Fragen und immerwährende Diskussionsbereitschaft bedanken, bei Herrn Dr. Lars Poulsen, Herrn Dr. Jens Weber sowie Frau Dr. Abeer Elsherbiny für die kooperative Zusammenarbeit.

Herrn Professor Dr. Ekkehard Lindner und Herrn Prof. Dr. Klaus Albert danke ich für die Möglichkeit, die Geräte und Infrastruktur ihrer Arbeitsgruppen mitnutzen zu dürfen. Bei Herrn Prof. Dr. Dieter Oelkrug bedanke ich mich für die freundliche und ausführliche Diskussion über Thermodynamik, bei Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser für Diskussionen über Elektrochemie. Herrn Prof. Dr. Günther Häfelinger danke ich für Literaturempfehlungen.

Herrn Dipl. Phys. Walter Schaal, Herrn Peter Storz, Herrn Eberhard Braun und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt (inklusive den ehemaligen Lehrlingen) danke ich herzlich für die engagierte, kreative und unbürokratische Hilfe bei der Konzeptionierung und beim Bau des Sol-Gel-Automaten und für die unentgeltliche Herstellung bzw. Überlassung von Kleinteilen. Herrn Thomas Nieß und Herrn Eike Baege danke ich herzlich für die Glasbläserarbeiten. Darüberhinaus möchte ich mich bei Herrn Paul Schuler und Walter Schaal für die engagierte Hilfe und hilfreichen Diskussionen nicht nur in NMR-technischen Fragen bedanken. Frau Angelika Ehmann, Frau Barbara Saller, Frau Ellie Oster, Frau Brigitte Schindler, Frau Ilona Felger, Frau Cornelia Halder, Frau Erika Müller, Herrn Dr. Hans-Dieter Ebert, Herrn Graeme Nicholson, Herrn Dr. Roland Müller und Herrn Hans Bartholomä danke ich herzlich für ihre

sehr freundliche Unterstützung. Desweiteren danke ich Frau Streck, Frau Dipl.-Verwaltungswirtin (Fh) Schmiga und der Fahrbereitschaft der Universität Tübingen für ihr Entgegenkommen.

Bei Frau Dipl. Geol. Annegret Walz, Herrn Dr. Thomas Wendel, Herrn Dr. Hermann Rügner und Herrn Prof. Dr. Christoph Schüth bedanke ich mich herzlich für die Möglichkeit, ohne Einschränkung BET-Messungen durchführen und diskutieren zu können sowie für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. Fritz Metz von Micromeritics danke ich für sehr wertvolle Hinweise und Literaturtips.

Herrn Dr. Martin Bogdan und Herrn Prof. Dr. Rosenstiel danke ich für ausführliche und erhellende Diskussionen. Frau Dr. Elisabeth Holder, Herrn Dr. Stefan Brugger, Herrn Dr. Ulf Kehrer, Herrn Dr. Michael Henes, Herrn Dr. Phillip Novak, Herrn Dr. Stefan Fuchs, Herrn Dr. Jochen Glaser, Frau Dipl. Chem. Simone Dill, Herrn Dr. Wolfgang Nowak, Herrn Dr. Frank Höhn, Herrn Dr. Bernd Görlach, Herrn Dr. Mario Calvete sowie den nichtgenannten Kolleginnen, Mitarbeiterinnen und Expraktis für vielfältige Anregungen und Unterstützung. Frau Dipl. Chem. Sandra Eisele und Frau Dipl. Chem. Chris Sumowski danke ich für die unterhaltsamen Kolloquien.

Bei Frau Dipl. Bibl. Randi Knorr und Frau Bibl. Ass. Tanja Zimmermann möchte ich mich vor allem für großzügige Ausleihfristen bedanken. Der Firma Delo danke ich für eine Gratisprobe Monopox und Herrn Dr. Gerhard Althoff von der Firma Bruker für sehr hilfreiche Tips bei der Temperaturbestimmung an Festkörper-NMR-Geräten. Carlos Cobas et al. danke ich für MestRe-C.

Herrn Dr. K. Wermann danke ich für seine Sorge um jedes Gramm, Frau Dr. Annette Teuschel für die gute Betreuung und Herrn Dr. Sebastian Schebesta sowie Frau Dr. Angela Göbel für ihre Hilfe.

Bei der DFG möchte ich mich für das Stipendium im Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“ bedanken.

Clarissa und meinen Eltern, Marc, Alex Krieg, Anja, Holger, Anja und der Band danke ich vor allem für ihre freundschaftliche Hilfe in harten Zeiten.

Ich steh vor dir mit leeren Händen, Herr.

Huub Oosterhuis (GL 621)



---

**Inhaltsverzeichnis**

Inhaltsverzeichnis .....	I
1 Einleitung .....	1
2 Katalysatoren in der Interphase .....	2
2.1 Prinzip der Katalyse mit immobilisierten Zentren .....	2
2.2 Immobilisierung von Palladium-Clustern .....	4
3 Sol-Gel-Materialien .....	6
3.1 Ausgangsmaterialien und Darstellungsprinzip .....	6
3.2 Sol-Gel-Prozess .....	8
3.3 Chemische und physikalische Parameter .....	10
3.4 Eden-Modell und Hoshen-Kopelman-Algorithmus .....	13
4 Sol-Gel-Automat .....	21
5 Synthese der Materialien .....	23
6 Analytik und Charakterisierung .....	26
6.1 Analytik von Sol-Gel-Materialien .....	26
6.2 Bestimmung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit .....	28
6.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	30
6.3.1 <i>Theorie</i> .....	30
6.3.2 <i>Ergebnisse und Diskussion</i> .....	35
6.4 IR-Spektroskopie .....	63

---

6.4.1	<i>Theorie</i> .....	63
6.4.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i> .....	65
6.5	Kontrollierte Verdampfungsraten nach Hagen und Poiseuille.....	71
6.5.1	<i>Theorie</i> .....	71
6.5.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i> .....	73
6.6	BET/BJH.....	83
6.6.1	<i>Theorie</i> .....	83
6.6.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i> .....	86
6.7	Trennverhalten gegenüber Lösungsmittelgemischen.....	89
6.7.1	<i>Theorie</i> .....	89
6.7.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i> .....	90
6.8	UV/Vis-Spektroskopie .....	93
6.8.1	<i>Theorie</i> .....	93
6.8.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i> .....	99
6.9	Verknüpfung der Ergebnisse aus 6.3 bis 6.8.....	112
7	Experimenteller Teil.....	115
7.1	Messungen.....	115
7.2	Darstellung der Materialien.....	117
8	Anhang .....	123
8.1	Bestimmung der Leitfähigkeit.....	123
8.2	Validierung der NMR-Untersuchungen.....	125

---

8.3	IR-Spektroskopie .....	128
8.4	Diagramme der BET/BJH-Untersuchungen .....	135
8.5	Trennverhalten/Gaschromatographie .....	150
8.6	Physikalische Daten .....	158
9	Abkürzungen.....	160
10	Literatur.....	163
11	Zusammenfassung.....	170



## 1 Einleitung

Die Untersuchung von Materialien, die Abschätzung von Kosten und Nutzen oder des Gefährdungspotentials einer natürlichen oder synthetisierten Verbindung sind seit jeher wesentlicher Bestandteil der Chemie. Seit den Anfängen dieser Wissenschaft werden aber auch Erfahrungen tradiert, ohne dass im Detail bekannt ist, welche Prinzipien den beobachteten Phänomenen zugrunde liegen. Das hat oft Missverständnisse oder Fehlinterpretationen zur Folge. Für den zweckgerichteten Einsatz von Stoffen wird vorausgesetzt, dass es sich um reproduzierbare Prozesse handelt, die anhand von Schlüsselparametern nachvollzogen werden können. Die Frage, bis zu welchem Grad diese Größen naturwissenschaftlich greifbar sind, spielt selbst in der heutigen Zeit oft eine zentrale Rolle, da in manchen Be- oder Verarbeitungsmethoden die Erfahrung über der Theorie steht und als Handwerk oder Kunst im Sinne der mittelalterlichen *ars* [(lateinisch) Kunst, Handwerk, Geschicklichkeit] weitergegeben wird. Durch die Entwicklung von Charakterisierungsmethoden, Konzepten, Gesetzen und Modellen gelang es vor allem in den letzten dreihundert Jahren, die Verknüpfung von chemischem Element, Struktur und physikochemischen oder makroskopischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Erforschung von Materialien findet meistens in der Überschneidung von Chemie, Physik, Geologie, Biologie und Mathematik statt, für die Modellbildung spielen aber auch Einflüsse aus der kognitiven Wissenschaft eine Rolle. Die Art der Wechselwirkung von Verbindungen mit Sonden elektromagnetischer oder stofflicher Natur lässt sich nach energetischen, räumlichen oder zeitlichen Hierarchien gliedern und wird in Materialien sehr komplex. Auch eine Erkenntnis aus der Quantenmechanik, nämlich dass insbesondere bei dynamischen Prozessen die Art der Beobachtung einen Einfluss auf den Ausgang des Prozesses haben kann, muß berücksichtigt werden. Im Fall von katalytisch aktiven Sol-Gel-Materialien stellt sich in materialwissenschaftlichem Zusammenhang die Frage, wie viele Charakterisierungsmethoden oder Parameter hinreichend beziehungsweise notwendig sind, um ein Material vollständig zu bestimmen. Diese Frage ist nicht nur von informationstheoretischer Bedeutung, sondern verweist auch auf das Dilemma, dass die Wahl von Analysemethoden sorgfältig getroffen werden soll, um zwischen zeitraubender Redundanz und unsicherem Informationsgewinn zu vermitteln.

## 2 Katalysatoren in der Interphase

### 2.1 Prinzip der Katalyse mit immobilisierten Zentren

In den meisten Bereichen der Chemie besitzen Katalysatoren eine sehr große Bedeutung<sup>1</sup>. Durch das Absenken der Aktivierungsenergie bzw. das energetische Anheben eines Eduktes verbunden mit geometrischer Verformung werden Reaktionsabläufe unter energetisch günstigen oder enantioselektiven Bedingungen möglich<sup>2a-b</sup>. Dies ist von großem Interesse hinsichtlich der Reinheit, der Herstellungskosten oder der Zugänglichkeit von Produkten. Speziell der industrielle Einsatz von Katalysatoren ist mit Kosten für Entwicklung und Synthese verbunden, da vor allem bei der Verwendung von Übergangsmetallen materialbedingt ein großer finanzieller Aufwand zu erwarten ist. Entsprechend wichtig ist es, den Einsatz von Katalysatoren so effizient wie möglich zu gestalten und dieses Ziel sowohl bei der Darstellung des Katalysators als auch bei der späteren Umsetzungsreaktion zu berücksichtigen. Je nach Art des katalytisch aktiven Materials können Abtrennbarkeit, Resistenz gegen Katalysatorgifte, Wiederverwendbarkeit oder Effizienz im Vordergrund stehen. Im Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“ der Universitäten Tübingen und Stuttgart wird seit längerem versucht, den bekannten Schwierigkeiten, die generell beim Einsatz homogener Katalysatoren auftreten, durch Immobilisierung zu begegnen<sup>3a-d</sup>. Anfangs lag der Schwerpunkt auf der mechanischen Abtrennbarkeit des Katalysators, um ihn aus dem Gemisch aus Edukten, Produkten und Lösungsmittel möglichst verlustfrei entfernen zu können. Dies wurde beispielsweise durch die Einbindung von katalytisch aktiven Zentren in eine quellfähige Matrix angestrebt und sollte außerdem das ungewollte Auswaschen (Leaching) der Zentren verhindern. Letzteres stellt nicht nur einen Kostenfaktor dar, sondern besitzt darüber hinaus human- bzw. ökotoxische Relevanz<sup>4</sup>. Zum Einsatz kamen dabei vorrangig Siloxane im Verbund mit organischen Polymeren. In den letzten Jahren entwickelte sich zunehmend eine umfassendere Perspektive. Während die Siloxan-Polymer-Matrix anfänglich als inert gegenüber Lösungsmitteln, Substraten sowie Katalysatorkomplexen angesehen und auf ihre immobilisierenden Trägereigenschaften reduziert wurde, traten bei näherer Betrachtung der eingesetzten Materialien deren chemischen bzw. physikochemischen Fähigkeiten in den Vordergrund<sup>5</sup>. Aus der anfänglichen Forderung nach Quellfähigkeit entstand so zunehmend ein Interesse an Materialeigenschaften, die sich vorteilhaft auf den Transport, die Zugänglichkeit und die Umsetzung aller beteiligten Stoffe auswirken sollen. Die Bandbreite der Wechselwirkungen reicht dabei von chromatographischen

Effekten über Polaritätsgradienten bis hin zur Chemisorption an brönstedtsauren Zentren, die Ähnlichkeit mit Strukturen in Zeolithen besitzen, in Siloxanen allerdings nicht deren katalytische Aktivität aufweisen<sup>6</sup>. In porösen Materialien sind außerdem Einflüsse auf die Diffusionsgeschwindigkeiten und Dampfdrücke in Abhängigkeit von der Porengröße bzw. Porenform und Oberflächenpolarität zu erwarten<sup>7a-p</sup>. Damit erhöht sich der Umfang der für eine Katalyse relevanten Parameter und die Notwendigkeit, außer den rein chemischen Eigenschaften auch die Morphologie des katalytisch aktiven Materials in seiner Gesamtheit kontrollieren zu können<sup>8</sup>. Neben entropischen<sup>9</sup> bzw. strukturbedingten Merkmalen steht dabei die Oberflächenbeschaffenheit im Vordergrund<sup>10</sup>. Speziell bei porösen Materialien unterscheidet sich letztere von der von unporösen Festkörpern und Polymeren, da der Begriff „Oberfläche“ von der Betrachtungsweise und Anwendung abhängt. Das Prinzip der Durchdringung auf molekularer Ebene, wie es im Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“ postuliert wurde, lässt sich für diese Grenzflächen neu definieren, da Durchdringung, Reaktion und Transport in räumlichen Dimensionen stattfinden, für die die Aggregatzustände oder Begriffe wie Temperatur und Druck unter Umständen nicht eindeutig festgelegt sind<sup>11</sup>.

Die Katalyse an einem aktiven Zentrum gliedert sich prinzipiell in folgende vier Stufen<sup>1,12</sup>:

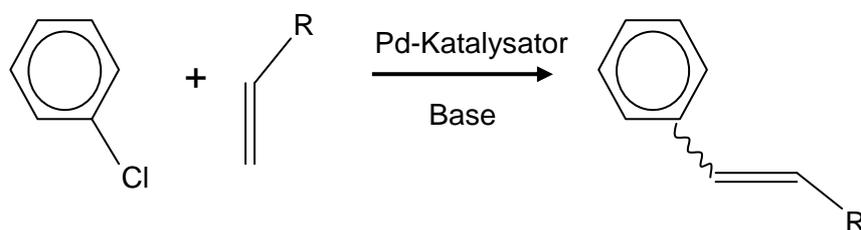
1. Transport des Substrates zum katalytisch aktiven Zentrum
2. Wechselwirkung am Zentrum
3. Bildung des Übergangszustandes und Reaktion
4. Transport weg vom katalytisch aktiven Zentrum.

In porösen Materialien gelten für die Katalyse zwar dieselben Gesetzmäßigkeiten wie in homogener Lösung, jedoch mit anderen Schwerpunkten. Deshalb wurde im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit versucht, durch geeignete Charakterisierungsmethoden den Einfluss des Materials auf den möglichen Ablauf einer Katalyse abzuschätzen.

## 2.2 Immobilisierung von Palladium-Clustern

Prinzipiell lassen sich alle komplexierten Übergangsmetalle immobilisieren, wenn ein oder mehrere Liganden entsprechend modifiziert werden. Dabei geht man gewöhnlich davon aus, dass ein Metallatom durch die Komplexierung fixiert wird und die Katalyse nur im System Ligand-Metallatom-Substrat stattfindet, eventuell unter Einwirkung von Lösungsmittelmolekülen und Kokatalysatoren. Die tatsächliche Aktivierung ist aber oft sowenig bekannt wie die mechanistische Umsetzung und der Elektronentransport im Übergangszustand, da für viele etablierte Reaktionen Mechanismen postuliert wurden, ohne im Detail bewiesen worden zu sein. Eine wichtige Synthese ist beispielsweise die von Palladium katalysierte Heck-Reaktion<sup>13a-b</sup>. Dabei werden Halogenaromaten mit Olefinen unter Ausbildung einer C-C-Bindung zwischen Olefin und Aromat und Abspaltung des Halogenids umgesetzt (Schema 1).

Schema 1: Reaktionsgleichung der Heck-Reaktion  
am Beispiel eines Chloroaromaten

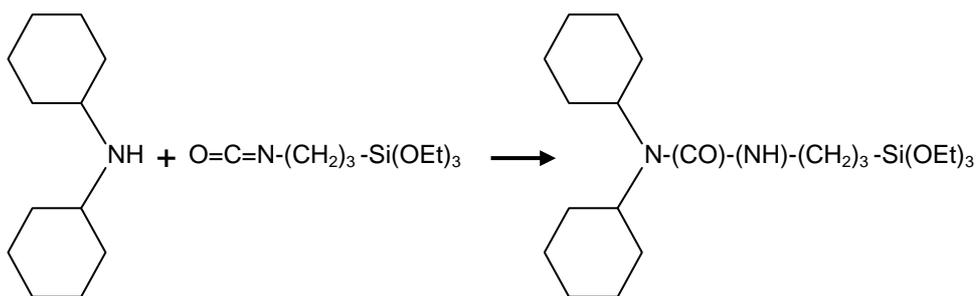


Diese Reaktion findet für gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 350 K und 440 K statt, wobei die Umsetzung von Arylbromiden einfacher gelingt als die von -chloriden. Von Littke und Fu wurden erfolgreich Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt<sup>14</sup>. Hierbei wurde unter anderem Dicyclohexylmethylamin als Ligandensystem verwendet. Eberhard und Wang berichteten im Zusammenhang mit Pd-PCP-Pincerkomplexen, die ebenfalls für Heck-Reaktionen zum Einsatz kamen, dass das Palladium metallisch in Form von kolloidalen Clustern vorliegt und die PCP-Pincerkomplexe als Katalysatorvorstufen fungieren<sup>15</sup>. Die Existenz von mehrkernigem Palladium ohne direkte, monoatomare Komplexierung durch Liganden<sup>16</sup> wurde bereits 1989 von Moller, Koningsberger und Bein durch Beladung von X-Zeolithen mit  $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  und nachfolgende *in situ*-Darstellung von  $\text{Pd}_2$ -,  $\text{Pd}_3$ - und  $\text{Pd}_4$ -Clustern in den Zeolithhohlräumen mittels EXAF-Spektroskopie untersucht<sup>17</sup>. Darüberhinaus wurde von Amatore und Jutand die

Entstehung von anionischen Palladium-Intermediaten mit Hilfe von Cyclovoltammogrammen untersucht<sup>18</sup> und ein neuer Katalysezyklus postuliert.

Die Reaktion von Chloroaromaten bei Raumtemperatur und unter Verwendung von immobilisierten Zentren kann insbesondere für die Wassersanierung von Bedeutung sein<sup>19</sup>. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht, durch Verknüpfung von Dicyclohexylamin und 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat die Voraussetzungen für eine Übertragung der von Littke und Fu entwickelten Synthese in die Sol-Gel-Matrix zu schaffen (Schema 2)<sup>20</sup>.

Schema 2: Reaktionsschema für die Darstellung des immobilisierbaren Dicyclohexylliganden **CySi**



Die anschließende Einbindung des Ligandensystems in das Silikatnetzwerk erfolgte mittels des Sol-Gel-Prozesses über den Triethoxysilyl-Rest.

### 3 Sol-Gel-Materialien

#### 3.1 Ausgangsmaterialien und Darstellungsprinzip

Sol-Gel-Materialien haben entsprechend ihrem Namen eine Gemeinsamkeit: Sie entstehen entweder aus echten oder kolloidalen Lösungen und durchlaufen zu einer definierten Zeit oder in einem größeren Zeitrahmen einen Gel-Übergang<sup>21,22a-b,23,24</sup>. Dabei bilden sich eine oder mehrere Strukturen im gesamten Molekülensemble aus. Die Art der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ändert sich von attraktiven/repulsiven, ionischen bzw. van der Waals-Kräften in der Lösung hin zu vorrangig kovalenten Bindungen, die den entstandenen linearen, verzweigten oder lokal begrenzten Polymeren einen gewissen Grad an Festigkeit verleihen. Das neue Material unterscheidet sich von der ursprünglichen Lösung zunächst in der Verteilung der Polymere bzw. Partikel, wobei das Lösungsmittel im intrapartikulären Raum eingeschlossen bleibt. Ein Ende des Gel-Prozesses lässt sich nicht immer explizit angeben, da die Materialien unter Umständen einer Alterung (Ageing) unterliegen, während deren sich die Morphologie und damit die Materialeigenschaften ändern. Je nach Art der Aufarbeitung, in deren Verlauf das Lösungsmittel entzogen wird, unterscheidet man zwischen Aerogelen<sup>8</sup> (beispielsweise bei Verwendung von superkritischem CO<sub>2</sub>), Kryogelen und Xerogelen<sup>5</sup>.

Generell kann man zwischen organischen Polymergelen<sup>24</sup>, die aus vernetzbaren organischen Monomeren aufgebaut werden, anorganischen Gelen (beispielsweise auf Silikatbasis)<sup>10</sup> und Hybridgelen<sup>25</sup> (zum Beispiel Polyethylenglykol-Silikat-Netzwerke) unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit kamen ausschließlich Alkoxysilane als Netzwerkbildner zum Einsatz. Eine Auswahl an physikochemischen Eigenschaften dieser Ausgangsverbindungen ist in Tabelle 1 aufgelistet. Anhand der dort gezeigten Eigenschaften lässt sich auch erklären, warum Oligoalkoxyelementverbindungen, zu denen unter anderem auch Tetraalkoxytitan- und die entsprechenden Zirkon-, Niob-, Tantal-, Vanadium- oder Wolframderivate gehören, für hochreine Anwendungen ideale Voraussetzungen besitzen. Im Unterschied zu den entsprechenden Elementoxiden lassen sich Alkoxyelementverbindungen destillativ reinigen und ermöglichen somit eine ausgezeichnete Qualitätskontrolle. Neben Alkoholen kommen für Sol-Gel-Prozesse auch Chloride, Peroxyester, Hydroxyverbindungen und Oxide zum Einsatz, worauf hier aber nicht näher eingegangen wird<sup>21</sup>.

Tabelle 1: Einige physikochemische Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Ausgangsverbindungen

<b>Verbindung</b>	Tetramethoxy- silan (TMOS)	Aminopropyl- triethoxysilan	Triethoxysilyl- propylisocyanat	Ethoxytri- methylsilan
<b>Rationelle Formel</b>	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
<b>Molmasse [g/mol]</b>	152,22	221,37	247,37	118,25
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,032	0,942	0,999	0,757
<b>Siedepunkt [°C]</b>	121-122	217	283	75-76
<b><sup>29</sup>Si δ [ppm]</b>	-77,8 bis -78,5	-44,6 bis -45,4	-46,3 bis -47,1	14,8 bis 15,4

Angaben aus Aldrich Chemikalienkatalog, 2005, <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebungen gemessen an Bruker ASX 300, Literaturwert für TMOS <sup>29</sup>Si δ -78,22 ppm<sup>26</sup>.

### 3.2 Sol-Gel-Prozess

Im Folgenden sollen lediglich Sol-Gel-Prozesse unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 genannten Verbindungen bzw. deren Derivaten betrachtet werden.

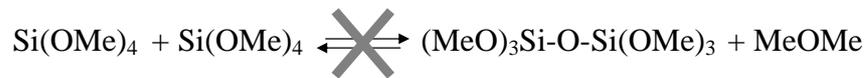
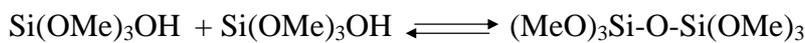
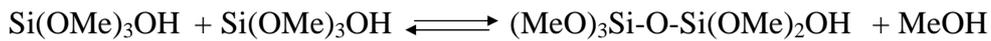
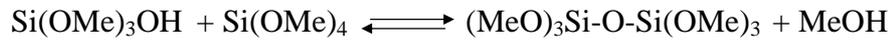
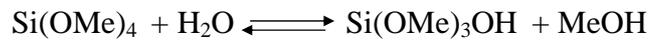
Ein Sol-Gel-Prozess setzt sich aus vier Schritten zusammen:

1. Hydrolyse
2. Kondensation
3. Entfernen des Lösungsmittels
4. Nachprozessierung (physikalisch oder chemisch).

Diese Schritte können in einem Multikomponentensystem zu unterschiedlichen Zeitpunkten und ein- oder mehrmals auftreten. Jeder dieser Schritte ist mit einer Vielzahl von kinetischen und thermodynamischen Parametern verbunden, was die Kontrolle und Vorhersagbarkeit der Eigenschaften eines konkreten Sol-Gel-Materials erschwert.

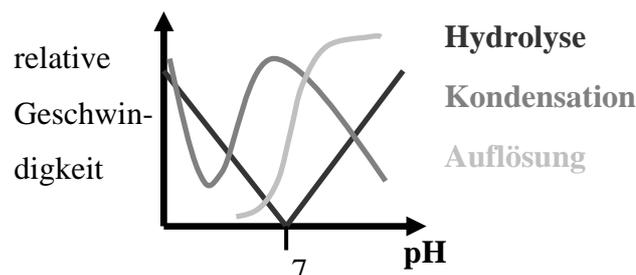
Die Hydrolyse ist die Teilreaktion, in welcher ein Alkoxysilan kovalent Hydroxygruppen bindet und Abgangsgruppen verliert (Schema 3). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hängt vom pH-Wert, der Acidität bzw. Basizität des Silans, seinem jeweiligen Hydrolysegrad (beispielsweise  $\text{HO-Si(OR)}_3$ ,  $(\text{HO})_2\text{Si(OR)}_2$ , etc.), dem Wasser-Lösungsmittel-Verhältnis und der Konzentration an kondensierbaren Gruppen ab<sup>21,22a-b,23,27</sup>. Letzteres spielt vor allem dann eine Rolle, wenn Hydrolyse und Kondensation Konkurrenzreaktionen im zeitlichen Verlauf des Gesamtprozesses sind und die Hydrolyse durch den Einbau von nur partiell umgesetzten Molekülen in größere Domänen eine sterische Hinderung erfährt. Außerdem haben Temperatur und Rührgeschwindigkeit sowie eventuelle Lösungsmittelzusätze (Salze, Template) Einfluss auf den Sol-Gel-Prozess. Dabei lassen sich Hydrolyse und Kondensation der Moleküle und Molekülcluster nicht ohne weiteres voneinander trennen<sup>8,28</sup>. Von Elanany *et al.* konnte durch Rechnung gezeigt werden, dass der Angriff an ein TMOS-Molekül nach einem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ohne Inversion (flank side) verläuft, wobei die Aktivierungsenergie mit 22 kJ/mol angegeben wurde<sup>29</sup>.

Schema 3: Prinzip der Hydrolyse und Kondensation am  
Beispiel von Tetramethoxysilan (TMOS)<sup>27</sup>



Die direkte Kondensation von Alkoxysilanen unter Abspaltung eines Ethers wird in der Literatur ausgeschlossen<sup>27</sup>. Dies hat insbesondere Konsequenzen für die Reaktion von Silanolgruppen mit nichthydrolysierten Alkoxysilanen und für die Stabilität der reinen Ausgangsverbindungen. Da sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation für die Sol-Bildung und, daran anschließend, das Gelierungsverhalten maßgeblich verantwortlich sind, wurden in der Vergangenheit die relativen Hydrolysegeschwindigkeiten und Abhängigkeiten der Kondensation von Konzentrationen, pH-Wert etc. untersucht<sup>21,22a-b,27</sup>. Im Wesentlichen folgen diese Phänomene dem in Abbildung 1 skizzierten Verlauf, wobei außerdem für alkalische Bedingungen eine pH-wertabhängige Auflösungsgeschwindigkeit des silikatischen Materials berücksichtigt werden muß. Der Auflösungsprozess kann unabhängig vom Sol-Gel-Prozess ebenso bei thermodynamisch stabilen Silikaten auftreten. Diese pH-Abhängigkeit muß deshalb beispielsweise bei der Planung von aminomodifizierten Sol-Gel-Materialien bzw. bei der Wahl des Einsatzspektrums berücksichtigt werden.

Abbildung 1: pH-Abhängigkeit der Teilreaktionen (schematisch<sup>21,22a,27</sup>)



### 3.3 Chemische und physikalische Parameter

Allgemein hängen Reaktionen, die in Lösungen ablaufen, von den Löslichkeiten der Verbindungen ab. Für den Sol-Gel-Prozess ist dies wichtig, da Ausgangsverbindungen wie TMOS nicht wasserlöslich sind. Bei der Umsetzung von Alkoxysilan mit Wasser ist deshalb prinzipiell die Anwesenheit eines Emulgators notwendig, um Phasentrennungen zu vermeiden. Hierfür wird gewöhnlich ein Alkohol zugesetzt, vorzugsweise der Alkohol, dessen Alkoholat im Alkoxysilan bereits gebunden ist (Methanol in TMOS, Ethanol in TEOS, etc.). In der Gegenwart von Wasser ist auch unter sauren oder alkalischen Bedingungen eine Umesterung unwahrscheinlich, so dass die Wahl des Alkohols relativ frei getroffen werden kann. Um sicherzustellen, dass weniger polare Komponenten während der Ausbildung des Silikatnetzwerkes nicht durch Entmischung abgetrennt werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich beziehungsweise anstelle von Ethanol auch THF verwendet. In der Literatur ist mehrfach dokumentiert, dass das Verhältnis von Lösungsmittel, Alkoxysilan und Wasser in hohem Maß die Netzwerkbildung und die Zeit bestimmt, die für Hydrolyse und Kondensation benötigt wird<sup>21,22a,27</sup>.

Roessler und Rys berichteten am Beispiel von Nitrierungen und Azokupplungen über den Einfluss, den das Rühren wegen der Durchmischung auf unterschiedlichen Längenskalen bei organischen Reaktionen haben kann<sup>30</sup>. Dabei spielen die Turbulenztheorie nach Kolmogoroff sowie die Ansätze von Baldyga und Bourne eine wichtige Rolle. Die Wirbelvolumina lassen sich nach Kolmogoroff näherungsweise berechnen<sup>30</sup>:

$$R = I_G \cdot Re^{-3/4}$$

- mit
- R ... durchschnittliche Wirbelgröße, Kolmogoroff-Radius
  - $I_G$  ... charakteristische Größe des Makrosystems (bspw. Radius des Rührpropellers)
  - Re ... Reynoldszahl, im Falle des Rührers  $Re = N \cdot (I_G^2 / \nu)$
  - N ... Drehzahl des Rührers und
  - $\nu$  ... kinematische Viskosität

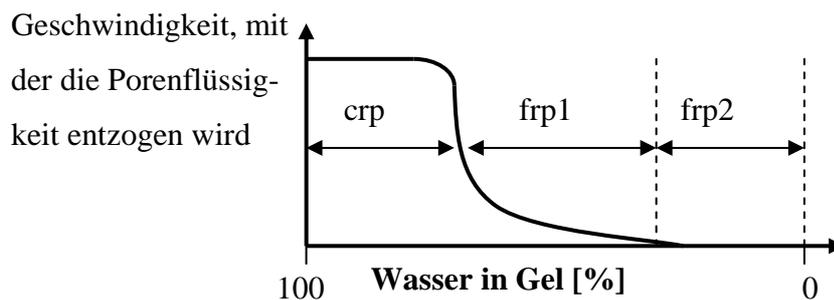
Eine weitere Untersuchung zu Turbulenzparametern in gerührten Fluiden findet man bei Laufhütte<sup>31</sup>. Da Alkoxysilane im Verlauf des Sol-Gel-Prozesses abhängig von den vorhandenen Bedingungen hydrolysieren und kondensieren, können sich Partikel bzw. vernetzte Partikel

anstelle von durchgehend vernetzten Gelen bilden<sup>32</sup>. Partikel erhält man auch beim anschließenden Trocknungsprozess, wenn durch Rissbildung und Mahlung zusammenhängende Feststoffbereiche zerkleinert werden. Die dabei entstehenden Pulver wiederum zeigen in Suspension je nach Wahl des Lösungsmittels elektrostatische Wechselwirkungen untereinander und mit den Gefäßwänden. Desweiteren hat die Partikelgröße Einfluss auf das Schwebeverhalten in Flüssigkeiten. Eine Beschreibung des Verhaltens von suspendierten Feststoffpartikeln in Abhängigkeit von Rührerdrehzahlen findet man beispielsweise bei Latzel<sup>33</sup>. Für den Stoffumsatz sowohl der Alkoxysilane während des Sol-Gel-Prozesses als auch der fertigen, aktiven Materialien in katalytischen Reaktionen sind diese Größen von Bedeutung, da Aggregation die Zugänglichkeit mindert und schlechte Durchmischung den Kontakt von Katalysator und Substrat einschränkt.

Neben den für Hydrolyse und Kondensation verantwortlichen chemischen und physikalischen Parametern existieren weitere Möglichkeiten, die chemischen Eigenschaften und strukturelle Morphologie des endgültigen Materials zu gestalten. Da der hier geschilderte Sol-Gel-Prozess in Lösung abläuft, muß für spätere Anwendungen das Lösungsmittel entfernt werden. Geschieht dies nicht durch Austausch mit Fluiden in superkritischem Zustand (insbesondere CO<sub>2</sub>), kommt es zu Verformungen des Gels (Schrumpfung) bzw. zusätzlicher Vernetzung zwischen benachbarten Si-OH-Gruppen unter Wasserabspaltung<sup>32</sup>. Die Bedeutung der Trocknung für die Eigenschaften des Materials im Verhältnis zu Hydrolyse und Kondensation wird in der Literatur kontrovers diskutiert<sup>34a-b,35</sup>. Unstrittig ist, dass der Trocknungsschritt von der Art der zu entfernenden Lösungsmittel und der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Flüssigkeiten aus den Porenräumen entfernt werden (Abbildung 2). Teilweise erhält man dabei nur metastabile Materialien, die bei Kontakt mit Lösungsmitteln erodieren oder einem partiellen Leaching unterliegen. Die Stabilität der erhaltenen Produkte ist außerdem oft altersabhängig. Der Einsatz als katalytisch aktive Komponenten wird zudem durch die Umgebungsbedingungen begrenzt (insbesondere im Falle von basenunterstützter Katalyse). Selbst die sehr langsame Trocknung unter Raumtemperatur an Luft, welche zu einem kinetisch und thermodynamisch stabilen Produkt führen sollte, kann nicht immer verhindern, dass ein Siloxan unter Zugabe von Lösungsmittel zerfällt. Ein hörbares Auseinanderbrechen ergab sich beispielsweise für Sol-Gel-Material **8**, welches einen hohen Anteil an terminalen Aminogruppen (H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(-O-Si...)<sub>3</sub>) besitzt. Eine Trocknung unter Vollvakuum wird oft in der Literatur beschrieben, lässt sich aber nicht ohne Einschränkungen reproduzieren, da im Allgemeinen weder die Abdampfzeiten noch die Zusammensetzung oder Menge der zu entfernenden Flüssigkeiten-

mischung dokumentiert werden. Der dabei auftretende mechanische Stress im Porensystem kann zwar durch Zugabe von Zusätzen (drying control chemical additive, DCCA) wie Formamid oder Oxalsäure reduziert werden<sup>21,22a</sup>, allerdings verändern diese Additive unter Umständen den pH-Wert und müssen außerdem für weitere Anwendungen wieder entfernt werden.

Abbildung 2: Schematische Einteilung des Trocknungsverlaufs<sup>21,22a</sup>



crp...constant rate period

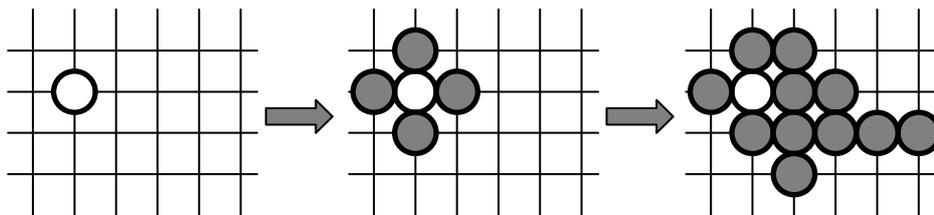
frp...falling rate period

Der Kapillarstress, welcher sich zwischen den Porenwänden während der Trocknungsphase aufbaut, korreliert mit dem Durchmesser einer Pore. Flüssigkeit in einem zylindrischen Hohlraum besitzt an der Grenze zur Dampfphase einen Meniskus, dessen Krümmung bei einem bestimmten Druck durch den Porenradius definiert wird. Damit führt die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsfilms zu einer adstringierenden Kraft, die auf die Porenoberfläche wirkt und für kleine Porendurchmesser stärker ist als für große. Für schlitzförmige Poren gilt dasselbe, allerdings muß hier die Anisotropie des Achsenquerschnitts berücksichtigt werden<sup>36</sup>. Handelt es sich um ein Flüssigkeitsgemisch oder um ionenhaltige Lösungen, treten neben den Stressphänomenen auch konzentrations-, druck- oder wärmeabhängige Flusseffekte auf, die zu einer Ab- oder Anreicherung der jeweiligen Komponente führen können. Während außerdem die thermische Trocknung im Vakuum aus Mesoporen vorrangig oberflächengebundenes Wasser entfernt, kann im Fall von Mikroporen erhöhte Wärmezufuhr eine zusätzliche Ausbildung von kovalenten Si-O-Si-Bindungen bewirken, da neben physisorbiertem auch chemisorbiertes Wasser entfernt wird<sup>32</sup>. Dies verändert nachhaltig die Struktur.

### 3.4 Eden-Modell und Hoshen-Kopelman-Algorithmus

Die komplexe Verknüpfung von lokaler Diffusion, Druck, pH-Wert, Konzentration und Temperatur wurde teilweise mit rechnergestützten Methoden und Modellen untersucht<sup>29,37a-e</sup>. Ebenso wurden Anstrengungen unternommen, den fraktalen Charakter von Sol-Gel-Materialien mathematisch zu simulieren<sup>32,36</sup>. Eines der bekanntesten Modelle ist das Eden-Modell, das ursprünglich für biologisch-medizinische Fragestellungen entworfen wurde<sup>27,38a-c</sup>. In diesem Modell wird auf einem Gitter eine Anzahl von Positionen mit Zentren besetzt, an denen durch Kontakt mit weiteren Partikeln Wachstum stattfindet (Abbildung 3).

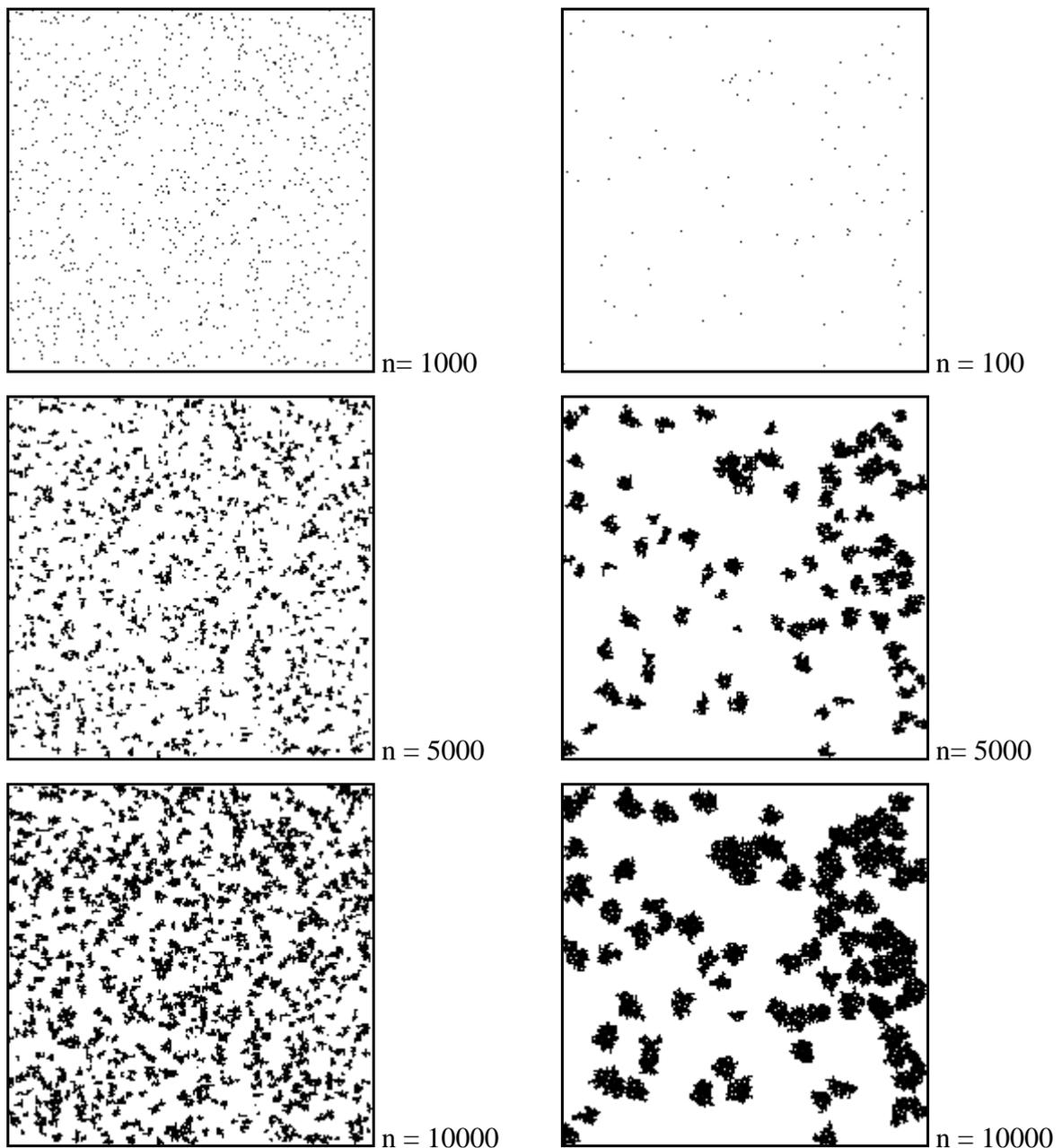
Abbildung 3: Schematischer Ablauf der Clusterbildung nach Eden



Die Anwendung des Eden-Modells auf den Wachstumsprozess von Sol-Gel-Domänen ist dabei insoweit von Bedeutung, als sich hier ohne Kenntnis der kinetischen und thermodynamischen Konstanten Muster erzeugen lassen, die hinsichtlich Amorphität und Massenverteilung den charakterisierten Materialien sehr ähnlich sind. Abbildung 4 zeigt Eden-Wachstum auf einer  $201 \times 201$  Pixelmatrix für unterschiedliche simulierte Teilchenzahlen. Dabei wird das Wachstum an 1000 bzw. 100 Wachstumskeimen simuliert (Kapitel 7.1, Abschnitt g).

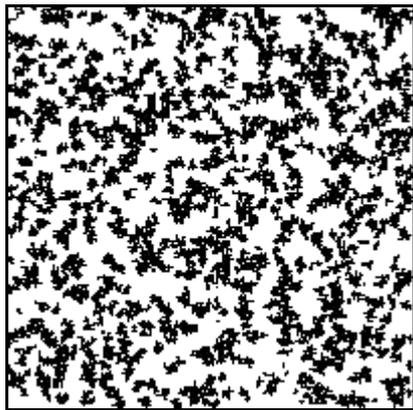
Für die Analyse von Clustern wird häufig der Algorithmus von Hoshen und Kopelman verwendet, welcher die von Neumann-Nachbarschaften in einem zwei- oder höherdimensionalen Gitter prüft, dabei Zusammengehörigkeiten von Gitterplätzen ermittelt und davon abgeleitet Clustergrößen berechnet<sup>39,40</sup>. Diese lassen sich in Histogrammen nach Häufigkeiten analysieren. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse einer Clusteranalyse für die Simulationen in Abbildung 4 dargestellt (Häufigkeit von Clustern in Abhängigkeit von der Größe).

Abbildung 4: Simulation von Netzwerkbildung in Sol-Gel-Materialien nach dem Eden-Modell. Die grauen Punkte dienen als Wachstumskeime, schwarz zeigt die Ausbildung von Clustern (linke Spalte: Start mit 1000 Wachstumskeimen, rechte Spalte: Start mit 100 Wachstumskeimen; maximale Gesamtzahl  $n = 30000$ ).

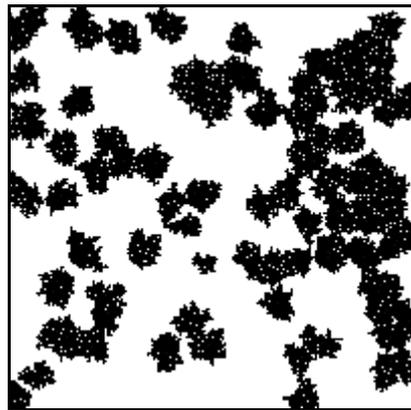


Fortsetzung nächste Seite

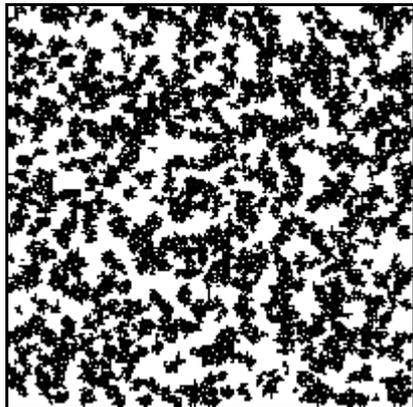
Abbildung 4 (Fortsetzung)



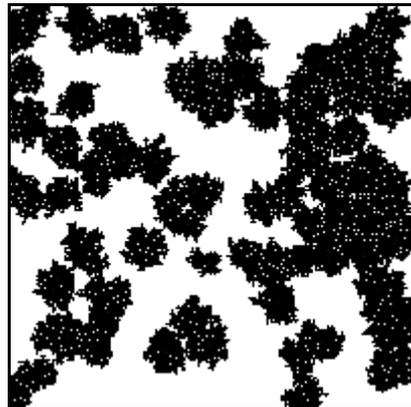
n = 15000



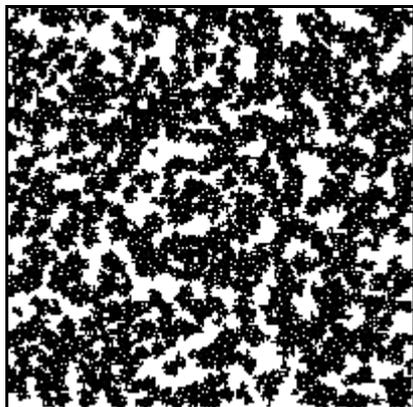
n = 15000



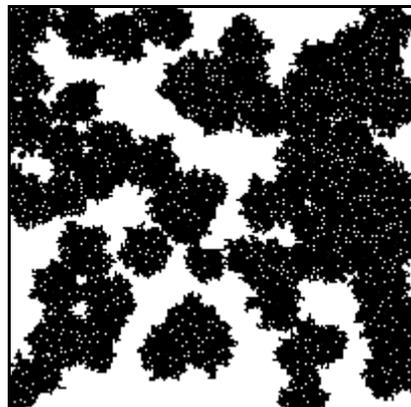
n = 20000



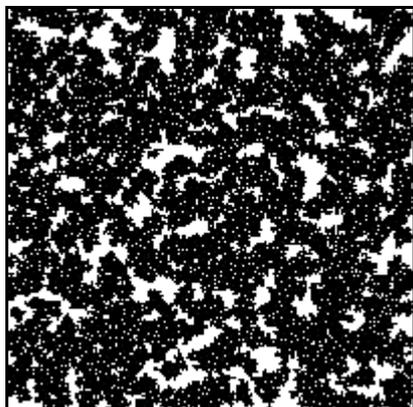
n = 20000



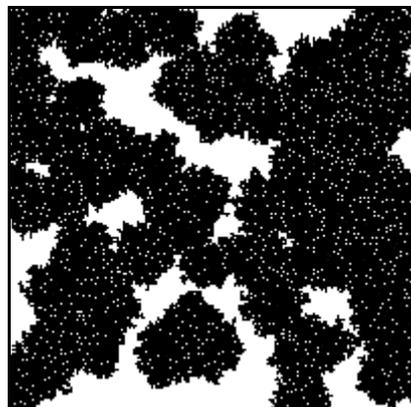
n = 25000



n = 25000

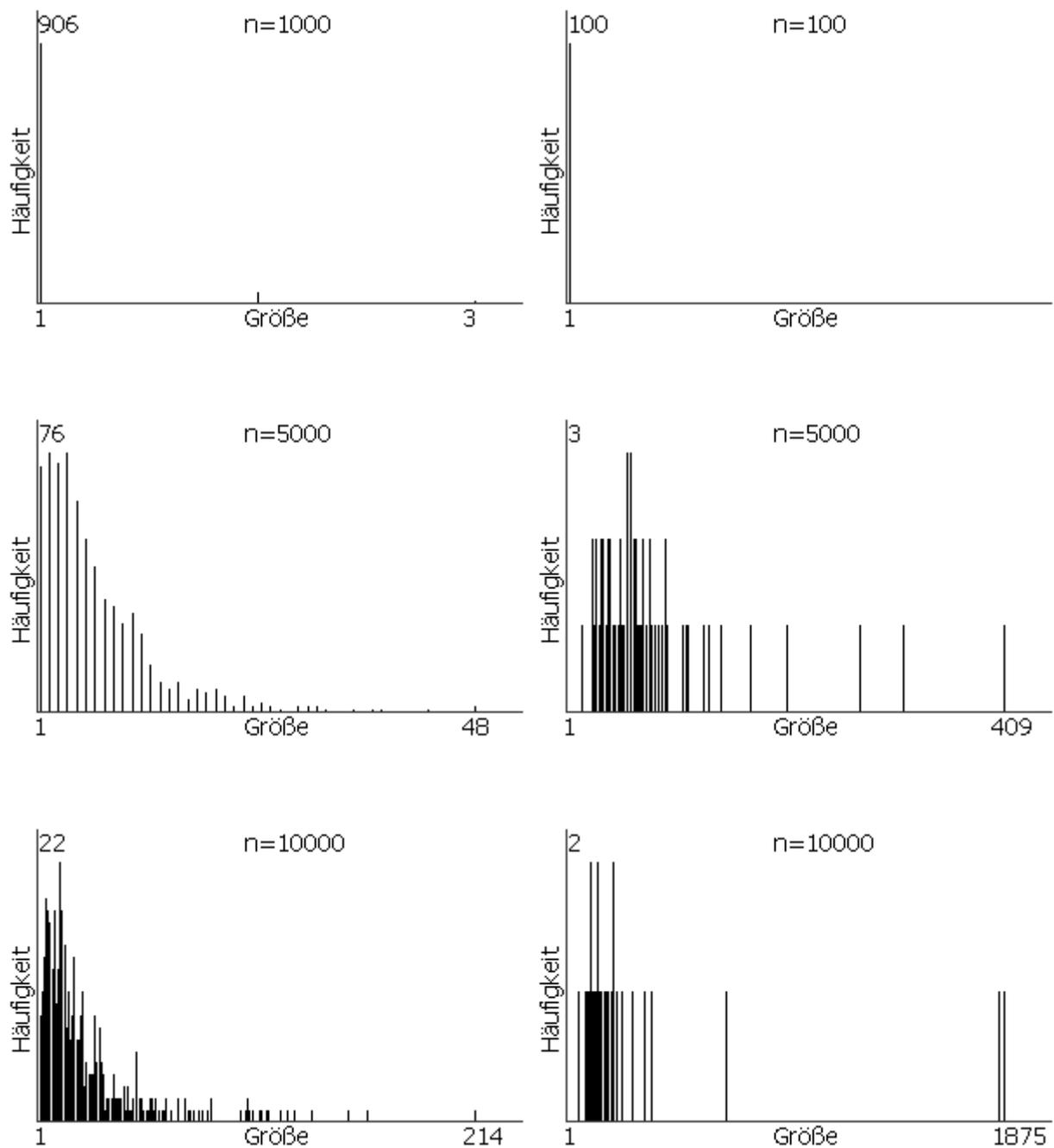


n = 30000



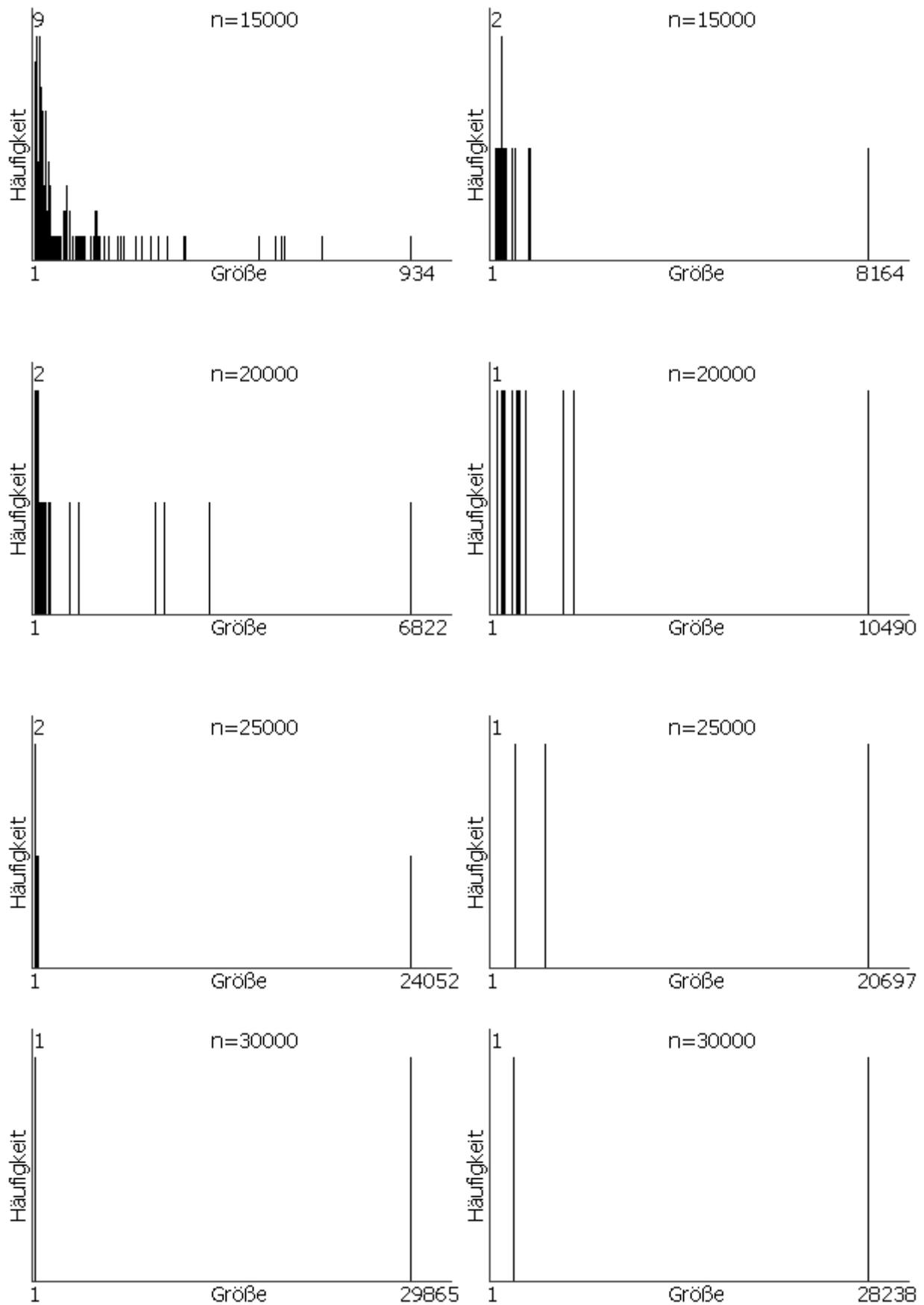
n = 30000

Abbildung 5: Häufigkeiten der in Abbildung 4 simulierten Cluster in Abhängigkeit von ihrer Größe (Anzahl der Pixel) für die jeweiligen simulierten Teilchenzahlen (Algorithmus von Hoshen und Kopelman, Achsen jeweils auf Maximum skaliert).



Fortsetzung nächste Seite

Abbildung 5 (Fortsetzung)



Für die Interpretation der in Abhängigkeit von der Zentrenzahl ausgebildeten Muster müssen folgende Überlegungen berücksichtigt werden:

- a) Es wurde eine feste Anzahl von Wachstumskeimen (in der Simulation blau,  $n = 1000$  bzw.  $n = 100$ ) gewählt, die im weiteren Verlauf nicht verändert wurde. Clusterbildung konnte ausschließlich an bereits vorhandenen Zentren stattfinden, es kamen keine weiteren Zentren hinzu und es wurden keine Zentren entfernt. Das bedeutet, dass die reale Zeit für das statistisch verteilte Wachstum nicht bekannt ist und die für die Simulation benötigte Rechenzeit als virtuelle Dauer des Sol-Gel-Prozesses nicht auf die realen Verhältnisse übertragen werden kann (weder absolut noch im Vergleich).
- b) Die Trajektorien der Teilchen und Cluster, die Dauer einer Bindungsbildung sowie die dreidimensionale Struktur sind in dieses Modell nicht einbezogen. Deswegen können keine Aussagen über dynamische Parameter wie Soret- und Konzentrationseffekte oder diffusionskontrolliertes Wachstum gemacht werden<sup>41a-f,42</sup>. Ebenso wenig wurden Phänomene wie Schrumpfung oder Porenwandkollaps berücksichtigt, wie sie beispielsweise beim Trocknungsvorgang auftreten können.
- c) Die Wahl der Ausgangsbedingungen, insbesondere die Konzentrationen von Lösungsmitteln, Wasser und Edukt, Temperatur und pH-Wert, sowie die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten von partiell hydrolysierten oder kondensierten Teilchen sind implizit in den Modellbedingungen enthalten. Die Wahrscheinlichkeit für eine Verknüpfung von zwei benachbarten Pixeln wurde hier gleich eins gesetzt. Das bedeutet, dass im Falle einer Auswahl eines markierten Pixels dessen Nachbarplatz auf jeden Fall besetzt wird. Damit hängt das Wachstum nur von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der die Wahl auf einen Platz neben einem bereits markierten Pixel durch den Zufallsgenerator fällt. Ostwald-Reifung wird ausgeschlossen. Eine Angleichung an reale Verhältnisse ist verbesserungsfähig, jedoch wird das Modell umso komplizierter, je mehr die Randbedingungen explizit aus dem realen Experiment übernommen werden.

Ein Vergleich der simulierten Konstellationen ist somit nur sinnvoll, wenn man jedes Bild als statische Momentaufnahme sieht und die Morphologie unter einem qualitativen Blickwinkel betrachtet. Dann folgt aus den Abbildungen, dass Materialien, die wenig Wachstumszentren im Anfangsstadium besaßen ( $n = 100$ ), aus vernetzten Partikeln mit größeren Zwischenräumen und

massiveren Wänden aufgebaut sind. Sommerdijk *et al.* erklären die Bildung von vernetzten Partikeln für  $\text{pH} > 7$  mit den unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten von partiell hydrolysierten Alkoxysilanen und den dabei resultierenden negativen Oberflächenladungen<sup>21</sup>. Unter Berücksichtigung von Schema 3 und Abbildung 1 lassen sich die Simulationen dahingehend deuten, dass die erste Reihe von Abbildung 4 ( $n = 1000$ ,  $n = 100$ ) den Grad und die Anzahl der hydrolysierten Teilchen widerspiegelt. Die Übergänge zu  $n = 5000$ ,  $10000$  etc. (zweite Reihe und folgende von Abbildung 4) simulieren Kondensation. Nach Schema 3 wird nicht unterschieden zwischen Kondensation unter Wasserabspaltung und Kondensation unter Alkoholabspaltung. Da in alkalischer Umgebung höheren Hydrolysegraden größere Hydrolysegeschwindigkeiten und dem nahezu vollständig hydrolysierten Silan eine größere Stabilität zugeordnet wird, kondensieren vorrangig Teilchen mit höheren Hydrolysegraden zu dichten Partikeln. Alternativ kann trotz moderater Hydrolyse die Auflösung in alkalischen Medien eine Rolle spielen, die eine Verringerung von Zentren zur Folge hat und damit verstärkt zur Partikelbildung führt. Im Extremfall entstehen dabei stabile Sole, in denen keine Vernetzung auftritt. Dagegen wird in der Literatur für pH-Werte kleiner 7 oder Salzzusätze bei  $\text{pH} > 7$  die Ausbildung von durchgehenden Netzwerken berichtet<sup>32</sup>. Nach Sommerdijk *et al.* ist unter sauren Bedingungen der erste Hydrolyseschritt schnell und von rascher Kondensation begleitet<sup>21</sup>. Schnelle Hydrolyse führt zu einer großen Zahl von kondensationsfähigen Keimen, wobei neben großen Geschwindigkeitskonstanten auch ein niedriger Hydrolysegrad eine große Anfangskonzentration bewirken kann ( $n = 1000$ ). Die Analyse der Cluster-Histogramme nach Hoshen und Kopelman zeigt, dass für das feiner vernetzte Material (Start mit 1000 Teilchen) bei einem Übergang von 20000 zu 25000 Teilchen nahezu vollständige Verbindung zwischen allen Teilchen entsteht, während für  $n < 20000$  die Clustergrößen deutlich unter denen des Materials liegen, welches aus anfänglich 100 Teilchen kondensierte. Damit lässt sich aus der Simulation ableiten, dass im Falle schneller Hydrolyse (bezogen auf die Geschwindigkeit der Kondensation) hohe durchgehende Vernetzung mit enger Porenraumverteilung zu erwarten ist (große Zahl an Wachstumskeimen), wogegen im Falle von moderater Hydrolyse (wenig Wachstumskeime, relativ erhöhte Kondensationsgeschwindigkeit) vernetzte Partikel entstehen. Die Unterscheidung zwischen vernetzten Gelen und vernetzten Partikeln ist nicht immer möglich, da in der Literatur der partikulare Aufbau von Gelen diskutiert wird<sup>32</sup>. Mit BET-Messungen lässt sich zeigen, dass die Oberflächen, die sich um vernetzte Partikel bilden, deutlich kleiner sind als diejenigen, die innerhalb eines porösen Netzwerkes entstehen. Eine Korrelation von Eden-Simulation und beispielsweise experimentellen Ergebnissen aus Oberflächen-, Festkörper-NMR- und Diffusionsmessungen ist unter den hier genannten

Bedingungen jedoch nur sehr eingeschränkt möglich. Die Morphologie ist zunächst skalenfrei. Wegen der fraktalen Selbstähnlichkeit ist es bedingt möglich, eine Größenskala zu wählen. In Bezug auf die Zugänglichkeit für  $N_2$ -Moleküle in BET-Messungen oder Quencher-Moleküle in UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von Diffusionskonstanten kann so zumindest eine Grundlage für Monte Carlo-Simulationen oder statistische Methoden geschaffen werden. Da jedes Modell nur maximal so gut ist, wie seine Grenzen bekannt sind, müssen daraus resultierende Ergebnisse auf ihre physikalische Relevanz geprüft werden. Ein größeres Problem scheint in der tetraedrischen Anordnung von Si-O-Bindungen zu liegen, die in kartesischen Koordinatensystemen mit höherem Aufwand simuliert werden müssen, als dies für  $90^\circ$ -Winkel der Fall ist. Mit der Winkel- und Abstandsabhängigkeit von Si-O- und Si-O-Si-Bindungsenergien und MO-Linearkoeffizienten sind Größen wie Kraftkonstanten oder elektronische Abschirmung verknüpft. Letztere ist die Grundlage für chemische Verschiebungen in der NMR-Spektroskopie. In der Literatur sind verschiedene Ansätze dokumentiert, mit denen versucht wurde, für Silikate die Werte von  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen mit den strukturellen Eigenschaften (Abstände und Winkel) zu verknüpfen und in mathematischen Gleichungen auszudrücken<sup>43a-e</sup>.

Die Morphologie und Eigenschaften eines silikatischen Sol-Gel-Materials hängen also von vielen Parametern ab. Schon seit vielen Jahren werden die chemischen Bedingungen für Sol-Gel-Prozesse untersucht und veröffentlicht<sup>22b</sup>. Für die Planung und Entwicklung eines konkreten Systems hilft das allerdings nur bedingt weiter, da außer der Vielfalt an chemischen und physikalischen Faktoren auch deren zeitabhängiger quantitativer Beitrag wichtig ist.

## 4 Sol-Gel-Automat

Eines der Hauptziele dieser Arbeit war es, die Grundlagen für Reproduzierbarkeit zu schaffen, auf denen aufbauend es möglich sein sollte, den Sol-Gel-Prozess automatisiert und parallel durchzuführen. Für die automatisierte Darstellung, aber auch für die Optimierung eines Sol-Gel-Materials folgt aus dem bisher Skizzierten, dass

1. Reproduzierbarkeit voraussichtlich nur erreicht werden kann, wenn alle relevanten physikalischen und chemischen Parameter bekannt sind,
2. die relevanten Faktoren meßbar sein müssen und
3. Veränderungen in den Materialeigenschaften nur durch geeignete Charakterisierungsmethoden überprüft werden können.

Außerdem ist zu definieren, unter welchem Aspekt eine Optimierung erfolgen soll. Um das Spektrum der physikalischen bzw. thermodynamischen Faktoren einzugrenzen, wurde versucht, die Temperatur während des Prozesses und bei der Aufarbeitung, die Rührgeschwindigkeit und den Druck während der Aufarbeitung des Materials bzw. bei der Entfernung von Lösungsmitteln quantifizierbar zu kontrollieren. In Zusammenarbeit mit der Elektronik- und der mechanischen Werkstatt des chemischen Instituts wurde ein Halbautomat entwickelt. Dieser zeichnet sich durch einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 70 °C, induktives Rühren und digitale Druckaufzeichnung mittels Sensoren an einem Druckgradienten aus (siehe Abbildungen 6 und 7). Um den Trocknungsschritt reproduzierbar gestalten bzw. quantifizieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Verdampfung und Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum messbar zu machen. Dies erfolgte unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Fluidströmungen durch verengte Rohrquerschnitte einen Druckgradienten verursachen. Im Fall von inkompressiblen Fluiden gilt das Gesetz von Hagen und Poiseuille, für Gase wird die Bernoulli-Gleichung verwendet<sup>44a-c</sup>. Zu diesem Zweck wurde zwischen dem Trocknungsgefäß und den der Vakuumpumpe vorgeschalteten Kühlfallen eine Verengung eingebaut, die wahlweise aus einer Kapillare von 5 cm Länge und 0,3 mm Durchmesser oder Glasfritten von 2 cm bzw. 4 cm Länge der Porosität P3 bei einem Durchmesser von ca. 1 cm bestand. Vor und nach der jeweiligen Verengung wurde je ein Drucksensor eingebaut, mit denen die Drücke aufgenommen und nach Digitalisierung gespeichert wurden.

Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Sol-Gel-Automaten

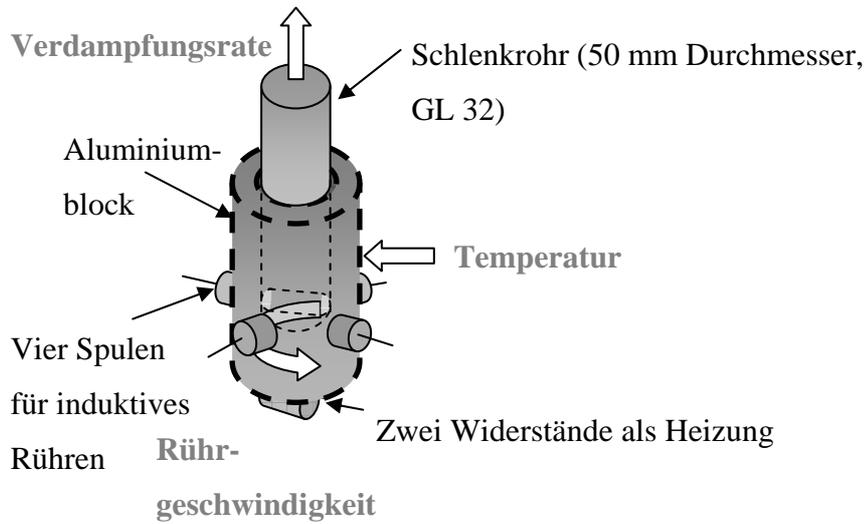
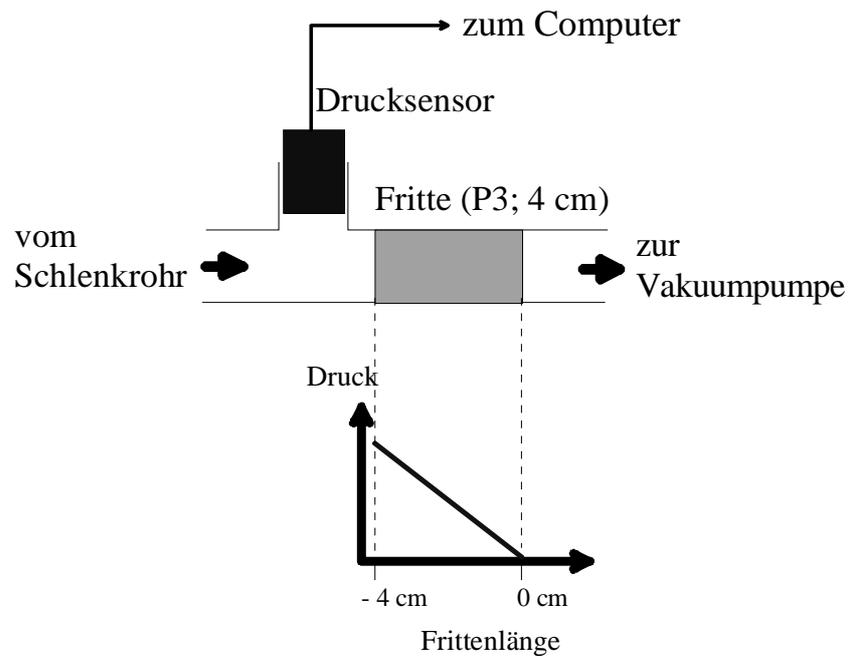


Abbildung 7: Schema der Erzeugung eines Druckgradienten nach Hagen und Poiseuille



## 5 Synthese der Materialien

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Materialien wurde TMOS verwendet. Die Sol-Gel-Prozesse fanden entweder in Ethanol/Wasser- oder THF/Wasser-Gemischen statt. Der pH-Wert des Wassers wurde entweder durch Zugabe von HCl (pH 0-3 vor Beginn) und zeitversetzt einer Base (KOH,  $K_2CO_3$  zur Beendigung des Prozesses) oder durch einen Essigsäure/Natriumacetat-Puffer eingestellt. Neben TMOS wurden Ethoxytrimethylsilan, Amino-propyltriethoxysilan, N,N-Dicyclohexyl-N'-(3-(triethoxysilyl)propyl)-harnstoff (**CySi**) sowie mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat gekoppeltes Pyrenmethanol (**PySi**) in den Prozessen umgesetzt. Die Entfernung der Flüssigkeiten erfolgte im Vollvakuum, durch Lufttrocknung oder Trocknung unter reduziertem Vakuum nach Hagen und Poiseuille (Schema 4, Tabelle 2).

Schema 4: Überblick der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien

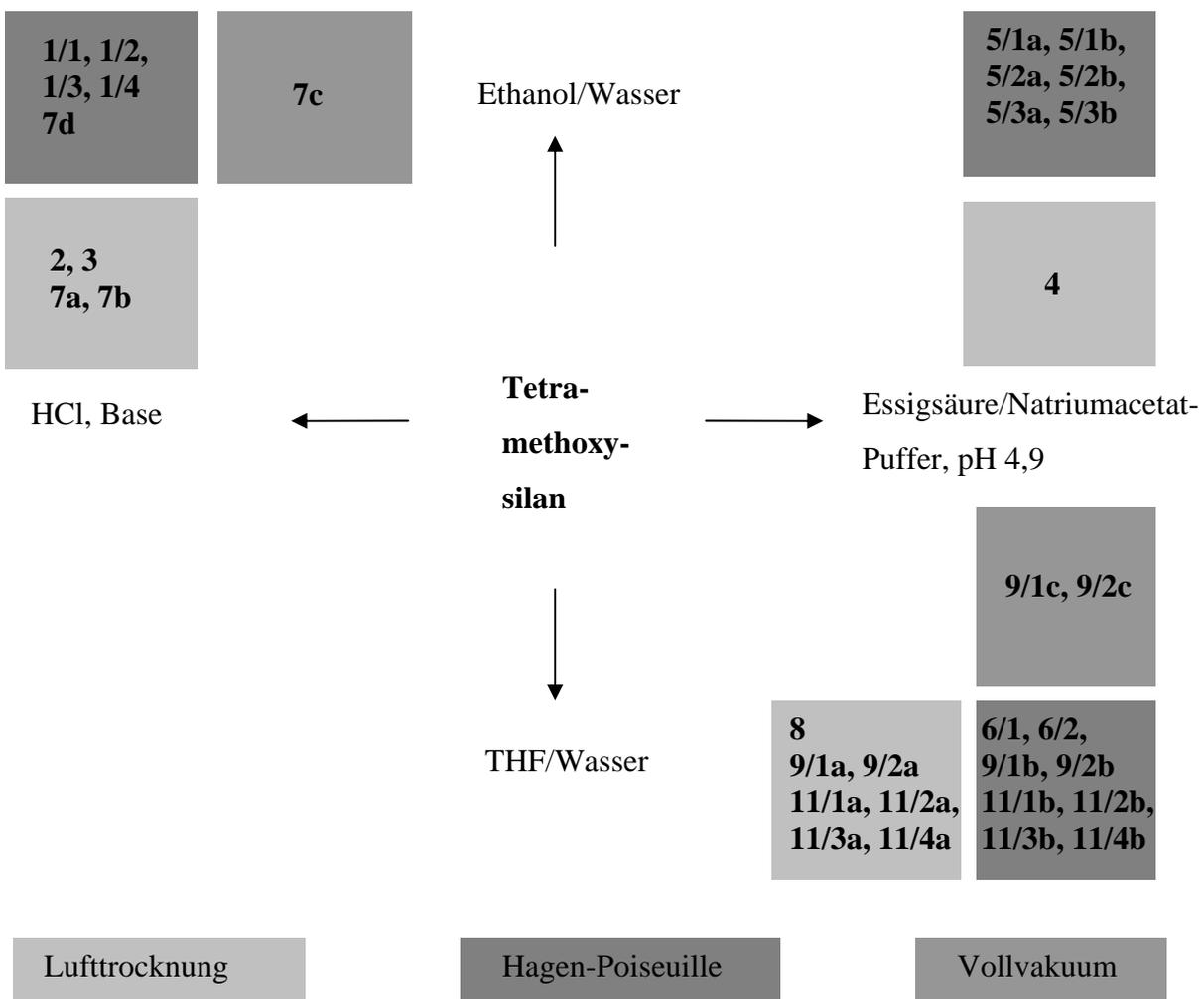


Tabelle 2: Synthesebedingungen der dargestellten Materialien

<b>Material<sup>a)</sup></b>	<b>Lösungsmittel Verhältnis<sup>b)</sup> pH-Wert<sup>c)</sup></b>	<b>Funktionalisierung<sup>d)</sup></b>	<b>Aufarbeitung<sup>e)</sup>, Temperatur [°C]</b>
<b>1/1, 1/2, 1/3, 1/4</b>	Ethanol 2/4/5 3, KOH		hp(f) direkt nach Synthese, Trock- nung unvollständig
<b>2</b>	Ethanol 5/20/20 2, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>PySi</b> in 5 mL THF	l, Raum- temperatur
<b>3</b>	Ethanol 4,5/20/20 2, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>PySi</b> in 5 mL THF, 0,5 mL ETMS	l, Raum- temperatur
<b>4</b>	Ethanol 5/20/20 4,9	<b>PySi</b> in 5 mL THF	l, Raum- temperatur
<b>5/1a, 5/2a, 5/3a</b>	Ethanol 5/9,6/3 4,9		hp(f, 2 cm), 40 (unvollständig)
<b>5/1b, 5/2b, 5/3b</b>	Ethanol 5/9,6/3 4,9		hp(f, 2 cm), 40 danach für BET: v, 100
<b>6/1, 6/2</b>	THF 5/10/3 4,9	<b>PySi</b>	hp(f)
<b>7a, 7b, 7c, 7d</b>	Ethanol 4/70/30 0-1, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		<b>7a:</b> l, Raumtemp. <b>7b:</b> l, 60 <b>7c:</b> v, 60 <b>7d:</b> hp(k), 40
<b>8</b>	THF 4/11,6/3 >4,9	3-Aminopropyltriethoxy- silan (alkalisch) mit Essig- säure, <b>PySi</b>	l, Raum- temperatur

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 2 (Fortsetzung)

<b>9/1a, 9/1b, 9/1c</b>	THF	<b>PySi, CySi</b> , 2 mL ETMS	<b>9/1a</b> : l, Raumtemp.
	4/7,6/2+2		<b>9/1b</b> : hp(k), 40
	4,9		<b>9/1c</b> : v, 40
<b>9/2a, 9/2b, 9/2c</b>	THF	<b>PySi, CySi</b> , 4 mL ETMS	<b>9/2a</b> : l, Raumtemp.
	4/7,6/2+2		<b>9/2b</b> : hp(k), 40
	4,9		<b>9/2c</b> : v, 40
<b>10</b>	Glykol, THF	2 mL Glykol, 1 mL DMS-	auf Heizplatte bei
	1/2/1	21, <b>PySi, CySi</b>	100 °C eingengt
	1, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
<b>11/1a, 11/3a</b>	THF	<b>PySi</b>	l, Raumtemp.
	5/5,5/1		
	4,9		
<b>11/2a, 11/4a</b>	THF	<b>PySi</b> , 0,5 mL ETMS	l, Raumtemp.
	4,5/5,5/1		
	4,9		
<b>11/1b, 11/3b</b>	THF	<b>PySi</b>	hp(k), 40
	5/5,5/1		
	4,9		
<b>11/2b, 11/4b</b>	THF	<b>PySi</b> , 0,5 mL ETMS	hp(k), 40
	4,5/5,5/1		
	4,9		

<sup>a)</sup> Materialien **1**, **5**, **6**, **9** und **11** wurden jeweils parallel synthetisiert.

<sup>b)</sup> Volumina TMOS/EtOH/Wasser oder TMOS/THF/Wasser ([mL]/ [mL]/[mL]) bei Raumtemperatur

<sup>c)</sup> pH 0-3: Ansäuern mit HCl, partielle Neutralisation mit KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
pH 4,9: Essigsäure/Natriumacetat-Puffer  
jeweils für Wasser vor Zugabe zum Lösungsmittel/TMOS-Gemisch

<sup>d)</sup> Beschreibung der Darstellung von **CySi** und **PySi** im experimentellen Teil,  
ETMS... Ethoxytrimethylsilan

<sup>e)</sup> hp...nach Hagen-Poiseuille (f...Fritte, k...Kapillare), l...Lufttrocknung, v...Vollvakuum

## 6 Analytik und Charakterisierung

### 6.1 Analytik von Sol-Gel-Materialien

Die Analytik der Sol-Gel-Materialien lässt sich wie folgt unterteilen:

1. Synthesekontrolle der Edukte
2. Bestimmung von Parametern, die im Verlauf des Sol-Gel-Prozesses eine Rolle spielen
3. Charakterisierung von Eigenschaften, die sich von der gefestigten Struktur ableiten und die erst am Ende messbar sind.

Tabelle 3 zeigt eine Methodenübersicht zur Ermittlung der physikalischen Größen, die für eine reproduzierbare Herstellung und den Einsatz von katalytisch aktivem Material mit großer Wahrscheinlichkeit von Bedeutung sind.

Tabelle 3: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden

<b>Methode</b>	<b>Bedeutung für den Sol-Gel-Prozess</b>	<b>Zeitpunkt</b>	<b>Nachteile</b>
pH-Wert-Bestimmung	Geschwindigkeiten der Hydrolyse und der Kondensation	<i>in situ</i>	aus technischen Gründen nicht einfach
Leitfähigkeitsbestimmung	wie pH-Wert	<i>in situ</i>	wie pH-Wert
Festkörper-NMR-Spektroskopie	Verteilung der Si-Spezies im Netzwerk, Bestimmung der Beweglichkeiten und Existenz von funktionellen Gruppen	Charakterisierung des fertigen Materials	Geringe Empfindlichkeit, bedingt zuverlässig, nicht für <i>in situ</i> -Messungen geeignet

Fortsetzung nächste Seite

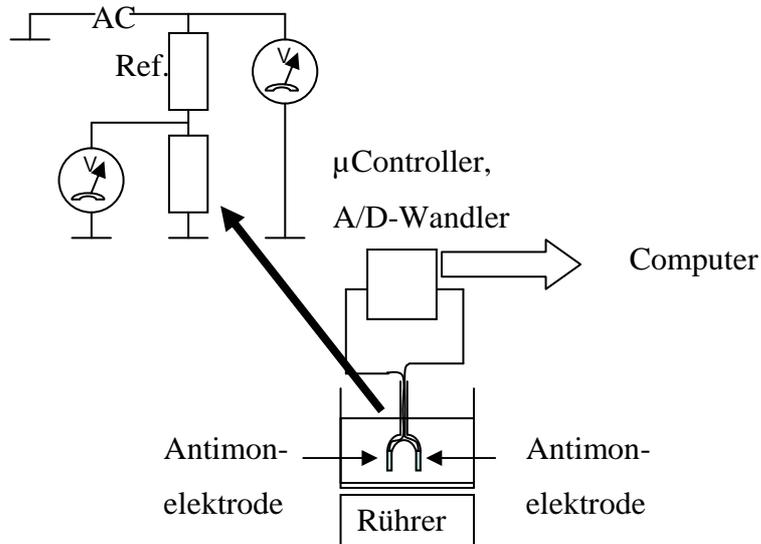
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Hochauflösende NMR-Spektroskopie in Flüssigkeit	Synthesekontrolle der Liganden	Charakterisierung der Edukte	nur bedingt für <i>in situ</i> -Messungen geeignet
IR-Spektroskopie	Si-OH-Gruppen, Synthesekontrolle	Charakterisierung der Edukte und des fertigen Materials	nur bedingt für <i>in situ</i> -Messungen geeignet
UV/Vis-Spektroskopie	Diffusionskonstanten, Zugänglichkeit von Zentren	Charakterisierung des fertigen Materials	benötigt Sonde
Hagen-Poiseuille	Druckänderung bzw. Massenumsatz bei der Entfernung der Lösungsmittel	<i>In situ</i> -Messung bei der Trocknung, Charakterisierung des fertigen Materials	fehlerbehaftet bei feuchtem Dampf, temperaturabhängig, Änderung des Aufbaus komplex
BET/BJH	Porengrößen, Verteilung, Interkonnektivität	Charakterisierung des fertigen Materials	fehlerbehaftet, wenn Material nicht sauber oder trocken ist
Gaschromatographie	Polarität des Materials, Wechselwirkung mit Modellsubstrat	Charakterisierung des fertigen Materials	fehlerbehaftet, wenn kleine Partikel abgetrennt werden müssen
Massenspektrometrie	Synthesekontrolle	Charakterisierung der Edukte	nicht für Sol-Gel-Material geeignet

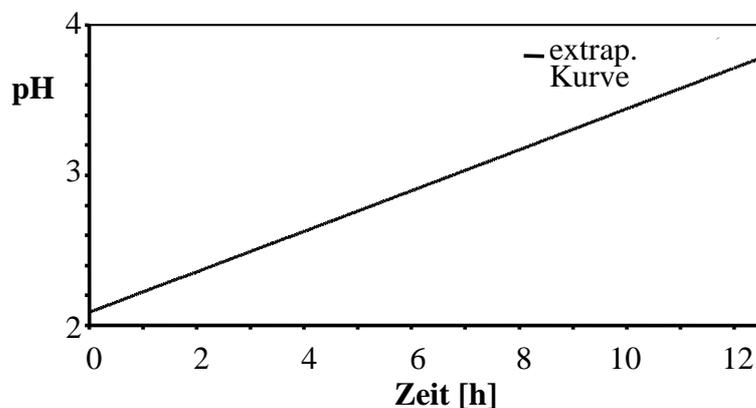
## 6.2 Bestimmung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit

Die *in situ*-Bestimmung von physikochemischen Parametern in Sol-Gel-Prozessen ist schwierig, vor allem dann, wenn sie als Routinemethode und ohne Einfluss auf den Reaktionsverlauf erfolgen soll. Zum Einen lassen sich Größen wie Elastizitätsmodul und Scherkraft am teilweise umgesetzten Material nur mit großem Aufwand messen (wenn überhaupt), zum Anderen darf die Methode keinen Einfluss auf den Ionen- oder Lösungsmittelhaushalt sowie die thermodynamischen Randbedingungen des Systems haben. Zum Dritten können Umwandlungen wie Hydrolyse und Gelbildung aus Konzentrationsgründen nicht routinemäßig mit NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Für manche Methoden wie UV/Vis-Spektroskopie fehlt sogar die direkte Wechselwirkung einer Sonde. Werden dennoch die Bedingungen so exemplarisch gewählt, dass die *in situ*-Analyse möglich ist, gilt dies oft nur für isolierte Fälle, und die am Modell gewonnenen Erkenntnisse können nur mit Einschränkungen verallgemeinert werden.

Zu den wenigen Analysemethoden, die sich leicht und nahezu ohne Eingriff in das System umsetzen lassen, gehört die Elektrochemie<sup>12</sup>. Während der Hydrolyse und der Kondensation verändern sich die Konzentrationen der betreffenden Ionen, das heißt die Zahl der Protonen bzw. Hydroxid-Ionen sowie die Ladung und Anzahl der Si-Ladungsträger (siehe Schema 3). Durch ionenspezifische Potentialbestimmung (pH-Wert) und die Quantifizierung der Ionen bzw. ihrer Beweglichkeit (Leitfähigkeit) können theoretisch Stoffumsätze verfolgt werden<sup>45,46,47a-b</sup>. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sol-Gel-Prozessen handelte es sich um sauer katalysierte Reaktionen, für die anfangs HCl als Katalysator oder teilweise KCl als Zusatz verwendet wurde. Damit schieden Silberelektroden für die Leitfähigkeitsbestimmung aus. Bei der Suche nach Elektrodenmaterial, das sowohl ionenspezifisch für pH-Wertmessungen als auch generell für Leitfähigkeitsmessungen einsetzbar sein sollte, fiel die Wahl auf Antimon<sup>48</sup>. Elektroden aus metallischem Antimon wurden früher insbesondere bei verschmutzten Gewässern eingesetzt, bevor sich die Glaselektrode etablierte. Da bei Glas wegen der Si-OH-Gruppen außerdem die Gefahr besteht, durch den Gelierungsprozess in Mitleidenschaft gezogen zu werden, schien Antimon gleich mehrere Vorzüge zu besitzen. Zunächst wurden zwei selbsthergestellte Antimonelektroden (Abschnitt 7.2a im Experimentellen Teil) für die Leitfähigkeitsmessung durch eine Widerstandskaskade verbunden und Wechselspannung angelegt, um eine einseitige Potentialbildung zu vermeiden (Abbildung 8). Die Ionenspezifität der Elektroden sollte dabei noch nicht ausgenutzt werden.

Abbildung 8: *in situ*-Leitfähigkeitsmessung im Sol-Gel-Prozess

Mit diesem System aus zwei Antimonelektroden wurde versucht, die relative Leitfähigkeit unterschiedlicher Kochsalzlösungen bei  $\text{pH} \approx 2$  zu bestimmen (Kapitel 7.1). Dabei zeigte sich, dass die Antimonelektroden selbst eine starke Drift aufwiesen, weshalb das System für den ursprünglich geplanten Dauereinsatz nicht geeignet war. Eine pH-Messung mit konventionellen Methoden an einem System aus TMOS, Wasser, KCl und THF ergab, dass der pH-Wert im Verlauf des Sol-Gel-Prozesses (Start  $\text{pH} \approx 2$ ) anstieg (Abbildung 9)<sup>49</sup>. In der Literatur wird für alkalische Systeme eine Absenkung des pH-Wertes beschrieben<sup>50</sup>.

Abbildung 9: pH-Wert-Änderung an einem Sol-Gel-System aus TMOS, Wasser ( $\text{pH} \approx 2$ ), THF und KCl

### 6.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

#### 6.3.1 Theorie

Silikate besitzen wegen ihrer chemischen Zusammensetzung typische strukturelle Gruppen. Die in den hier beschriebenen Sol-Gel-Materialien enthaltenen chemischen Elemente sind Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Natrium und Silicium. Ein Isotop ist dann NMR-aktiv, wenn es eine von Null verschiedene Kernspinquantenzahl besitzt. In Tabelle 4 sind Daten von den Isotopen aufgelistet, die theoretisch in Silikaten beobachtbar sind.

Tabelle 4: NMR-relevante Daten der Elemente, die in den hier beschriebenen Materialien enthalten sind

	NMR-aktives Isotop	Kernspinquantenzahl	Natürliche Häufigkeit [%]	Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	Frequenz bei 7,1 T [MHz]	Relative Empfindlichkeit
Wasserstoff	$^1\text{H}$	1/2	99,985	26,7519	300,000	1,00
	$^2\text{H}$	1	0,015	4,1066	46,051	$9,65 \cdot 10^{-3}$
	$^3\text{H}$	1/2	-	28,5350	319,990	1,21
Kohlenstoff	$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	6,7283	75,432	$1,59 \cdot 10^{-2}$
Stickstoff	$^{14}\text{N}$	1	99,63	1,9338	21,671	$1,01 \cdot 10^{-3}$
	$^{15}\text{N}$	1/2	0,37	-2,7126	30,398	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Sauerstoff	$^{17}\text{O}$	5/2	0,037	-3,6280	40,670	$2,91 \cdot 10^{-2}$
Natrium	$^{23}\text{Na}$	3/2	100	7,0704	79,353	$9,25 \cdot 10^{-2}$
Silicium	$^{29}\text{Si}$	1/2	4,70	-5,3190	59,595	$7,84 \cdot 10^{-3}$

Die Daten in den Spalten 2-5 stammen aus [51], Spalten 6 und 7 aus Bruker Almanac 2005.

In den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten silikatischen Sol-Gel-Verbindungen sind Silicium und Sauerstoff die Elemente mit den größten prozentualen Masseanteilen. Da  $^{17}\text{O}$  eine sehr geringe natürliche Häufigkeit besitzt und darüber hinaus die Interpretation der  $^{17}\text{O}$ -Spektren wegen des Quadrupolmomentes und der Spinquantenzahl 5/2 komplizierter ist als für

Kerne mit Spinquantenzahl 1/2, wurden die Materialien nur bezüglich  $^{29}\text{Si}$  untersucht. In der Silikat-NMR-Spektroskopie wird generell zwischen M-, D-, T- und Q-Gruppen unterschieden, deren Kondensationsgrad durch einen hochgestellten Index angegeben wird. Tabelle 5 zeigt die strukturellen Komponenten und den jeweils zu erwartenden chemischen Verschiebungsbereich.

Tabelle 5: Nomenklatur von silikatischen Strukturelementen

Symbol		Strukturelle Komponente <sup>a)</sup>	Chem. Verschiebung [ppm] <sup>b)</sup>
M <sup>n</sup>	n = 0	$\text{R}_3\text{Si-OH}$	10 bis -20
	n = 1	$\text{R}_3\text{Si-O-Si-}\dots$	
D <sup>n</sup>	n = 0	$\text{HO-(R}_2\text{Si)-OH}$	-20 bis -60
	n = 1	$\text{HO-(R}_2\text{Si)-O-Si-}\dots$	
	n = 2	$\dots\text{-Si-O-(R}_2\text{Si)-O-Si-}\dots$	
T <sup>n</sup>	n = 0	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{HO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	(-50 bis -80 für T)
	n = 1	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{HO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OSi-}\dots \end{array}$	-50 <sup>c)</sup>
	n = 2	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{SiO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OSi-}\dots \end{array}$	-58 <sup>c)</sup>
	n = 3	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{SiO} - \text{Si} - \text{OSi} \\   \\ \text{OSi-}\dots \end{array}$	-66 <sup>c)</sup>

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 5 (Fortsetzung)

$Q^n$	$n = 0$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	-60 bis -82
	$n = 1$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OSi} - \dots \end{array}$	-68 bis -85 -88 bis -98 (für lineare Si-O-Si)
	$n = 2$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{SiO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OSi} - \dots \end{array}$	-75 bis -95
	$n = 3$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{SiO} - \text{Si} - \text{OSi} \\   \\ \text{OSi} - \dots \end{array}$	-90 bis -102
	$n = 4$	$\begin{array}{c} \text{OSi} \\   \\ \text{SiO} - \text{Si} - \text{OSi} \\   \\ \text{OSi} - \dots \end{array}$	-106 bis -120

<sup>a)</sup> R symbolisiert Reste mit direkter Bindung an Si (ohne O). Bezüglich der chemischen Verschiebung wird nicht zwischen Si-OR und Si-OH unterschieden. Mehrfaches R steht auch für unterschiedliche Reste R, R', R''.

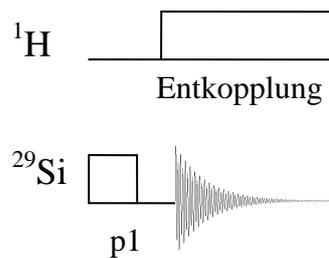
<sup>b)</sup> Daten aus [52] und [53]

<sup>c)</sup> Angaben aus [54] für Aminopropyltriethoxysilan

Homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>55a-b</sup> in den Silikaten bewirken eine schlechtere Auflösung in der Frequenzdomäne der Spektren. Um diesen Effekt abzuschwächen, werden die Proben mit einer Deklination von 54° 44' („magischer Winkel“) bezogen auf die Richtung des statischen Magnetfeldes rotiert. Heteronukleare Wechselwirkungen mit Protonen, die zu einer

schnelleren Relaxation und damit Linienverbreiterung führen, werden durch Protonen-entkopplung (Highpowerdecoupling, HPDEC) unterbunden. Die Anregung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne erfolgt typischerweise entweder durch Direktanregung (Puls  $p_1$  mit  $0^\circ < p_1 < 180^\circ$ ) oder Magnetisierungstransfer über die Protonen. Letzteres wird als Kreuzpolarisation (cross-polarization, CP)<sup>56a+b</sup> bezeichnet und setzt Äquivalenz der energetischen Niveaudifferenzen von  $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$  voraus, welches durch Erfüllung der Hartmann-Hahn-Bedingung ( $\gamma_{\text{H}}B_{1\text{H}} = \gamma_{\text{Si}}B_{1\text{Si}}$ ) erreicht wird. Die Kreuzpolarisation wird üblicherweise zusammen mit Rotation<sup>57</sup> unter  $54^\circ 44'$  und anschließender Entkopplung eingesetzt (CP/MAS). Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die quantitative Charakterisierung nahezu ausschließlich die Direktanregung mit Rotation unter dem magischen Winkel und Entkopplung (HPDEC/MAS) verwendet. Das dazugehörige Pulsprogramm-Schema zeigt Abbildung 10.

Abbildung 10: Pulsfolge des HPDEC/MAS-Experiments



Durch Direktanregung erhält man idealerweise Linien, deren Flächen quantitativ den Si-Atomen in unterschiedlichen Umgebungen entsprechen. Mit Hilfe von Linienfitting lassen sich die Flächen und damit die Verhältnisse berechnen, in welchen die entsprechenden Si-Gruppen in einem Sol-Gel-Material vorkommen. Wenn Rotationsseitenbanden nicht deutlich ausgeprägt sind, wie es bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben der Fall war, kann die numerische Spektralanalyse auf die Zentrallinien beschränkt werden. Die Linienform in der Festkörper-NMR-Spektroskopie hängt von verschiedenen Faktoren ab. Da es sich um die Fouriertransformierte einer zeitabhängigen Funktion  $f(t)$  handelt, spiegelt sich in der Form idealerweise eine Überlagerung von Lorentz- und Gauss-Anteilen wider.

Lorentz-Funktion (beidseitige Exponentialfunktion, achsensymmetrisch):

$$f(t) = e^{-\frac{|t|}{\tau}}, \quad \text{FT:} \quad F(\omega) = \frac{2\tau}{1+(\omega\tau)^2};$$

normierte Gauss-Funktion:

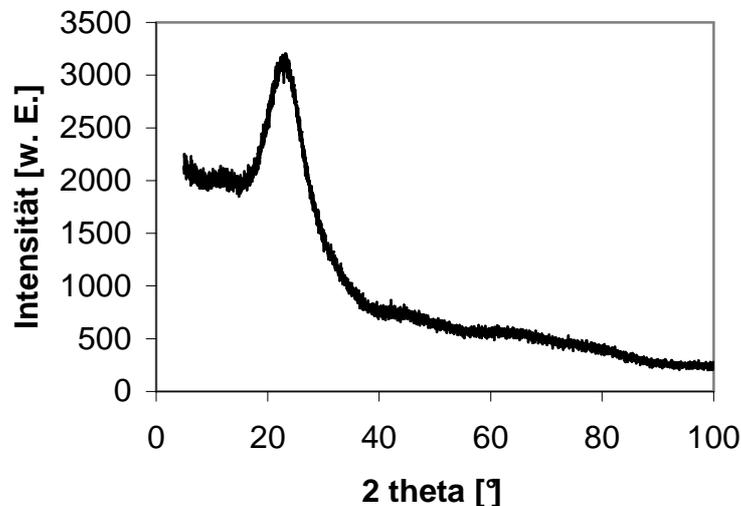
$$f(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}, \quad \text{FT:} \quad F(\omega) = e^{-\frac{(\sigma\cdot\omega)^2}{2}}.$$

Der Gauss-Anteil entspricht der statistisch verteilten Abweichung einer chemischen Verschiebung (Mikroumgebung), während die Lorentz-Funktion im Allgemeinen die Lebensdauer einer physikalischen Spezies repräsentiert. Für breite Linien kann man näherungsweise davon ausgehen, dass der Lorentz-Anteil nicht wesentlich von Null verschieden ist. Das bedeutet, dass solche Linien generell gut mit einem Gauss-Ansatz untersucht werden können. Die Aufnahme von  $^{29}\text{Si}$ -Spektren unter HPDEC/MAS-Bedingungen gestattet zwar prinzipiell eine quantitative Auswertung der Flächenverhältnisse. Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, dass das fouriertransformierte Spektrum fehlerbehaftet sein kann, insbesondere was die Form und Lage der Basislinie, die Phasenbeziehung von Absorption (Realteil) und Dispersion (Imaginärteil) und das aufmodulierte Rauschen betrifft. Die Integrale sind ebenfalls mit Ungenauigkeiten behaftet, da die eben genannten Unsicherheiten, die Zahl der Spektrenakkumulationen (number of scans, ns) sowie das Verhältnis von Lorentz- und Gauss-Anteilen wesentlichen Einfluss auf das numerische Ergebnis haben. Zudem kann es auch bei HPDEC/MAS zu Verzerrungen kommen, wenn die  $T_1$ -Relaxationszeiten der Gruppen stark unterschiedlich sind und durch ungünstig gewählte Recycledelay-Zeiten (Zeit zwischen zwei Pulsfolgen) Sättigungseffekte für zunehmende Scanzahlen auftreten. Eine eindeutige Zuordnung von typischen Linienformen ist nicht möglich, wie Artur Lösche durch Berechnung von Linien für kristalline Gitter zeigen konnte<sup>58</sup>. Auch die Verwendung von asymmetrischen Linienformen wird in der Literatur beschrieben<sup>43a</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Linienparameter so gewählt, dass die Einhüllenden für definierte chemische Verschiebungsbereiche so gut wie möglich angenähert wurden. Tatsächlich sind die Verhältnisse innerhalb dieser Bereiche von Bedeutung für die Spektreninterpretation, weshalb versucht wurde, ausschließlich mit Gauss-Linien zu arbeiten, da diese in amorphen Festkörpern aus statistischen Gründen am ehesten zu erwarten sind. Bei hinreichend kleinen Linienbreiten ( $\Delta\nu_{1/2} < 20$  Hz) wurden ausschließlich Lorentz-Linien verwendet.

### 6.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Natürliches Siliziumdioxid existiert in verschiedenen kristallinen Phasen: Quarz, Tridymit, und Cristobalit<sup>32,59a-b</sup>. Neben den thermodynamisch stabilen Modifikationen existieren auch metastabile Phasen. Dagegen zeichnen sich Materialien, die ohne Templatunterstützung durch einen Sol-Gel-Prozess hergestellt und nicht einer anschließenden Sinterung unterzogen wurden, durch amorphe Gestalt aus. Da kristalline Verbindungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie wegen der Kristallstruktur andere Signale aufweisen können, als es für amorphe Verbindungen oder in Lösung zu erwarten wäre, wurde exemplarisch für eine Sol-Gel-Probe (**5/3b**) untersucht, ob es sich tatsächlich um nichtkristalline Materialien handelt (Abbildung 11). Das Röntgendiffraktogramm zeigt nur ein Signal, welches für das Trägermaterial (Glas), auf dem die Probe mit Klebstoff fixiert wurde, typisch ist. Das Fehlen von Anzeichen für kristalline Domänen im Sol-Gel-Material stellt sicher, dass die Signale in den <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektren nicht durch Überlagerung von solchen Strukturen beeinflusst wurden.

Abbildung 11: Röntgendiffraktogramm für **5/3b**



Um die Quantifizierbarkeit der von den Sol-Gel-Materialien erhaltenen <sup>29</sup>Si-Spektren einschätzen zu können, wurden Standardexperimente an Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub> ausgeführt. Ein HPDEC/MAS-Spektrum von Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub> findet man im Anhang (Kapitel 7.2). Diese Verbindung wird als Standard für chemische Verschiebungen in der <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie verwendet und besitzt ein definiertes Verhältnis von M- und Q-Gruppen (Si-Verteilung: 1:1). Daher wurden Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub>-Spektren mit verschiedenen Scanzahlen *ns* bei einer Recycledelay-Zeit von 30 s aufgenommen und vergleichend ausgewertet (Tabelle 6). Es zeigt sich, dass die gemessenen

Verhältnisse deutlich nicht mit dem postulierten stöchiometrischen Verhältnis übereinstimmen. Daraus folgt, dass die Wahl der Parameter in diesem Experiment nicht geeignet ist, um M- und Q-Anteile in einem Material quantitativ zu ermitteln. Die hohe Übereinstimmung der Werte für die verschiedenen Scanzahlen legt nahe, dass Sättigung entweder schon sehr früh eintritt ( $ns < 16$ ) oder andere Gründe für die mangelnde Übereinstimmung von experimentell bestimmten Verhältnissen und Stöchiometrie zu suchen sind. Experimente mit  $ns < 16$  sind aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nur bedingt sinnvoll. Längere Recycledelay-Zeiten sind entweder bei gleich bleibender Scanzahl ungünstig für die Messdauer oder bewirken bei gleich bleibender Messdauer ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis. Für die weitere Interpretation der Spektren bedeutet dies, dass M- und Q-Anteile einer Verbindung nur bedingt zueinander ins Verhältnis gesetzt werden können.

Tabelle 6: Verhältnisse der Anteile von M-Si und Q-Si in  $Q_8M_8$  für verschiedene  $ns$  bei einem Recycledelay von 30 s ( $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS, kein Linebroadening)

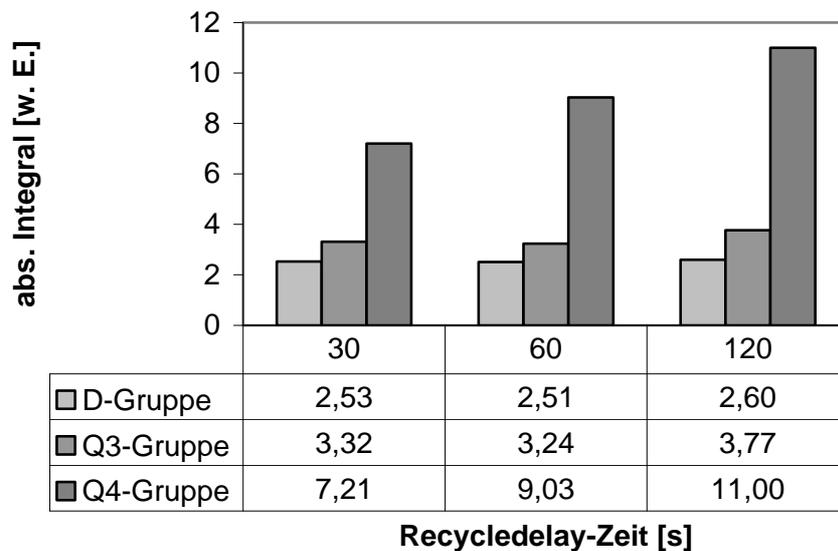
<b>ns</b>	<b>Anteil M [%]</b>	<b>Anteil Q [%]</b>	<b>Verhältnis M:Q</b>
16	65,3	34,7	1,88
64	71,5	28,5	2,51
256	70,9	29,1	2,44
1024	71,4	28,6	2,50

Inwieweit die Aussagen über Verhältnisse von anderen Gruppen davon betroffen sind, lässt sich daraus nicht ableiten. Es ist aber anzunehmen, dass die Relaxationswege und -konstanten in den amorphen Sol-Gel-Materialien innerhalb einer Strukturgruppe wesentlich kongruenter sind als in  $Q_8M_8$ , welches zudem in kristalliner Form vorliegt, und dass darüber hinaus zwischen Gruppen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen die Übereinstimmungen im Relaxationsverhalten deutlich größer sind als zwischen M- und Q-Gruppen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nur mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie innerhalb der jeweiligen Gruppe zwischen den Kondensationsgraden unterschieden werden. Die Bestimmung von M/D/T/Q-Verhältnissen ist prinzipiell auch mit Röntgendiffraktometrie möglich, setzt aber definierte

Strukturen und Kenntnisse von Gitterplätzen voraus. Da diese Voraussetzungen nicht erfüllt waren, konnten die Verteilungen innerhalb einer Gruppe (beispielsweise  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ) nicht durch ein weiteres, unabhängiges Verfahren quantifiziert werden.

Da die Wahl der Recycledelay-Zeit Einfluss auf die Ergebnisse der numerischen Auswertung hat, wurden drei verschiedene Experimente mit jeweils  $n_s = 1024$  an **10**, einem Material mit D- und Q-Gruppen, durchgeführt (Abbildung 12). Die numerische Auswertung bezieht sich auf die absoluten Integralintensitäten. Für die längste Recycledelay-Zeit (120 s) findet man nahezu Übereinstimmung in den Flächen der D-Gruppe. Dagegen sind die ermittelten  $Q^4$ -Integrale mindestens 1,5-mal größer als die entsprechenden Integrale bei einer Recycledelay-Zeit von 30 s. Für die  $Q^3$ -Integrale ergibt sich ein Faktor von 1,13. Die tatsächliche Zusammensetzung ist nicht bekannt, lässt sich aber aufgrund der Synthesebedingungen abschätzen.

Abbildung 12: Abhängigkeit der Signalintensität von der Recycledelay-Zeit für **10**



Generell gilt für die Wahl der Recycledelay-Zeiten  $d_1$ :  $T_1 < d_1 < 5 \cdot T_1$  (oder größer), um Sättigung in der Anregung der entsprechenden Spezies zu vermeiden. Wie groß die tatsächlichen maximalen  $T_1$ -Zeiten in den Sol-Gel-Materialien sind, könnte theoretisch durch Kontaktzeitvariation oder Inversion recovery-Experimente festgestellt werden. Allerdings sind die dafür notwendigen Messzeiten so groß, dass die Bestimmung den Rahmen einer Routinemessung sprengt. Eine weitere Einschränkung resultiert aus der Notwendigkeit, dass für Inversion

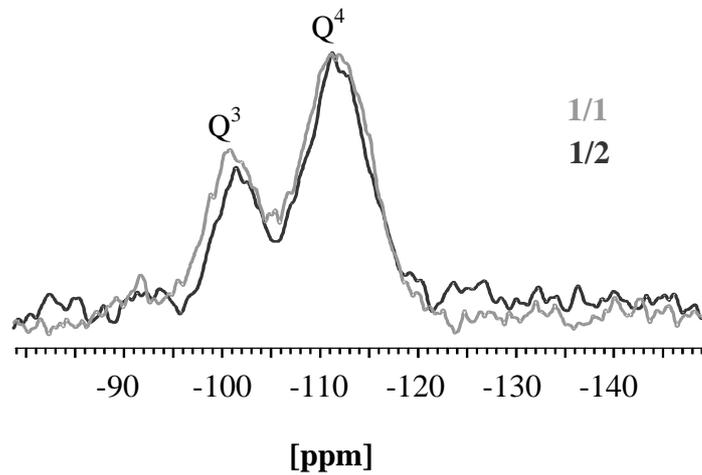
recovery-Pulsfolgen die  $90^\circ$ - bzw.  $180^\circ$ -Pulslänge sehr genau bestimmt werden muß, um einen möglichst großen Gütefaktor zu erhalten. Dies ist bei den Sol-Gel-Materialien für  $^{29}\text{Si}$  dadurch erschwert, dass aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit und der Einbindung in eine feste Matrix die exakte Bestimmung des  $90^\circ$ -Anregungspulses langwierig ist. Um Verzerrungen in der Länge des  $90^\circ$ -Anregungspulses durch Sättigungseffekte zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Nulldurchgang für  $180^\circ$  zu bestimmen. Wegen der erwähnten Signal-Rausch-Verhältnisse ist dies dennoch schwierig.

Aus Tabelle 6 und Abbildung 12 läßt sich ableiten, dass der Korrekturfaktor für  $\text{Q}^4$ -Spezies bei 2,5 liegen und ein  $d_1$  von 120 s noch zu klein sein kann, um Sättigung zu vermeiden. In den Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch auf eine Korrektur verzichtet, da die untersuchten Sol-Gel-Materialien in Abhängigkeit von der chemischen Verschiebung gruppenweise betrachtet werden und postuliert wird, dass unter Verwendung derselben Recycledelay-Zeit und Scanzahlen Vergleichbarkeit für alle Materialien gegeben ist. Außerdem wurden die Anteile der M-, D- und T-Gruppen für die Auswertung auf die Summen der Q-Signale referenziert, so dass Materialien mit und ohne M-, D- oder T-Gruppen trotzdem untereinander bezüglich der Q-Gruppen verglichen werden können. Das ist insoweit sinnvoll, als diese Gruppen synthetisch nicht ineinander überführt werden und der größte und damit hauptsächlich strukturbildende Anteil von TMOS bzw. den Q-Gruppen abhängt.

Zunächst wurden die Verbindungen **1/1** bis **1/4** parallel hergestellt und mit  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Experimenten untersucht. Die Fragestellung war, ob sich unter identischen Synthesebedingungen reproduzierbar einfache Sol-Gel-Materialien (nur aus TMOS) mit gleichen NMR-Spektren synthetisieren lassen. Bei der Aufarbeitung der Materialien **1/3** und **1/4** traten dahingehend Komplikationen auf, dass der Vakuumweg vereiste und dabei seinen Querschnitt veränderte. Um dies zu korrigieren, musste von außen gegen die Glaswand der Kühlfalle Wärme mittels Heißluft zugeführt werden. Dabei veränderten sich die Druck- und Strömungsverhältnisse für **1/3** und **1/4** bezogen auf **1/1** und **1/2**, was sich in den NMR-Spektren widerspiegelt (Abbildung 13). Die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren der Verbindungen **1/1** bis **1/4** zeigen, dass jeweils die Materialien **1/1** und **1/2** bzw. **1/3** und **1/4** sehr ähnliche  $\text{Q}^3/\text{Q}^4$ -Verhältnisse haben (Tabelle 7).

Abbildung 13: Vergleich der Einhüllenden von unterschiedlich aufgearbeiteten Sol-Gel-Materialien

a) **1/1** und **1/2** ( $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS,  $R_f = 4$  kHz,  $L_b$  30 Hz bzw. 50 Hz)



b) **1/3** und **1/4** ( $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS,  $R_f = 4$  kHz,  $L_b$  30 Hz bzw. 50 Hz)

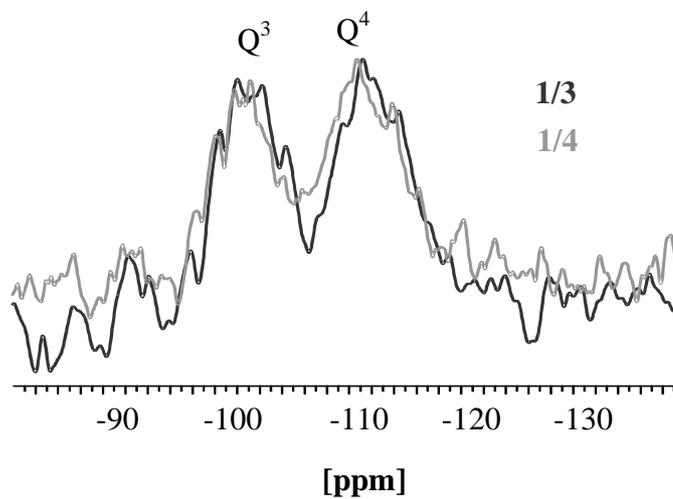


Tabelle 7: Anteile der Q -Gruppen für **1/1**, **1/2**, **1/3** und **1/4** in [%]

	<b>1/1</b>	<b>1/2</b>	<b>1/3</b>	<b>1/4</b>
Q <sup>2a)</sup>	4,67	-	-	-
Q <sup>3</sup>	38,00	27,34	48,62	51,66
Q <sup>4</sup>	62,00	72,55	51,38	48,34

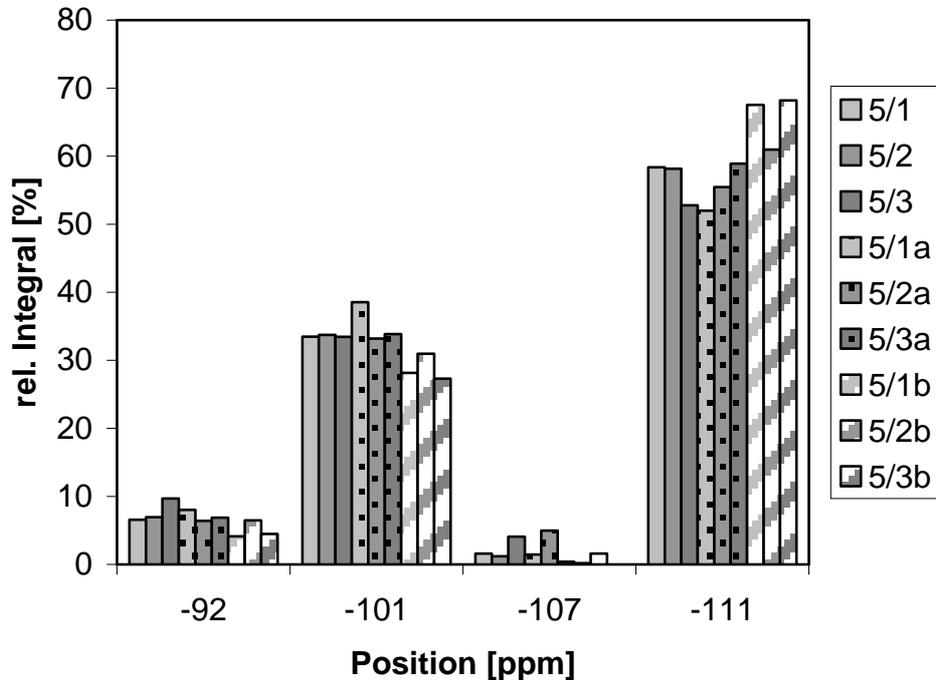
a) Q<sup>2</sup>-Anteile wurden auf die Summe der Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Anteile referenziert.

Alle Werte wurden aus Spektren ohne Linebroadening ermittelt.

Für diesen Effekt ist vermutlich die Trocknungsgeschwindigkeit in den Poren verantwortlich. Bei schneller Trocknung tritt ein höherer Stress im Porenraum auf, was zu Nachvernetzung führen kann. Dabei werden kovalente Bindungen zwischen den Porenwänden und Partikeloberflächen gebildet, was wiederum einen höheren Q<sup>4</sup>-Anteil zur Folge hat. Wenn wie in den Materialien **1/3** und **1/4** der Druck wieder zwischenzeitlich ansteigt, kann dies eine Entspannung innerhalb des Materials bewirken, so dass die Wahrscheinlichkeit für Nachvernetzung sinkt. Dieser Effekt lässt sich allerdings nicht dahingehend verallgemeinern, dass beispielsweise langsames Trocknen an der Luft zu geringer Nachvernetzung führt, wie aus weiteren Experimenten ersichtlich wird.

Um zu prüfen, inwieweit die Entfernung des Lösungsmittels Einfluss auf die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Untersuchungen haben, wurden die Materialien **5/1** bis **5/3** parallel synthetisiert und sukzessive aufgearbeitet. Die entsprechenden NMR-Messungen wurden an den feuchten Gelen (**5/1** bis **5/3**), halbfeuchten Gelen (**5/1a** bis **5/3a**) und unter reduziertem Vakuum nach Hagen und Poiseuille getrockneten Produkten (**5/1b** bis **5/3b**) durchgeführt. Die kontrollierte Verdampfung erfolgte bei 40 °C über eine Fritte von 2 cm Länge und Porosität P3. Durch das sukzessive Aufarbeiten konnten keine völlig identischen Bedingungen geschaffen werden, da die Alterung eines Gels wegen der Änderung in der Vernetzung Einfluss auf die Struktur und damit auf die Verteilung von Q-Gruppen hat. Da außerdem makroskopisch nicht ersichtlich ist, wann die Nachvernetzung bzw. Strukturveränderung beginnt und selbst in gekühlten Gelen Reaktionen ablaufen, musste diese Unsicherheit in Kauf genommen werden. Die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Untersuchungen zeigt Abbildung 14. Hierfür wurden die numerischen Integralwerte für das jeweilige Material addiert und prozentuale Verhältnisse errechnet. Diese Verhältnisse wurden nach der chemischen Verschiebung (-92 ppm bis -111 ppm) geordnet, was den Q<sup>2</sup>-, Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gruppen entspricht (Abbildung 13 im Anhang).

Abbildung 14: Vergleich der Integrale von Q-Gruppen  
in **5/1-3**, **5/1a-3a** und **5/1b-3b** in [%]



Ein Vergleich der Fit-Ergebnisse für die Materialien **5/1-3**, **5/1a-3a** und **5/1b-3b** zeigt gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen und den  $\Delta v_{1/2}$ -Werten der Linien, was die Genauigkeit der Liniendekonstruktion unterstreicht (Tabelle 8). Davon ausgenommen sind die Werte für die  $Q^4$ -Signale bei -107 ppm, deren Intensitäten sehr gering sind und die in die Betrachtungen einbezogen wurden, weil die  $Q^4$ -Signale tieffeldverschoben zu -111 ppm eine Schulter zeigten. In Tabelle 8 wurden die Ergebnisse für die Materialien **5/1-3**, **5/1a-3a** und **5/1b-3b** nach dem Kriterium der chronologischen Entwicklung sortiert. Aus der direkten Ableitung der Materialien (**5/1**, **5/1a**, **5/1b**; **5/2**, **5/2a**, **5/2b**; **5/3**, **5/3a**, **5/3b**) wurde versucht, die Einflüsse der Art der Aufarbeitung zu dokumentieren. Durch die Parallelität (**5/1**, **5/2**, **5/3**; **5/1a**, **5/2a**, **5/3a**; **5/1b**, **5/2b**, **5/3b**) der Materialsynthese sollte der Grad der Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Für die Bestimmung der Gesamtfläche der  $Q^4$ -Gruppen wurden die Integrale für die Linien bei ungefähr -107 ppm und -111 ppm zusammen berücksichtigt (Tabelle 9). Durch die zusätzlichen  $Q^4$ -Linien konnten die Einhüllenden besser angepaßt werden.

Tabelle 8: Linienhalbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  und  $^{29}\text{Si}$  chemische Verschiebungen  $\delta$  für **5/1-3**, **5/1a-3a** und **5/1b-3b**

		<b>5/1</b>	<b>5/2</b>	<b>5/3</b>
$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	$Q^2$	207,1	207,1	254,9
	$Q^3$	334,5	334,6	302,7
	$Q^{4'}$	63,7	95,6	178,8
	$Q^4$	430,1	446,1	430,1
$^{29}\text{Si}$ $\delta$ [ppm]	$Q^2$	-91,7	-91,4	-92,1
	$Q^3$	-101,5	-101,3	-101,3
	$Q^{4'}$	-107,1	-107,9	-107,6
	$Q^4$	-110,8	-110,8	-111,4

		<b>5/1a</b>	<b>5/2a</b>	<b>5/3a</b>
$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	$Q^2$	223,0	223,0	223,0
	$Q^3$	350,5	318,6	334,6
	$Q^{4'}$	191,2	446,1	95,6
	$Q^4$	430,1	446,1	446,1
$^{29}\text{Si}$ $\delta$ [ppm]	$Q^2$	-91,8	-91,8	-91,6
	$Q^3$	-101,3	-101,2	-101,2
	$Q^{4'}$	-107,1	-107,9	-106,5
	$Q^4$	-110,8	-111,0	-110,7

		<b>5/1b</b>	<b>5/2b</b>	<b>5/3b</b>
$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	$Q^2$	254,9	318,6	270,8
	$Q^3$	350,5	334,6	350,5
	$Q^{4'}$	47,8	178,8	
	$Q^4$	493,9	462,0	477,9
$^{29}\text{Si}$ $\delta$ [ppm]	$Q^2$	-91,7	-91,2	-91,7
	$Q^3$	-100,7	-100,7	-101,1
	$Q^{4'}$	-105,1	-105,5	
	$Q^4$	-110,0	-110,1	-110,3

Tabelle 9: Anteile der einzelnen Q-Gruppen für die Materialien

**5/1-1b, 5/2-2b und 5/3-3b** (die Integralwerte für  $\delta < -105$  ppm wurden als  $Q^4$  zusammengefaßt) in [%]

	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
<b>5/1</b>	6,57	33,47	59,96
<b>5/1a</b>	8,03	38,55	53,42
<b>5/1b</b>	4,12	28,15	67,72
<b>5/2</b>	6,93	33,72	59,34
<b>5/2a</b>	6,39	33,19	60,42
<b>5/2b</b>	6,47	30,97	62,56
<b>5/3</b>	9,69	33,45	56,85
<b>5/3a</b>	6,86	33,85	59,28
<b>5/3b</b>	4,47	27,30	68,20

Es zeigt sich, dass die NMR-Eigenschaften zwar ähnlich sind, vor allem was die Größenordnungen der relativen Integrale der jeweiligen Q-Gruppe anbelangt. Trotzdem existieren große Unterschiede, sowohl in den Verteilungen für die feuchten Gele (**5/1, 5/2, 5/3**) als auch in den Verteilungen in den halbtrockenen bzw. trockenen Produkten (**5/1a, 5/2a und 5/3a** bzw. **5/1b, 5/2b und 5/3b**). Übereinstimmung zeigt sich darin, dass die auf diese Weise synthetisierten Materialien zu ungefähr zwei Dritteln aus  $Q^4$ -Gruppen und ungefähr einem Drittel  $Q^3$ -Gruppen bestehen, dass die Anzahl der  $Q^2$ -Gruppen bei vollständiger Trocknung stärker abnimmt und dann die Werte für die  $Q^3$ -Gruppen ein Minimum sowie die der  $Q^4$ -Gruppen ein Maximum aufweisen. Bei unvollständiger Trocknung werden letztere tendenziell weniger stark ausgebildet. Daraus lässt sich für diese Materialien in erster Näherung ableiten, dass beim vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittels die Struktur eingefroren wird und vollständige Trocknung die Kondensation unterstützt. Wie stark dieser Effekt ausgeprägt ist und welcher Zeitabhängigkeit (Erreichen des Gelpunktes, Geschwindigkeit von Hydrolyse und Vernetzung) er auch im Vergleich zu **1/1** bis **1/4** unterliegt, lässt sich hier aus statistischen Gründen nicht erörtern.

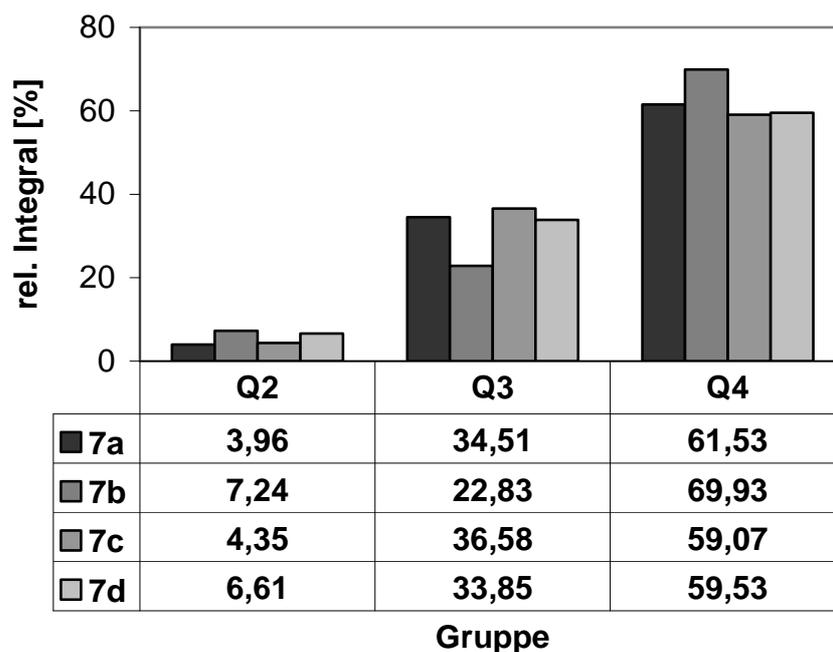
Für die Materialien **7a, 7b, 7c** und **7d** wurden ebenfalls die relativen Anteile der einzelnen Q-Gruppen bestimmt, um weitere Einblicke in die strukturellen Eigenschaften der Silikate zu erhalten. Diese Materialien unterscheiden sich in ihrem Syntheseweg von **5/1** bis **5/3b** wie in

Tabelle 10 dargestellt. Abbildung 15 zeigt eine Graphik für die strukturelle Zusammensetzung von **7a**, **7b**, **7c** und **7d**.

Tabelle 10: Unterschiede in der Darstellung für **7**, **7a -d** und **5/1** bis **5/3b**

	<b>7, 7a - d</b>	<b>5/1 bis 5/3b</b>
pH-Wert des Wassers	0-1 (Abbruch durch $K_2CO_3$ )	4,9 (Festigkeit wird von allein erreicht)
TMOS/Ethanol/Wasser [mL]/[mL]/[mL]	4/70/30	5/9,6/3
Zeit in feuchtem Zustand	~11 Monate	1 bis 2 Monate
Prozesstemperatur	Raumtemperatur	30 °C
Aufarbeitung	<b>7a</b> : Normaldruck, Raumtemperatur <b>7b</b> : Normaldruck, 60 °C <b>7c</b> : Vollvakuum, 60 °C <b>7d</b> : Hagen-Poiseuille	<b>5/1 bis 5/3</b> : feuchtes Gel <b>5/1a bis 5/3a</b> : Hagen- Poiseuille (unvollständig), <b>5/1b bis 5/3b</b> : Hagen- Poiseuille (vollständig)

Abbildung 15: Anteile der Q-Gruppen für **7a**, **7b**, **7c** und **7d** in [%]



**7d** wurde nach Hagen und Poiseuille über eine Kapillare, **5/1b** bis **5/3b** über eine Fritte vollständig getrocknet. Tabelle 11 zeigt einen Vergleich der Q-Gruppen in diesen vier Materialien.

Tabelle 11: Anteile der Q-Gruppen für **7d**, **5/1b**, **5/2b** und **5/3b** in[%]

	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
<b>7d</b>	6,61	33,85 (36,25)	59,53 (63,75)
<b>5/1b</b>	4,12	28,15 (29,36)	67,72 (70,63)
<b>5/2b</b>	6,47	30,97 (33,11)	62,56 (66,89)
<b>5/3b</b>	4,47	27,30 (28,59)	68,20 (71,41)

( ): Summe der Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gruppen entspricht 100 %, für die restlichen Materialien wurde die Summe über alle Q-Gruppen gebildet.

Aus Abbildung 15 folgt, dass die Unterschiede der Q-Verhältnisse von **7a**, **7c** und **7d** nicht sehr groß sind, obwohl die Materialien sehr unterschiedlich aufgearbeitet wurden. Man erkennt in Tabelle 11, dass die Abweichungen zwischen den Materialien zu einem gewissen Grad vom Syntheseweg abhängen und dass die Streuungen innerhalb der Materialgruppe **5/1b** bis **5/3b** kleiner sind als im Unterschied zu **7d**. Die in Klammern gesetzten Werte in Tabelle 11 lassen sich mit denen für **1/1** bis **1/4** aus Tabelle 7 vergleichen. Daraus folgt, dass **1/1** und **1/2** den Materialien aus Tabelle 11 in ihren Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup>-Verhältnissen ähnlicher sind, als es für **1/3** und **1/4** der Fall ist. Letztere besitzen aber trotz verzögerter Verdampfung nicht ähnliche Werte wie **7a** und **7b**, welche unter Normaldruck aufgearbeitet wurden. Aus diesem Grund kann verzögerte Verdampfung bzw. langsame Trocknung nicht generell mit geringer Nachvernetzung oder vermindertem Porenstress gleichgesetzt werden.

Im direkten Vergleich zu **5/1** bis **5/3** wurden die Materialien **6/1** und **6/2** aus THF unter nahezu gleichen Temperatur- und Volumenverhältnissen von TMOS/Lösungsmittel/Wasser synthetisiert und durch kontrollierte Verdampfung nach Hagen und Poiseuille (Fritte P3, Länge 2 cm) aufgearbeitet. Die anschließend aus den <sup>29</sup>Si-HPDEC/MAS-Spektren bestimmten Q-Gruppenverhältnisse sind in Tabelle 12 dokumentiert. Bei der wiederholten Spektrenauswertung zeigte sich, dass die Ergebnisse für die relativen Integrale um bis zu 2 Prozentpunkte unabhängig von der Gruppe abweichen können. Das läßt sich auf statistische Fehler bei der Spektrenaufarbeitung hinsichtlich Phasen- oder Basislinienkorrektur zurückführen.

Tabelle 12: Anteile der Q-Gruppen für **6/1** und **6/2** in [%]

	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
<b>6/1</b>	4,76	23,89	71,34
<b>6/2</b>	7,20	22,06	70,73

Die Gegenüberstellung der Werte für **5/1b** bis **5/3b** aus Tabelle 11 mit denen für **6/1** und **6/2** aus Tabelle 12 zeigt, dass für letztere der Schwerpunkt geringfügig stärker auf den Q<sup>4</sup>-Gruppen liegt. Unter Berücksichtigung der Streuung, die bei der Spektrenauswertung auftreten kann, ist vor allem der relativ verringerte Anteil an Q<sup>3</sup>-Gruppen für **6/1** und **6/2** deutlich erkennbar, was eventuell im Fall von THF als Lösungsmittel auf eine etwas schnellere Umsetzung dieser Spezies im Sol-Gel-Prozess hindeutet. THF und Ethanol besitzen zwar gleiche Dipolmomente, unterscheiden sich aber in der Dichte, dem Siedepunkt und der Acidität.

In Fortsetzung zu **6/1** und **6/2** wurden die Materialien **11/1a** bis **11/4a** sowie **11/1b** bis **11/4b** in THF synthetisiert, teilweise unter Zugabe von Ethoxytrimethylsilan (**11/2a**, **11/4a**, **11/2b**, **11/4b**) und höherer Temperatur (**11/1** und **11/2** bei ~ 40 °C, **11/3** und **11/4** bei ~ 30 °C). Die Materialien **11** waren ungefähr zwei Wochen in feuchtem Zustand. Abbildung 16 zeigt ein <sup>29</sup>Si-HPDEC/MAS-Spektrum von **11/1b**, Tabelle 13 dokumentiert die dazugehörigen Linienbreiten. In den Abbildungen 17 und 18 sind die Analysenergebnisse für **11/1a** bis **11/4a** sowie **11/1b** bis **11/4b** abgebildet. Aus den Spektren folgt, dass ein größerer Anteil von TMOS nur partiell kondensiert war (Q<sup>n</sup> mit n < 3).

Tabelle 13: Linienbreiten der Q-Gruppen in Abbildung 14 (**11/1b**) und chemische Verschiebung (mehrere Fit-Komponenten)

	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
$\Delta v_{1/2}$ [Hz]	6, 9, 17, 20	96	271, 271	179, 283
<sup>29</sup> Si $\delta$ [ppm]	-85,5 bis -85,9	-93,7	-97,3 / -102,1	-106,4 / -110,5

Abbildung 16:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektrum von partiell kondensierten Q-Gruppen in **11/1b**

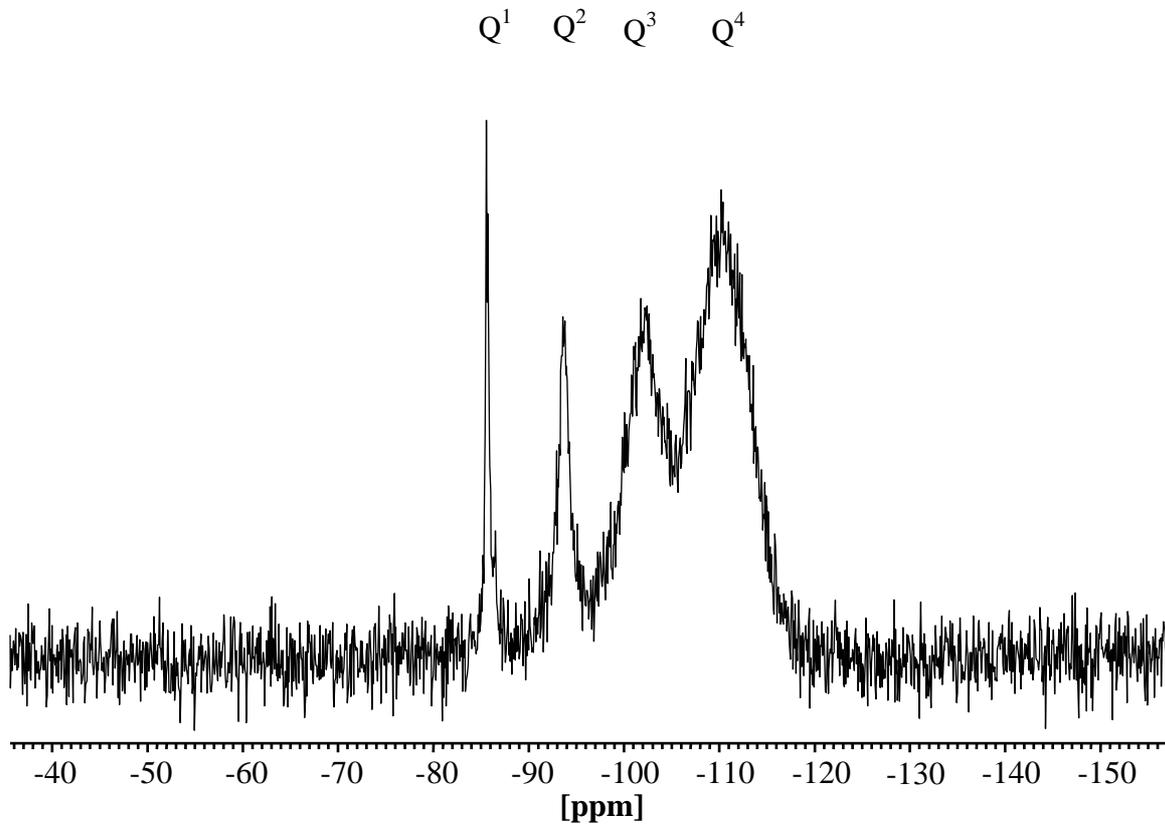


Abbildung 17: Anteile der M- und Q-Gruppen für **11/1a** bis **11/4a** in [%]

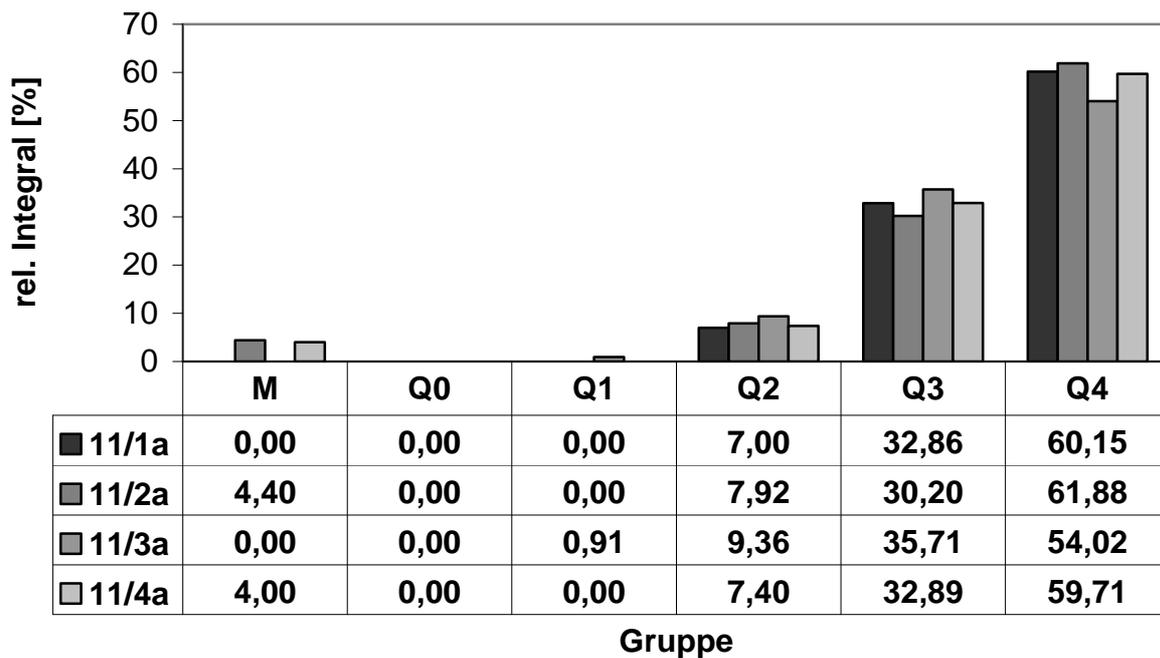
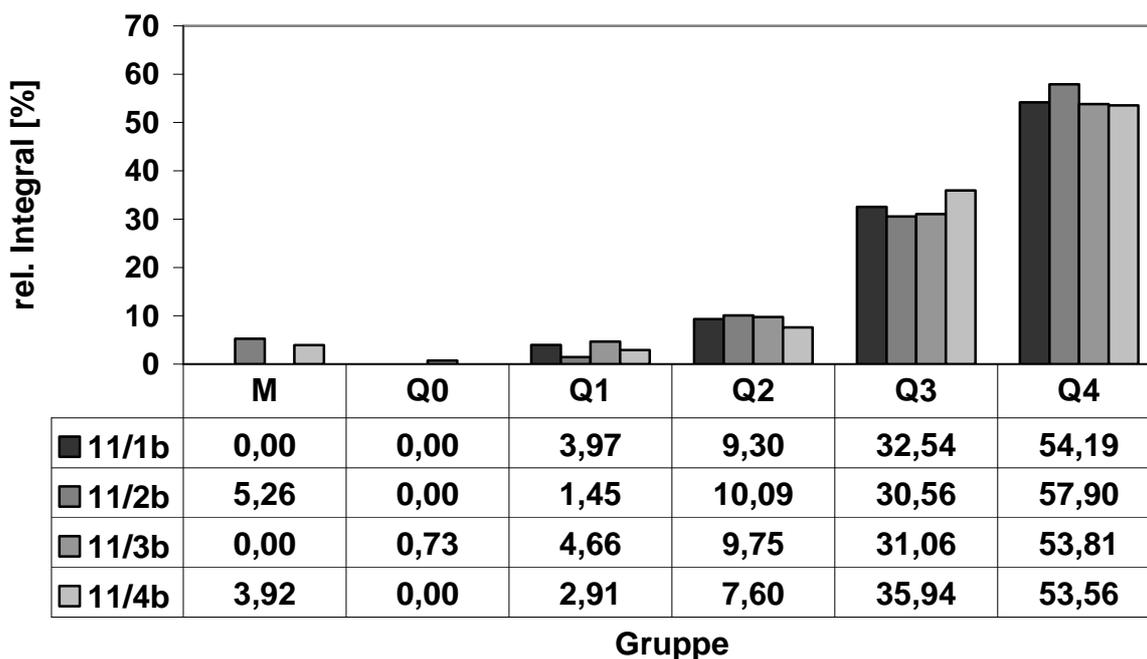


Abbildung 18: Anteile der M- und Q-Gruppen für **11/1b** bis **11/4b** in [%]

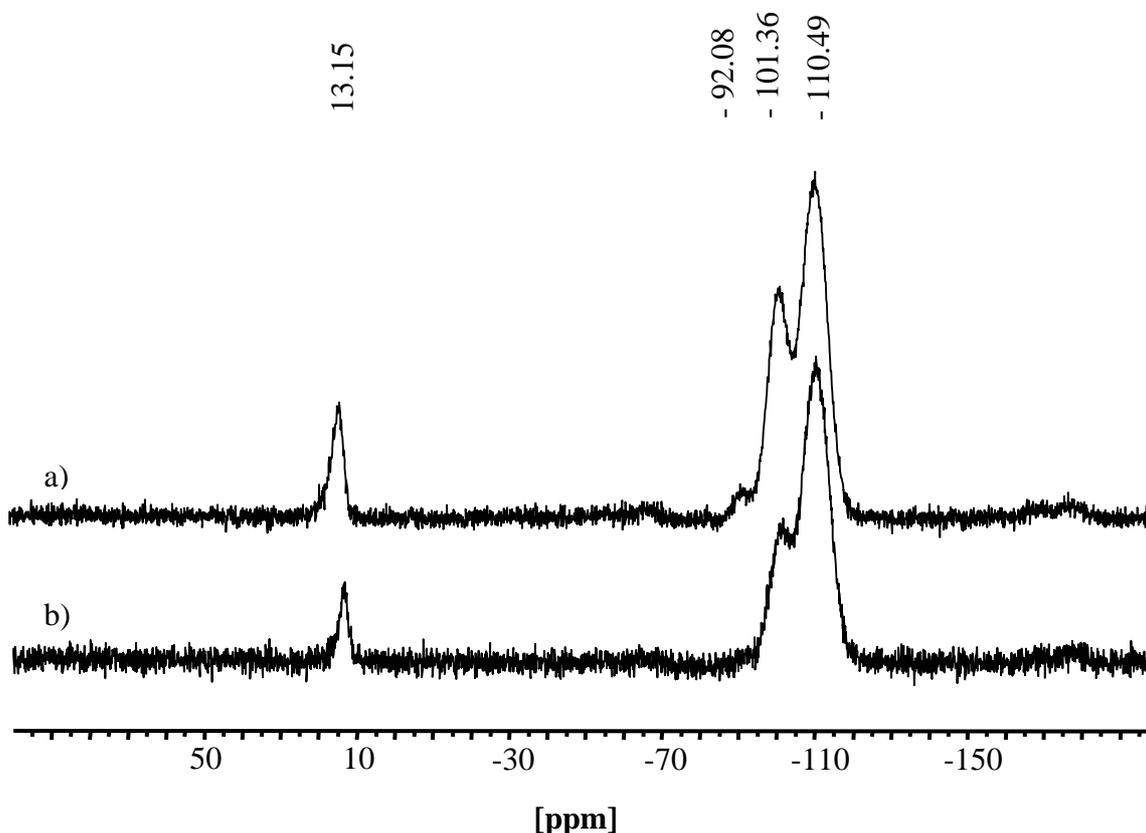
Als einziges Material zeigt **11/3b** eine Q<sup>0</sup>-Gruppe, deren <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebung hier bei -78 ppm liegt. Laut Literatur besitzt TMOS eine <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebung von -78,22 ppm, allerdings ist der Verschiebungsbereich für Q<sup>0</sup> mit -60 ppm bis -82 ppm groß (Tabelle 5)<sup>15</sup>. Daher lässt sich nicht zuordnen, in welchem chemischen Zustand (Hydrolysegrad, Umgebung, Gegenion) diese Spezies vorliegt. Es fällt auf, dass die Anteile der Gruppen mit geringem Kondensationsgrad für die Materialien **11/1b** bis **11/4b** höher sind als die für **11/1a** bis **11/4a**. Daraus folgt, dass die Trocknung an Luft sowohl wegen der längeren Dauer als auch wegen der Zugänglichkeit für Luftfeuchtigkeit die Umwandlung von TMOS in höher kondensierte Q-Gruppen begünstigt. Ein Vergleich der Werte aus Abbildung 17 mit denen aus Abbildung 18 deutet aber auch darauf hin, dass die Anzahl der Q<sup>3</sup>-Gruppen relativ konstant ist und sich die größten Unterschiede in der Anzahl der Q<sup>2</sup>- und Q<sup>4</sup>-Gruppen finden lassen. Für dieses Phänomen gibt es zwei mögliche Erklärungen:

a) Die Q<sup>3</sup>-Spezies liegen sowohl mit den Q<sup>2</sup>-Spezies als auch mit den Q<sup>4</sup>-Spezies in einem Gleichgewicht. Wenn ein bestimmtes Reservoir an Q<sup>3</sup>-Molekülen erreicht ist, kondensieren die Q<sup>2</sup>-Spezies und der Kondensationsgrad von Q<sup>3</sup>-Einheiten wird auf Q<sup>4</sup> erhöht (schrittweiser Einbau).

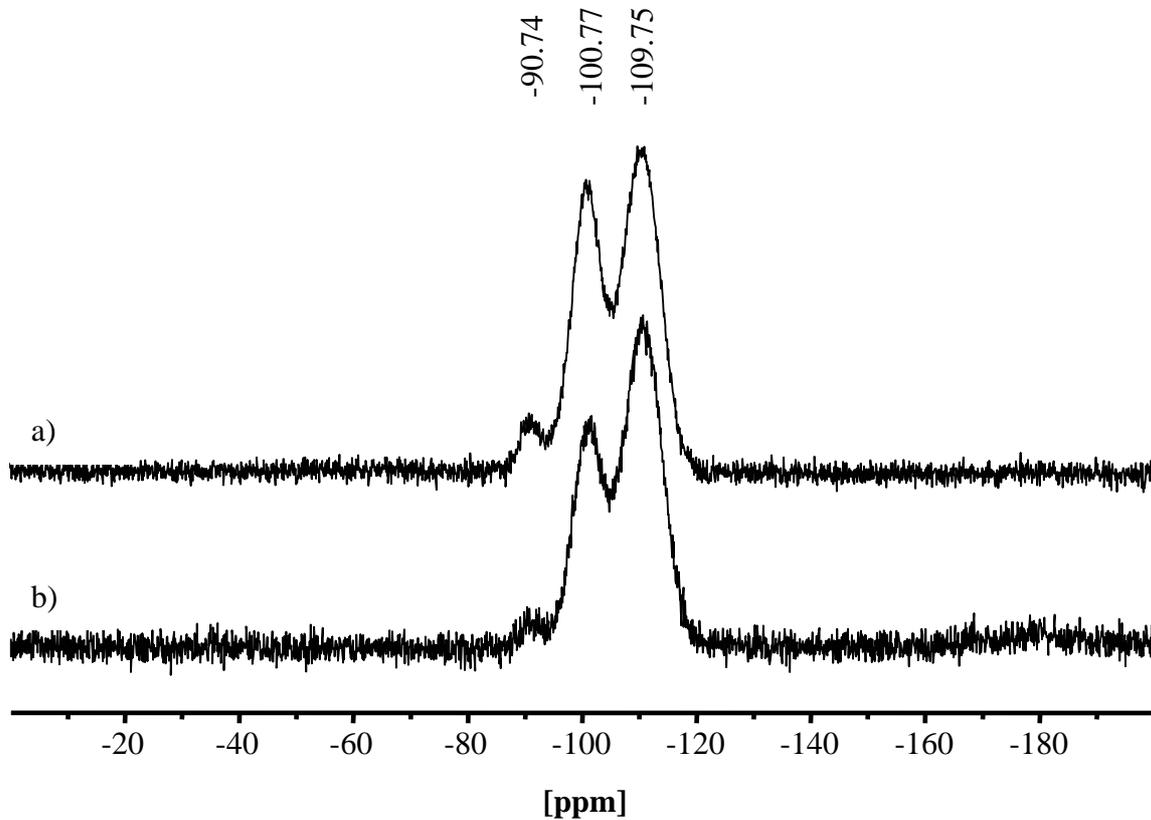
b) Neben einem festen Bestandteil von  $Q^3$ -Gruppen werden  $Q^2$ -Gruppen ohne schrittweisen Übergang direkt zu  $Q^4$ -Gruppen umgewandelt, indem die Kondensation von zwei Silanoleinheiten an einem Molekül nahezu gleichzeitig stattfindet. Dies kann entweder an einem weiteren Molekül mit geminalen SiOH-Einheiten oder an einem bestehenden Cluster mit günstiger räumlicher Ausrichtung stattfinden.

Vermutlich handelt es sich um eine Überlagerung dieser beiden Modelle. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Tabelle 11 und Tabelle 12 stellt man für die nach Hagen und Poiseuille aufgearbeiteten Materialien **11/1b** bis **11/4b** fest, dass diese einen höheren  $Q^2$ -, aber einen geringeren  $Q^4$ -Anteil gegenüber den in Ethanol synthetisierten Materialien **5/1b** bis **5/3b**, **7d** und den ebenfalls in THF dargestellten Materialien **6/1** und **6/2** besitzen. Daraus folgt, dass trotz zunehmender Übereinstimmung der anfänglichen pH-Werte der Sol-Gel-Prozess anders verläuft. Für eine vergleichende Betrachtung müssen laut Literatur die Volumenverhältnisse von TMOS, Lösungsmitteln und Wasser sowie die Zeiten bis zur Aufarbeitung ebenfalls berücksichtigt werden. Die Materialien **6/1** und **6/2** unterscheiden sich von **11/1** bis **11/4** dahingehend, dass sie in einer anderen TMOS/THF/Wasser-Umgebung hergestellt wurden. Das THF/TMOS-Verhältnis für **6/1** und **6/2** ist ungefähr doppelt so groß wie das für **11/1** bis **11/4**, der Volumenanteil von Wasser beträgt 20 % gegenüber ungefähr 9 % (Tabelle 2). Das legt zumindest den Schluss nahe, dass eine größere Menge Lösungsmittel den Aufbau von  $Q^4$ -Gruppen begünstigt. Andererseits besitzen **7a**, **7c** und **7d** trotz großem Lösungsmittelvolumen kleinere  $Q^4$ -Anteile als die anderen Materialien (ausgenommen **1/3** und **1/4**) und zeigen zusammen mit **7b** eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber der Art der Aufarbeitung.

Neben den bereits erwähnten Materialien **1/1** bis **1/4** und **4/1** bis **4/3** wurden zwei weitere Materialien, **3** und **4**, in Ethanol synthetisiert. Während es sich bei **4** um ein rein auf TMOS basierendes Siloxan handelt, wurde in **3** eine Mischung von TMOS und Ethoxytrimethylsilan (Verhältnis 4,5 mL TMOS zu 0,5 mL Ethoxytrimethylsilan) verwendet. Das Ethanol/Wasser-Verhältnis betrug für beide Materialien 20 mL/20 mL. Darüber hinaus wurden jeweils 5 mL einer Lösung von **PySi** in THF zugesetzt, damit beide Materialien Fluoreszenzaktivität zeigten. Im Fall von **3** wurde der Sol-Gel-Prozess mit HCl katalysiert und mit verdünnter  $K_2CO_3$ -Lösung abgebrochen, für **4** wurde ein Essigsäure/Natriumacetat-Puffer verwendet. Beide Materialien wurden luftgetrocknet und nach ein paar Monaten mit  $^{29}Si$ -HPDEC/MAS untersucht. Nach längerer Zeit wurden nochmals Spektren aufgenommen. Den Einfluss von Alterung und Kontakt mit Lösungsmitteln (THF, Ethanol) zeigt Abbildung 19 am Beispiel von **3**.

Abbildung 19:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Übersichtsspektren für **3** (Lb 10 Hz)a) 8 Monate nach der Darstellung (Messung **3'**)b) 21 Monate nach der Darstellung (Messung **3''**)

Aus Abbildung 19 wird deutlich, dass sowohl die einfach angebenen Trimethylsilangruppen als auch die untervernetzten  $Q^2$ - und  $Q^3$ -Gruppen instabil sind. Die Signale von -170 ppm bis -180 ppm entsprechen Rotationsseitenbanden der Q-Gruppen. Breite Linien in der Umgebung von ungefähr -66 ppm lassen sich dem  $T^{1/2/3}$ -Anker von **PySi** zuordnen. Abbildung 20 zeigt den Vergleich für Material **4**. Hier erkennt man ebenfalls, dass im Laufe von 18 Monaten und unter Einfluss von Lösungsmitteln Änderungen in den Q-Gruppen auftraten. In Abbildung 21 wurden die relativen Integrale für jedes Material auf die Summen der Q-Gruppenanteile bezogen (100 % entsprechen der Summe der absoluten Integralen von  $Q^1$  bis  $Q^4$ ), die Werte für M und T wurden ebenfalls auf die Summen der Q-Gruppen bezogen. Ein Vergleich der Linienbreiten für die Messungen **3'**, **3''**, **4'** und **4''** in Tabelle 14 zeigt erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung bei Signalen mit großer Intensität (M-,  $Q^3$ - und  $Q^4$ -Gruppen).

Abbildung 20:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Übersichtsspektren für **4**a) 2 Monate nach der Darstellung (Messung **4'**)b) 18 Monate nach der Darstellung (Messung **4''**)Tabelle 14: Vergleich der Linienbreiten für **3** und **4**

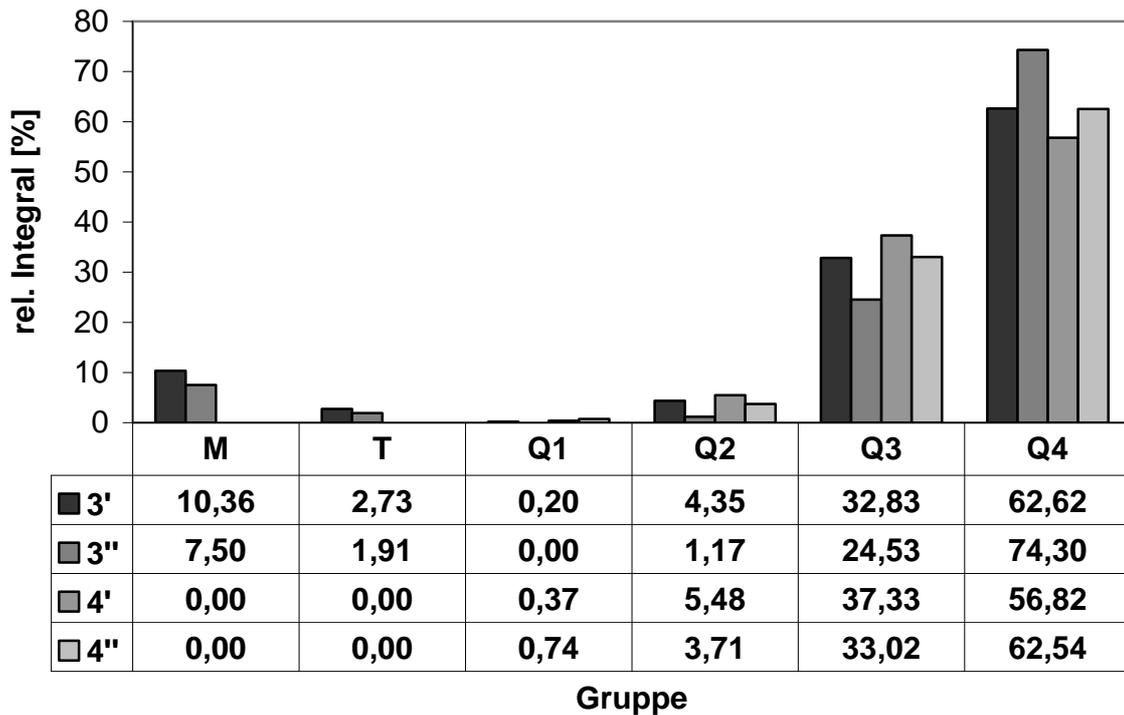
(Nomenklatur wie in den Abbildungen 19 und 20)

		<b>3'</b>	<b>3''</b>	<b>4'</b>	<b>4''</b>
$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	M <sup>a)</sup>	178,21	155,53	-	-
	T <sup>a)</sup>	419,66	508,37	-	-
	Q <sup>1</sup>	119,11	-	126,97	297,93
	Q <sup>2</sup>	403,21	231,9	310,38	297,93
	Q <sup>3</sup>	371,38	373,06	352,7	372
	Q <sup>4</sup>	466,88	483,97	479,67	478,28

a) Zwei Komponenten für M in **3'** (178 Hz und 234 Hz), **3''** (175 Hz und 156 Hz) und für T in **3'** (420 Hz und 411 Hz); in der Tabelle sind die Komponenten mit höherem Anteil angegeben.

In den Werten der Q<sup>2</sup>-Gruppen sind die Streuungen vom Material abhängig, wogegen die Q<sup>1</sup>-Gruppen erhebliche Abweichungen aufweisen (Fehler in der Phasen- und Basislinienkorrektur).

Abbildung 21: Anteile der M-, T- und Q-Gruppen in den Messungen **3'**, **3''**, **4'** und **4''** (Nomenklatur wie in den Abbildungen 19 und 20)

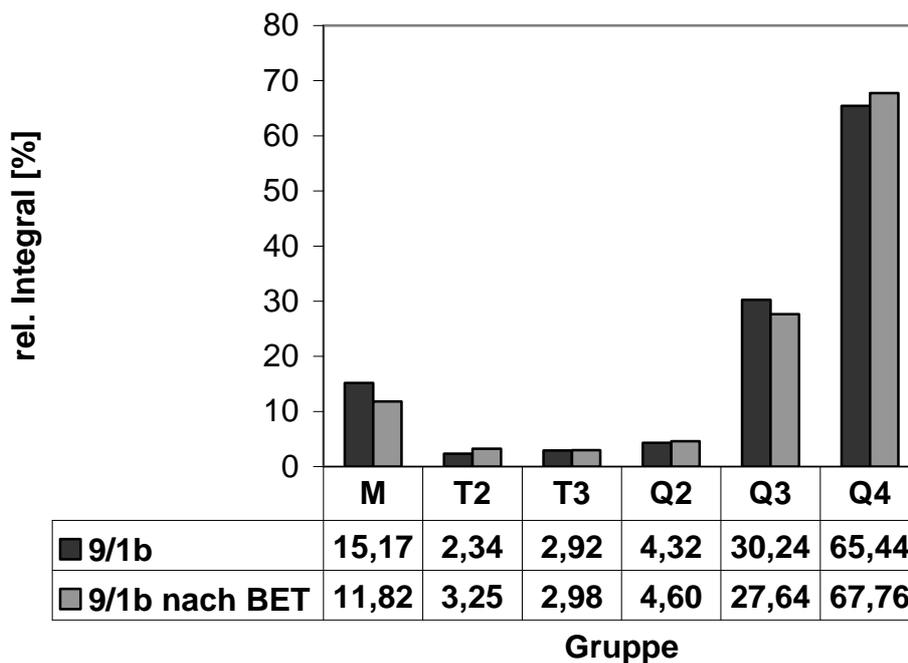


Es fällt auf, dass in Übereinstimmung mit **11/1** bis **11/4** die Materialien, welche in begrenztem Umfang Trimethylsilangruppen enthalten, einen mindestens so großen Anteil an Q<sup>4</sup>-Gruppen besitzen wie diejenigen, welche ausschließlich aus TMOS dargestellt wurden.

Die Abbildungen 19, 20 und 21 dokumentieren einen Alterungsprozess in den Materialien **3** und **4**, der in anderen Sol-Gel-Produkten nicht beobachtet wurde. **3** und **4** wurden öfters mit THF oder Ethanol gewaschen und besitzen zudem einen relativ hohen Anteil an immobilisiertem Fluorophor. Durch häufigen Kontakt mit Lösungsmitteln und Luft veränderte sich die Farbe dieser Materialien von bernsteinähnlichem Ton zu dunklem Braun. Daraus folgt, dass die in den <sup>29</sup>Si-HPDEC/MAS-Spektren beobachteten Veränderungen in den Q-Gruppen nicht zwangsläufig auftreten und vor allem davon abhängen, in welchem Umfang ein Material Kontakt zu Lösungsmitteln oder Luftfeuchtigkeit hat.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die abschließende Trocknung eines bereits nach Hagen und Poiseuille von Lösungsmittel befreiten Materials hat, wurde von **9/1b** je ein  $^{29}\text{Si}$ -HP-DEC/MAS-Spektrum vor und nach einer BET-Messung aufgenommen. Für die BET-Analyse wurde das bereits lösungsmittelfreie Material bei 50 °C für 20 h im Vollvakuum getrocknet. Abbildung 22 zeigt den Vergleich. Man sieht, dass sich die Anteile nicht signifikant unterscheiden. Das bedeutet, dass ein ausreichend getrocknetes Sol-Gel-Material auch während einer BET-Messung keine wesentlichen Strukturveränderungen erleidet. Die Behandlungstemperatur von 50 °C wurde so gewählt, dass keine Dehydratation stattfinden konnte, um die thermisch induzierte Ausbildung von kovalenten Si-O-Si-Bindungen zu vermeiden .

Abbildung 22: Anteile von M-, T- und Q-Gruppen in **9/1b**  
vor und nach einer BET-Messung in [%]



Die Differenz von über 3 % in den M-Gruppen lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass eventuell nicht umgesetztes Ethoxytrimethylsilan bei der weiteren Trocknung entfernt wurde. Da der Anteil von Ethoxytrimethylsilan wesentlichen Einfluß auf die Stabilität des Materials

hat, ist außerdem von mechanischer Erosion auszugehen. Unter der Annahme, dass Ethoxytrimethylsilan nach der Hydrolyse an das Material vorrangig auf der Oberfläche ankondensiert bzw. diese durch mechanische Instabilität erst dort geschaffen wird, wo Ethoxytrimethylsilan eingebaut wurde, kann der verstärkte Schwund von M-Gruppen auch durch Reibungsverluste und Partikelbildung erklärt werden. Die schwache Zunahme von  $Q^4$ - bei gleichzeitiger Abnahme von  $Q^3$ -Anteilen lässt sich im günstigsten Fall mit einer Nachvernetzung innerhalb des Materials während der Trocknung im Vakuum erklären.

Die Spektren der Materialien **9/1a** bis **9/1c** und **9/2a** bis **9/2c** zeigen in Abhängigkeit von der Trocknungsmethode zwar nur geringe Unterschiede in den Q-Gruppen, jedoch erkennt man deutliche Differenzen in den Intensitäten der M- und T-Gruppen. Dies veranschaulichen Abbildung 23 für **9/1a** bis **9/1c** und Abbildung 24 für **9/2a** bis **9/2c**. Die M- und T-Werte sind in Tabelle 15 dokumentiert.

Abbildung 23: Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektren für **9/1a**, **9/1b** und **9/1c**

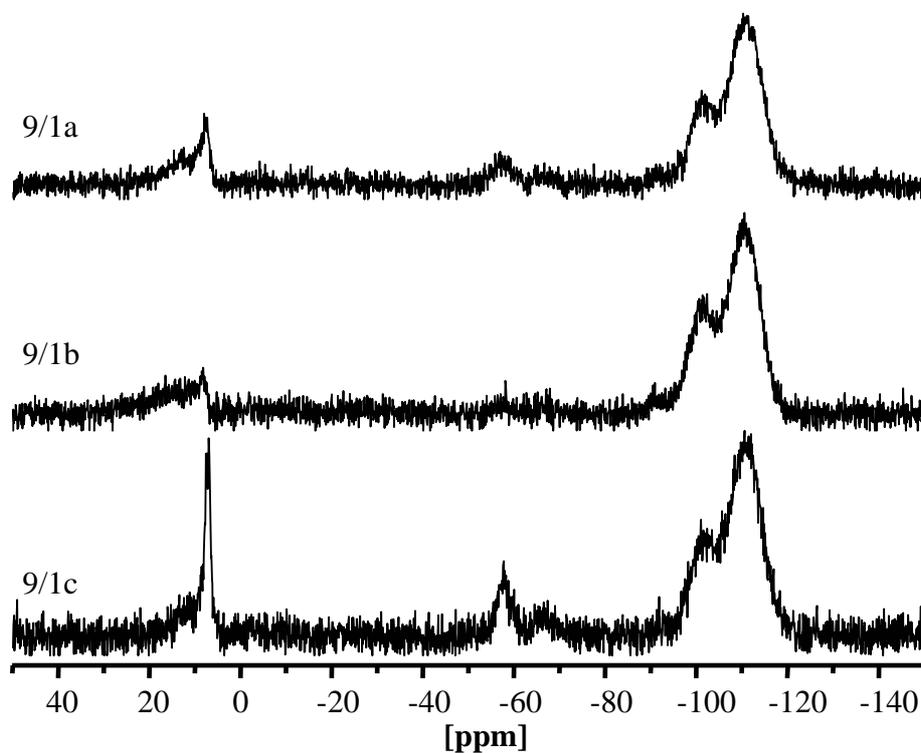


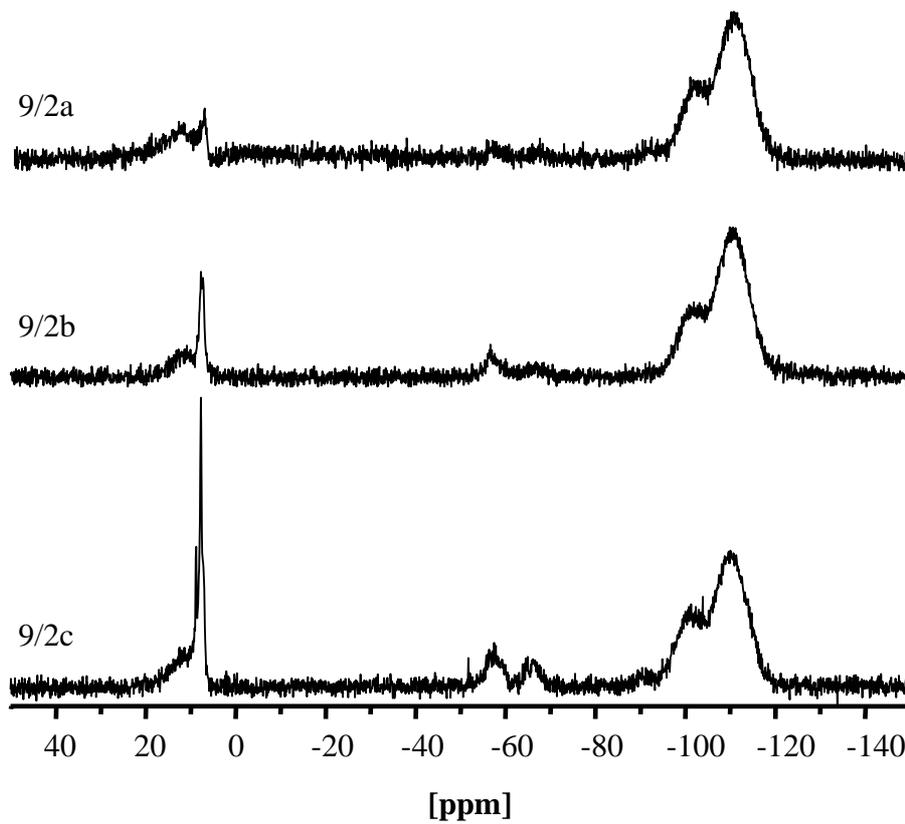
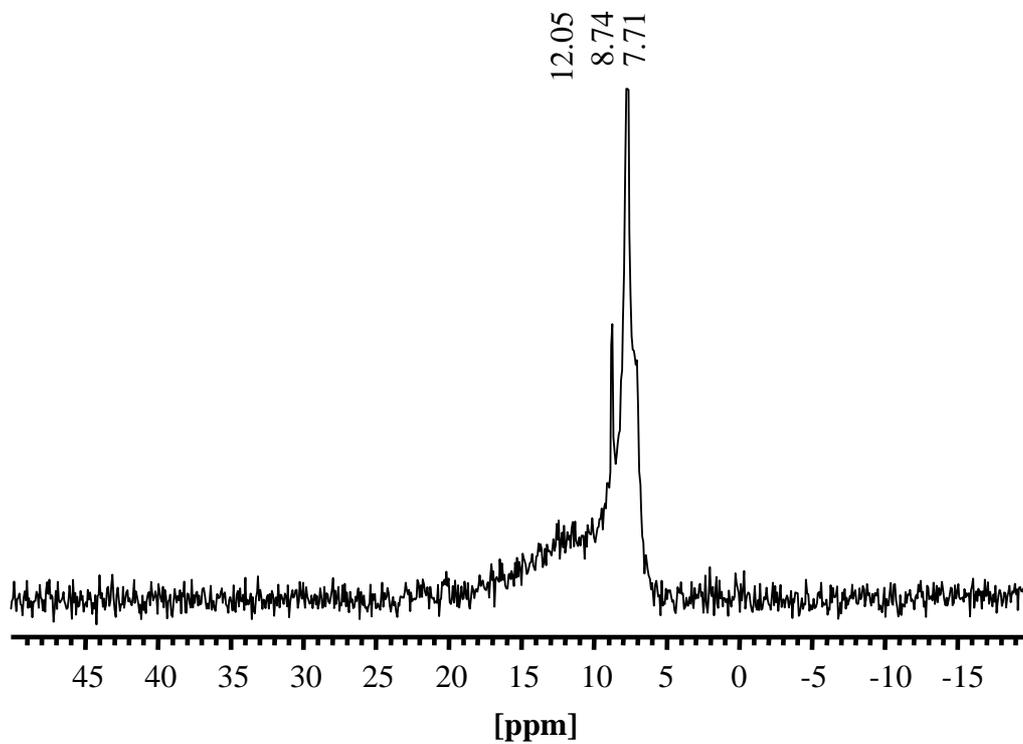
Abbildung 24: Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektren für **9/2a**, **9/2b** und **9/2c**Abbildung 25: Ausschnitt der M-Gruppen von Abbildung 24 für **9/2c**

Tabelle 15: Anteile der M- und T-Gruppen für **9/1a** bis **9/1c** und **9/2a** bis **9/2c**  
(referenziert auf die Summe der Q-Gruppen)

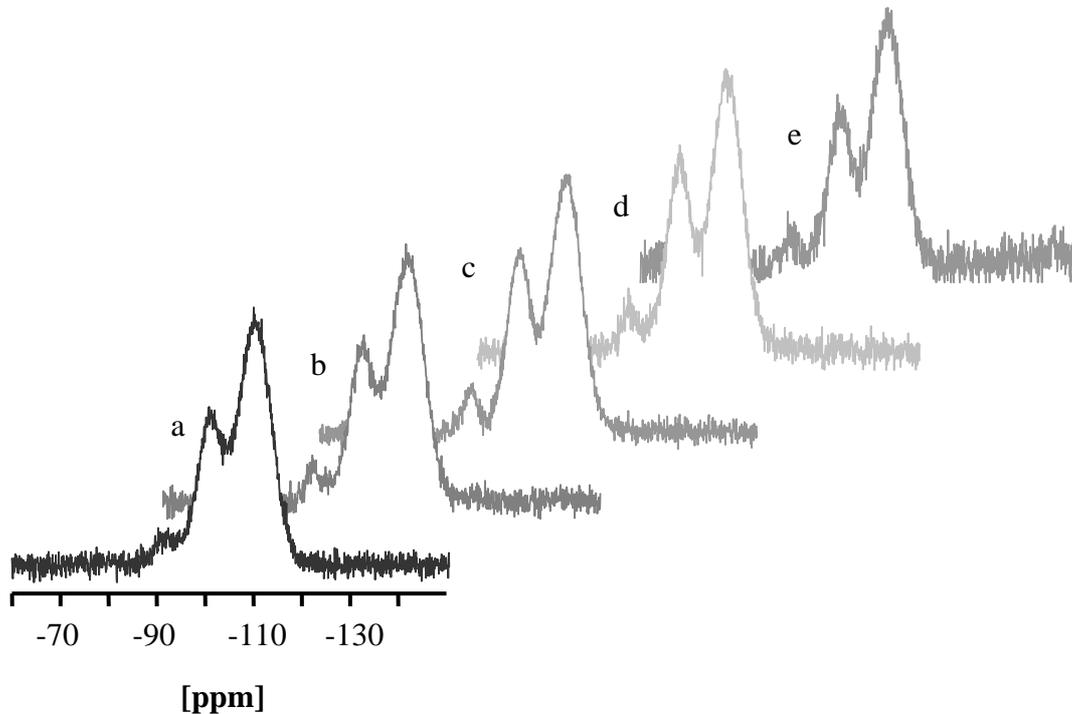
	M	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>
<b>9/1a</b>	17,13	7,55	3,31
<b>9/1b</b>	15,17	2,34	2,92
<b>9/1c</b>	18,30	9,29	4,35
<b>9/2a</b>	16,82	2,71	2,32
<b>9/2b</b>	15,27	5,17	2,88
<b>9/2c</b>	28,99	8,74	5,68

Die quantitativen Untersuchungen der M- und T-Gruppen zeigen, dass die Unterschiede weniger stark ausfallen als es rein optisch zu erwarten wäre. Die sehr feinen Linien bei 7,7 ppm und 8,7 ppm deuten auf bewegliche, freie Trimethylsilyl-Moleküle hin, wobei nicht klar ist, in welchem chemischen Zustand diese Moleküle vorliegen. Ihr Anteil ist aber nicht sehr groß. Die Mehrzahl der M-Gruppen ist immobilisiert. Differenzen in den M- und T-Anteilen können auch von der Aufarbeitung stammen, da bei der Probennahme eventuell Inhomogenitäten aufgetreten sind. Der Waschprozeß kann ebenfalls einen Einfluß haben.

Um zusätzlich Informationen über die Zugänglichkeit von verschiedenen Q<sup>n</sup>-Spezies zu erhalten, wurde versucht, durch Zugabe von paramagnetischen Übergangsmetallionen in wässrigen Lösungen die T<sub>1</sub>- bzw. T<sub>2</sub>-Relaxationszeiten zu beeinflussen<sup>60,61,62</sup>. Erwartet wurden unterschiedliche Linienbreiten, näherungsweise in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration. Abbildung 26 zeigt die Veränderungen im Spektrum von **5/3b** nach Zugabe von unterschiedlichen Mengen wässriger CoCl<sub>2</sub>-Lösungen.

Das Spektrum a in Abbildung 26 zeigt die Q-Gruppen von **5/3b** ohne Zusätze. In Abbildung 26b ist das Spektrum von **5/3b** nach Zugabe von 0,2 mL wässriger CoCl<sub>2</sub>-Lösung (2,08 mmol/L Co<sup>2+</sup>) und kurzer Trocknung dargestellt. Man erkennt, dass sich die Q<sup>2</sup>-Gruppe stärker von der Q<sup>3</sup>-Gruppe abhebt und damit die Auflösung des Spektrums besser geworden ist. Die Einwaage von Siloxan im Rotor betrug 158 mg. Es war fraglich, ob die Menge an Lösung ausreichte, um alle zugänglichen Oberflächen im Material zu benetzen. Deshalb wurden weitere 0,2 mL destilliertes Wasser aufgetropft, um die Beweglichkeit der Co<sup>2+</sup>-Ionen zu erhöhen.

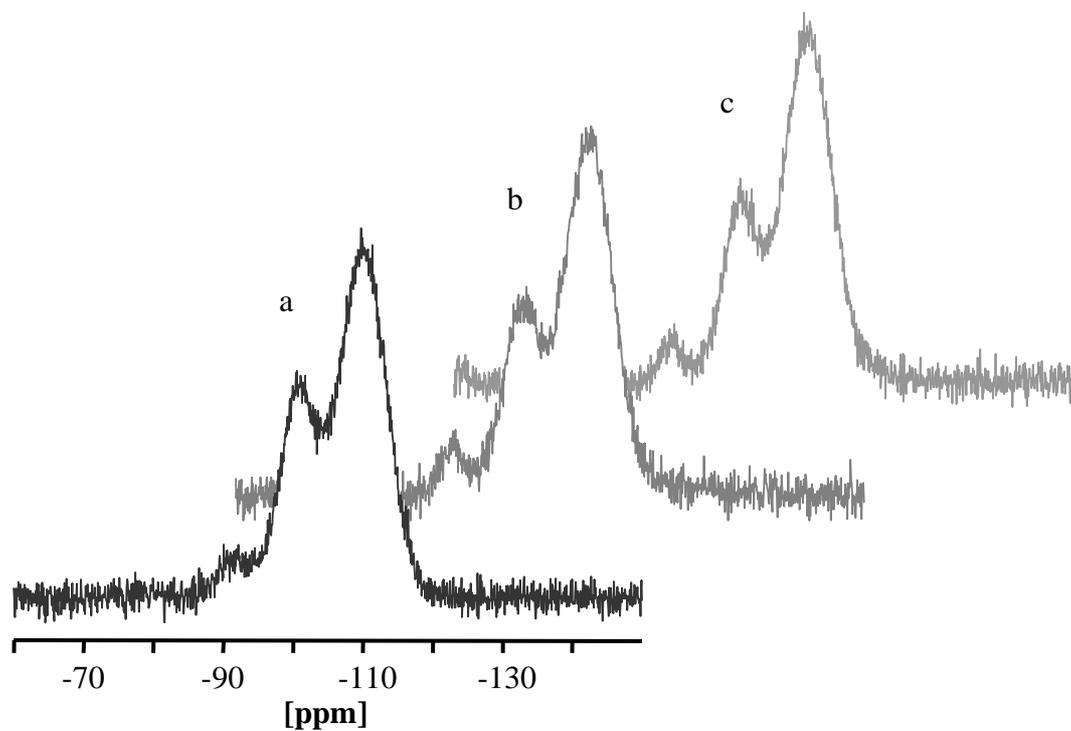
Abbildung 26:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektren für **5/3b** nach Zugabe von  $\text{CoCl}_2$  in wässriger Lösung (Erläuterungen siehe Text)



Danach erhielt man das Spektrum in 26c. Die Linien der  $\text{Q}^2$ - und  $\text{Q}^3$ -Gruppen sind deutlich besser voneinander getrennt. Abbildung 26d zeigt die Verhältnisse nach weiterer Zugabe von 0,2 mL einer  $\text{CoCl}_2$ -Lösung der Konzentration 0,15 mol/L. Die  $\text{Q}^3$ -Gruppe ist von der  $\text{Q}^4$ -Gruppe maximal getrennt, denn eine nochmalige Zugabe von 0,2 mL der  $\text{CoCl}_2$ -Lösung (0,15 mol/L) bewirkt keine Verbesserung, wie in Abbildung 26e zu sehen ist. Die Rotationsfrequenz wurde von 4 kHz für die Spektren a bis d auf 2 kHz für Spektrum e gesenkt, da größere Flüssigkeitsmengen in einem Rotor ein Risiko für MAS-Anwendungen darstellen. Daraus resultiert eine geringe Verbreiterung der Linien in Abbildung 26e.

Außer  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 27) bzw.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 28) in wässriger Lösung als paramagnetisches Relaxationsagens für **5/3b** eingesetzt. Abbildung 27a zeigt wiederum das Spektrum von unbehandeltem **5/3b**. Eine erhöhte Auflösung wurde jedoch nur im Fall von 27b und 27c für die  $\text{Q}^2$ -Gruppe erreicht, nachdem 0,2 mL einer wässrigen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung der Konzentration 0,09 mol/L ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zugegeben wurden. Die Siloxan-Einwaage betrug 232 mg.

Abbildung 27:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektren für **5/3b** nach Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  in wässriger Lösung (Erläuterungen siehe Text)



Nach Zugabe von weiteren 0,2 mL derselben Lösung wurde die Messung für das Spektrum 27c bei einer Rotationsfrequenz von 3 kHz durchgeführt (die Rotationsfrequenzen für die Spektren 28a und 28b betragen 4 kHz). Man erkennt außer einer geringfügigen Linienverbreiterung keine nennenswerten Unterschiede im Vergleich zu Spektrum 27a.

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Spektren in den Abbildungen 26 und 27 fällt für die Spektren 28b und 28c sofort auf, dass die  $\text{Q}^2$ -Gruppe weniger abgesetzt ist, verglichen mit dem Spektrum für unbehandeltes **5/3b** (Abbildung 28a). Die  $\text{Q}^3$ -Gruppe hat bei Normierung auf die Intensität der  $\text{Q}^4$ -Gruppe eine kleinere Höhe und generell erscheinen alle Linien verbreitert. Das Übersichtsspektrum in Abbildung 29 zeigt sehr starke Rotationsseitenbanden bei 22 ppm, -43 ppm, -178 ppm und -244 ppm, die in keinem bisher gezeigten Spektrum zu beobachten sind, weder in diesem Umfang noch mit dieser Intensität. Die Einwaage des Siloxans betrug 151 mg, die Konzentration der  $\text{MnCl}_2$ -Lösung 0,35 mol/L ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Davon wurden 0,2 mL zugesetzt (Spektren 28b und 28c).

Abbildung 28:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektren für **5/3b** nach Zugabe von  $\text{MnCl}_2$  in wässriger Lösung (Erläuterungen siehe Text)

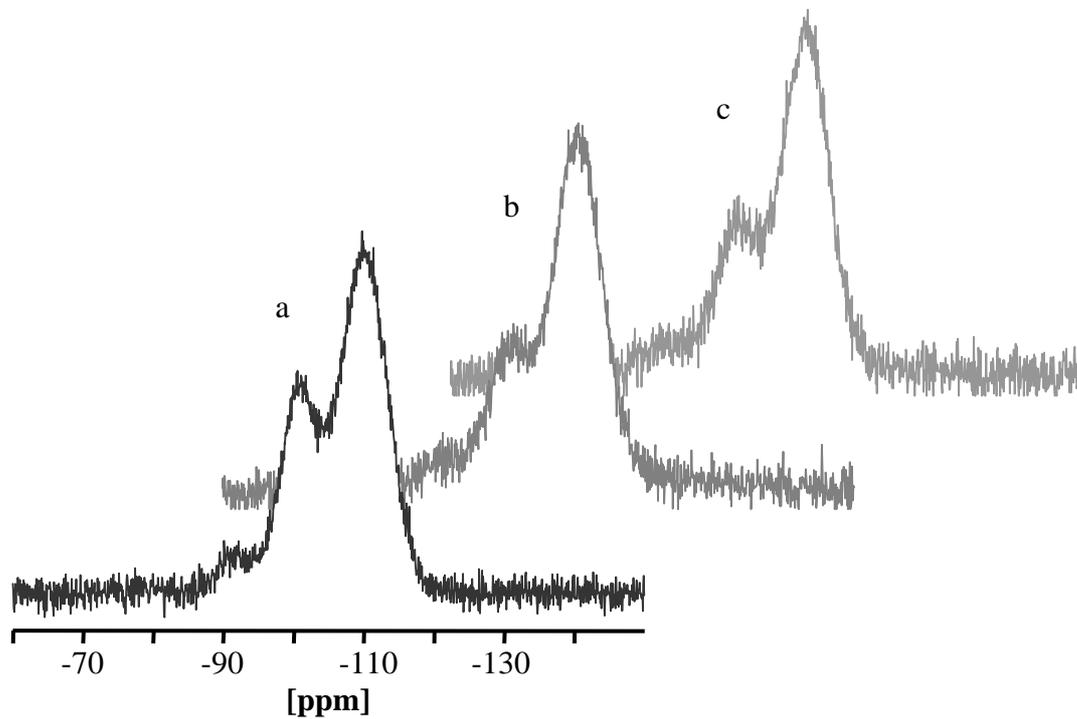
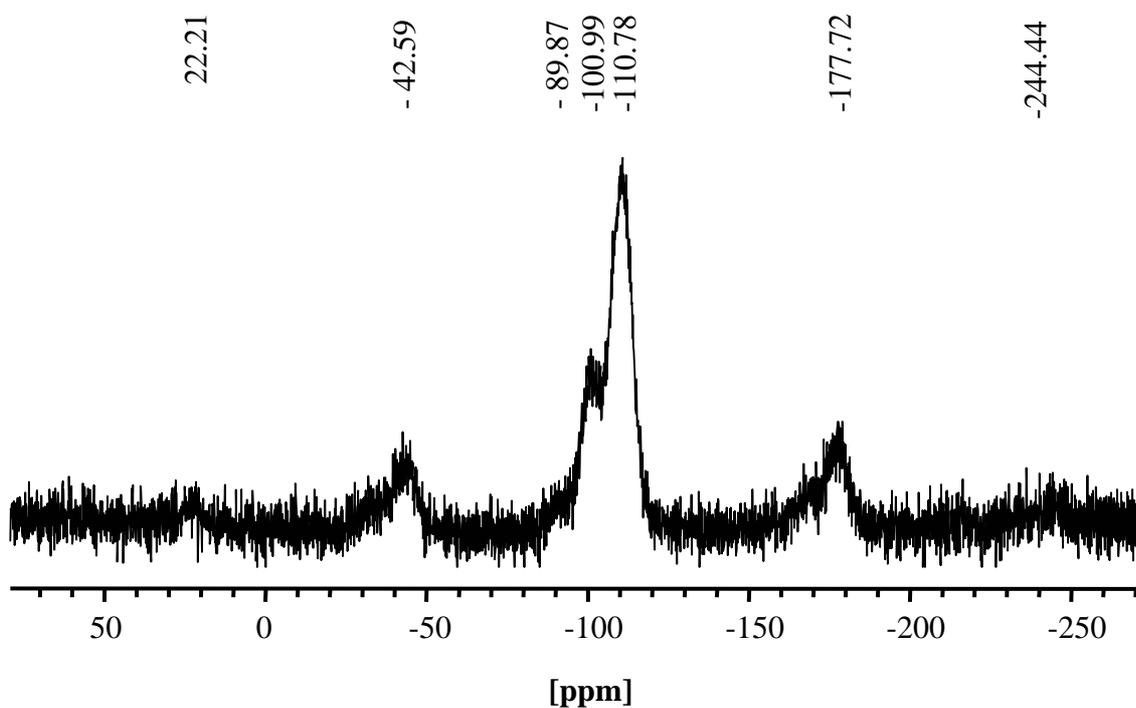
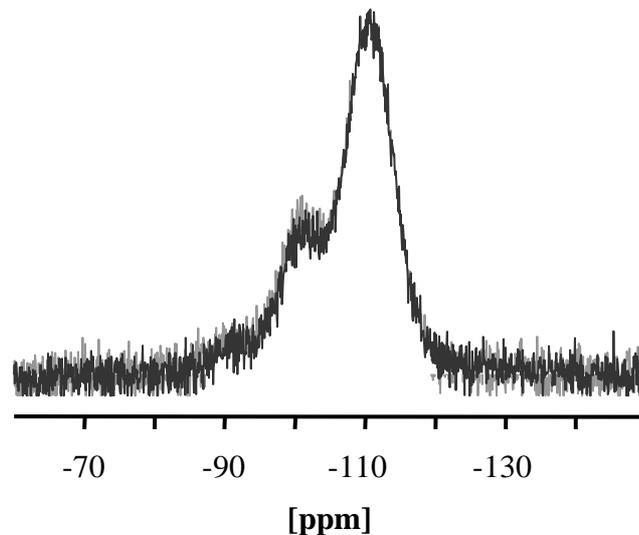


Abbildung 29:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Übersichtsspektrum für **5/3b** mit  $\text{MnCl}_2$ -Lösung (Abbildung 28c)



Um eventuelle von der Relaxationszeit abhängige Sättigungseffekte zu messen, wurde die mit  $\text{MnCl}_2$ -Lösung behandelte Probe mit einem Recycledelay von 60 s ( $n_s = 3k$ , Spektrum 28b) und 30 s ( $n_s = 2k$ , Spektrum 28c) bei einer Rotationsfrequenz von 4 kHz gemessen. Die Überlagerung der beiden Spektren in Abbildung 30 zeigt keine deutlichen Unterschiede. Eine quantitative Auswertung ist bei diesen Spektren wegen der Rotationsseitenbanden erschwert. Durch die Intensitätsverlagerung vom Zentralpeak auf die Seitenbanden kommt es zu einer Verzerrung der zu integrierenden Flächen, wobei der Fehler um so größer wird, je größer die Zahl der Rotationsseitenbanden und deren Gesamtfläche (nach Gewichtung der Einzelflächen) ist, je stärker die Asymmetrie der Seitenbanden ausgeprägt ist und je spezifischer diese von der chemischen Verschiebung des Zentralpeaks abhängen.

Abbildung 30: Überlagerung der  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektren 28b (dunkel) und 28c (hell) für **5/3b** mit  $\text{MnCl}_2$ -Lösung



Aus den Ergebnissen der Festkörper-NMR-Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass es kein einheitliches Bild der Q-Gruppen gibt, das sich spezifisch einer Synthesemethode oder einem Trocknungsprozess zuordnen ließe. Die einzigen Gemeinsamkeiten bestehen darin, dass typischerweise die jeweiligen Anteile der  $Q^2$ -,  $Q^3$ - und  $Q^4$ -Gruppen ungefähr 4 bis 10 %, 25 bis 39 % und 54 bis 72 % betragen. Tabelle 16 zeigt eine Übersicht aller in ihrer strukturellen Zusammensetzung analysierten Materialien.

Tabelle 16: Zusammenfassende Übersicht der NMR-Ergebnisse  
und Darstellungen für die untersuchten Materialien

Material	Q <sup>1</sup> [%]	Q <sup>2</sup> [%]	Q <sup>3</sup> [%]	Q <sup>4</sup> [%]	ns	Lösungsmittel, Vol.-Verhältnis Lm. / Wasser <sup>a)</sup>	Trock- nung <sup>b)</sup>	pH / Temp. Synthese <sup>c)</sup> [°C]
1/1	-	4,67	38,00	62,00	2k	EtOH 2 / 2,5	hp (f) <sup>e)</sup>	2 / 30
1/2	-	-	27,34	72,55	2k	EtOH 2 / 2,5	hp (f) <sup>e)</sup>	2 / 30
1/3	-	-	48,62	51,38	2k	EtOH 2 / 2,5	hp (f) <sup>e)</sup>	2 / 30
1/4	-	-	51,66	48,34	2k	EtOH 2 / 2,5	hp (f) <sup>e)</sup>	2 / 30
3 <sup>d)</sup>	0,20	4,35	32,83	62,62	4k	EtOH 4 / 4	l	2 / 29
4 <sup>d)</sup>	0,37	5,48	37,33	56,82	3k	EtOH 4 / 4	l	4,9 / 34
5/1	-	6,57	33,47	59,96	3k	EtOH 1,9 / 0,6	-	4,9 / 30
5/1a	-	8,03	38,55	53,42	2,6k	EtOH 1,9 / 0,6	hp (f) <sup>e)</sup>	4,9 / 30
5/1b	-	4,12	28,15	67,72	2k	EtOH 1,9 / 0,6	hp (f) <sup>f)</sup>	4,9 / 30
5/2	-	6,93	33,72	59,34	3k	EtOH 1,9 / 0,6	-	4,9 / 30
5/2a	-	6,39	33,19	60,42	3k	EtOH 1,9 / 0,6	hp (f) <sup>e)</sup>	4,9 / 30
5/2b	-	6,47	30,97	62,56	2k	EtOH 1,9 / 0,6	hp (f) <sup>f)</sup>	4,9 / 30
5/3	-	9,69	33,45	56,85	3k	EtOH 1,9 / 0,6	-	4,9 / 30
5/3a	-	6,86	33,85	59,28	3k	EtOH 1,9 / 0,6	hp (f) <sup>e)</sup>	4,9 / 30
5/3b	-	4,47	27,30	68,20	2k	EtOH 1,9 / 0,6	hp (f) <sup>f)</sup>	4,9 / 30
6/1	-	4,76	23,89	71,34	2k	THF 2 / 0,6	hp (f)	4,9 / 32
6/2	-	7,20	22,06	70,73	2k	THF 2 / 0,6	hp (f)	4,9 / 32
7a	-	3,96	34,51	61,53	1,5k	EtOH 17,5 / 7,5	l, RT	1 / RT
7b	-	7,24	22,83	69,93	1,5k	EtOH 17,5 / 7,5	l, 60 °C	1 / RT
7c	-	4,35	36,58	59,07	1,5k	EtOH 17,5 / 7,5	v, 60 °C	1 / RT
7d	-	6,61	33,85	59,53	1,5k	EtOH 17,5 / 7,5	hp (k)	1 / RT
9/1a <sup>d)</sup>	-	2,67	27,74	69,59	1,5k	THF 1,1 / 0,33	l	4,9 / 50, RT
9/1b <sup>d)</sup>	-	4,32	30,24	65,44	1,5k	THF 1,1 / 0,33	hp (k)	4,9 / 50, RT
9/1c <sup>d)</sup>	-	1,78	27,08	71,15	1,5k	THF 1,1 / 0,33	v	4,9 / 50, RT
9/2a <sup>d)</sup>	-	6,82	19,63	73,55	1,5k	THF 0,8 / 0,25	l	4,9 / 50, RT

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 16 (Fortsetzung)

<b>9/2b<sup>d)</sup></b>	-	-	24,12	75,88	1,5k	THF	0,8 / 0,25	hp (k)	4,9 / 50, RT
<b>9/2c<sup>d)</sup></b>	-	4,85	28,05	67,10	1,5k	THF	0,8 / 0,25	v	4,9 / 50, RT
<b>11/1a</b>	-	7,00	32,86	60,15	1k	THF	1,1 / 0,2	l	4,9 / 41
<b>11/1b</b>	3,97	9,30	32,54	54,19	1k	THF	1,1 / 0,2	hp (k)	4,9 / 41
<b>11/2a</b>	-	7,92	30,20	61,88	1k	THF	1,1 / 0,2	l	4,9 / 41
<b>11/2b</b>	1,45	10,09	30,56	57,90	1k	THF	1,1 / 0,2	hp (k)	4,9 / 41
<b>11/3a</b>	0,91	9,36	35,71	54,02	1k	THF	1,1 / 0,2	l	4,9 / 28
<b>11/3b</b>	4,66	9,75	31,06	53,81	1k	THF	1,1 / 0,2	hp (k)	4,9 / 28
<b>11/4a</b>	-	7,40	32,89	59,71	1k	THF	1,1 / 0,2	l	4,9 / 28
<b>11/4b</b>	2,91	7,60	35,94	53,56	1k	THF	1,1 / 0,2	hp (k)	4,9 / 28

<sup>a)</sup> Lösungsmittel mit dem größten Volumenanteil; Verhältnis bezogen auf TMOS-Einheitsvolumen

<sup>b)</sup> hp...nach Hagen-Poiseuille (f...Fritte, k...Kapillare), l...Lufttrocknung, v...Vollvakuum

<sup>c)</sup> ungefähre Temperatur (+/- 2 °C), teilweise mit Drift; RT...Raumtemperatur

<sup>d)</sup> TMOS-Volumen beinhaltet zugesetzte Mengen an Ethoxytrimethylsilan

<sup>e)</sup> unvollständig (Fritte 2 cm, 16 min, 40 °C)

<sup>f)</sup> mit anschließender Trocknung im Vollvakuum

## 6.4 IR-Spektroskopie

## 6.4.1 Theorie

Neben der Festkörper-NMR-Spektroskopie kann die IR-Spektroskopie Beiträge zur Untersuchung von Silanol- (Si-OH) und Silikat-Gruppen (Si-O-Si) leisten. Si-C-Bindungen, die bei Spacern und Trimethylsiloxan-Einheiten auftreten, lassen sich über typische Schwingungen analysieren. In der Literatur existieren ausführliche Beschreibungen von Methoden und Zuordnungen für IR- und Ramanspektren von Organosilicium-, Siloxan- und silikatischen Verbindungen<sup>8,32,63-66</sup>. Eine Übersicht von Si-typischen Banden zeigt Tabelle 17. Die Messung von Silanol-Einheiten unterscheidet sich von der Bestimmung anderer Gruppen darin, dass es verschiedene Si-OH-Typen gibt: isolierte Gruppen, Si-OH mit physisorbiertem Wasser und untereinander durch Wasserstoffbrückenbindung verknüpfte Si-OH-Einheiten. Diese Gruppen besitzen unterschiedliche Absorptionsmaxima, die bei ausreichender Auflösung voneinander getrennt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darauf verzichtet, durch Trocknung bei über 100 °C im Vollvakuum oberflächengebundenes Wasser zu desorbieren und daraus resultierende Differenzen in den Signalintensitäten zu beobachten. Ziel war vielmehr, einen Vergleich von Si-OH- mit Si-O-Si- Gruppen zu ermöglichen, um die Basis für eine Korrelation mit den NMR-Ergebnissen für die verschiedenen Q-Gruppen zu schaffen.

Tabelle 17: Übersicht über IR-Banden in Siloxan-Verbindungen<sup>a)</sup>

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Gruppe	Inten- sität	Schwingungstyp
3750 <sup>b)</sup>	SiOH isoliert	s	OH
3700 - 3200	Si-OH	m	O-H str
~3400 <sup>b)</sup>	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)		
1410	Si-CH <sub>3</sub>	w	CH <sub>3</sub> δ <sub>asym</sub>
1290 - 1240	Si-CH <sub>3</sub>	s - m	CH <sub>3</sub> δ <sub>sym</sub>
1250 - 1175	SiCH <sub>2</sub> R	w - m	
1190 - 1140	Si-O-CH <sub>2</sub> -	s	
1110 - 1000	Si-O-R <sup>c)</sup>	vs	Si-O-C str <sub>asym</sub>

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 17 (Fortsetzung)

1090 - 1010	Si-O-Si <sup>d)</sup>	vs	Si-O str
1040 - 1020	Si-OH	m - w	Si-OH $\delta$
990 - 945	Si-O-R <sup>c)</sup>	s	Si-O-C str
955 - 830	Si-OH	s	Si-O str
900 - 810 <sup>e)</sup>	R <sub>3</sub> Si-OH		
890 - 740	Si-CH <sub>3</sub>	s - m	Si-CH <sub>3</sub> rock
870 - 820	Si-OH		OH $\delta$
860 - 840	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	v	Si-C str
850 - 800 <sup>e)</sup>	Si-OC		
770 - 750	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	v	Si-C str
760 - 670	SiCH <sub>2</sub> R	m	CH <sub>2</sub> rock
660 - 485	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	w	Si-C str
520 <sup>f)</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	w	Si-O-Si str sym
500 - 440	-Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	s	
480 - 440	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	Si-O-C $\delta$ asym
475 - 440 <sup>b), g)</sup>	Si-O-Si		O-Si-O $\delta$
470 - 330	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	

a) Daten aus [66], wenn nicht anders angegeben.

b) Daten aus [45]; 3400 cm<sup>-1</sup> bezeichnet das Zentrum der sehr breiten Bande.

c) Si-OCH<sub>3</sub>: 2860 (sym CH<sub>3</sub> str), 1190 (CH<sub>3</sub> rock), 1100 (Si-O-C str asym), 810 - 800 (Si-O-C str sym)

d) Siloxankette: 1085 cm<sup>-1</sup> und 1020 cm<sup>-1</sup> (fast gleiche Intensität), Siloxanring: nur eine Bande.

e) Daten aus [63]

f) Daten aus [64]

g) Daten aus [32]

## 6.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Analyse der für die untersuchten Materialien erhaltenen IR-Spektren zeigt die Anwesenheit von Si-C- und Si-O-typischen Gruppen sowie die Absorptionen der funktionalisierenden Reste. In Tabelle 18 sind die numerischen Ergebnisse dokumentiert. Die IR-Spektren wurden im Anhang beigefügt.

Tabelle 18: Ausgewählte IR-Banden und relative Intensitäten für die untersuchten Materialien

Material	Zuordnung [cm <sup>-1</sup> ]	rel. Intensität [w. E.] / Linienbreite [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup>
<b>3</b>	3450 Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,8 / -
	2964 -CH-Valenz	0,9 / 70,5
	2920 -CH <sub>2</sub> -Valenz	0,9 / -
	2850 -CH <sub>2</sub> -Valenz	0,9 / -
	2376 Si-O-Si	0,9 / 99,9
	2343 -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,9 / 11,3
	1088 Si-CH <sub>3</sub>	0,4 / 216,9
	848 O-Si-O	0,9 / 28,3
	801 Si-OH	0,8 / 39,4
	465 O-Si-O	0,6 / 61,0
<b>4</b>	3450 Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / -
	1085 Si-O-Si	0,4 / 227,8
	965 Si-OH	0,8 / 79,0
	798 Si-OH	0,9 / 55,3
	466 O-Si-O	0,6 / 59,6
<b>5/3a<sup>b)</sup></b>	3449 Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,6 / 152,5
	1653 Si-OAc	0,8 / 41,8
	1624 Si-OAc	0,8 / 5,4
	1094 Si-O-Si	0,2 / 213,1
	961 Si-OH	0,7 / 67,1
	801 Si-OH	0,8 / 54,3
	462 O-Si-O	0,5 / 61,9

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 18 (Fortsetzung)

<b>9/1a</b>	3448	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,8 / 232,7
	2936	-CH-Valenz	0,8 / 53,0
	1088	Si-O-Si	0,2 / 206,57
	844	Si-OH	0,8 / 30,0
	801	Si-OH	0,8 / 36,7
	461	O-Si-O	0,6 / 56,6
<b>9/1b</b>	3409	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,5 / 292,5
	2959	-CH-Valenz	0,6 / 58,3
	1703	Acetat, C=O-Valenz	0,6 / 34,7
	1624	Kristallwasser, N-H-Def.	0,6 / 40,6
	1528	-N-H-Def.	0,5 / 54,8
	1084	Si-O-Si	0,0 / 297,0
	955	Si-OH	0,4 / 63,6
	845	O-Si-O	0,5 / 32,1
	800	Si-OH	0,6 / 37,0
	758	Si-CH <sub>2</sub> R	0,7 / 10,1
	571	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,8 / 60,4
	459	O-Si-O	0,1 / 67,8
<b>9/1c</b>	3405	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,6 / 196,6
	2936	-CH-Valenz	0,6 / 54,3
	2858	-CH-Valenz	0,7 / 17,3
	1704	Acetat, C=O-Valenz	0,7 / 28,3
	1652	Amid I	0,7 / 12,5
	1564	Amid II	0,6 / 27,1
	1419	-CH <sub>3</sub> -, -CH <sub>2</sub> -Valenz	0,6 / 63,6
	1089	Si-O-Si	0,1 / 253,7
	844	O-Si-O	0,6 / 32,0
	799	Si-OH	0,8 / 34,3
	757	Si-CH <sub>2</sub> R	0,8 / 12,64
	565	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,8 / 59,9
	458	O-Si-O	0,3 / 60,3

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 18 (Fortsetzung)

<b>9/2a</b>	3425	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / -
	2960	-CH-Valenz	0,8 / 51,5
	1090	Si-O-Si	0,1 / 222,9
	955	Si-OH	0,7 / 57,2
	845	Si-OH	0,7 / 32,7
	802	Si-OH	0,8 / 35,2
	757	Si-CH <sub>2</sub> R	0,8 / 11,0
	558	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,8 / 69,5
	458	O-Si-O	0,5 / 59,6
<b>9/2b</b>	3408	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / 231,1
	2960	-CH-Valenz	0,7 / 57,5
	2860	-CH <sub>2</sub> -Valenz	0,8 / 18,4
	1704	Acetat, C=O-Valenz	0,7 / 650,7
	1624	Kristallwasser, N-H-Def.	0,7 / 26,2
	1547	-N-H-Def.	0,6 / 44,3
	1425	-CH <sub>2</sub> -, CH <sub>3</sub> -Def.	0,6 / 83,3
	1087	Si-O-Si	0,1 / 259,6
	844	Si-OH	0,5 / 35,4
	801	Si-OH	0,7 / 33,9
	757	Si-CH <sub>2</sub> R	0,7 / 12,1
	571	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,9 / 61,5
	458	O-Si-O	0,4 / 62,5
<b>9/2c</b>	3426	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,6 / 202,6
	2937	-CH-Valenz	0,6 / 59,3
	2859	-CH <sub>2</sub> -Valenz	0,8 / 18,4
	1704	Acetat, C=O-Valenz	0,6 / 29,1
	1636	Kristallwasser, N-H-Def.	0,6 / 34,7
	1563	-N-H-Def.	0,5 / 22,4
	1418	-CH <sub>2</sub> -, CH <sub>3</sub> -Def.	0,5 / 58,1
	1084	Si-O-Si	0,1 / 272,7
	843	O-Si-O	0,4 / 39,1

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 18 (Fortsetzung)

<b>9/2c</b> (Fort- setzung)	756	Si-CH <sub>2</sub> R	0,7 / 12,4
	646	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,9 / 27,9
	571	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,9 / 59,2
	457	O-Si-O	0,4 / 63,9
<b>11/1a</b>	3448	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / 229,2
	1086	Si-O-Si	0,2 / 212,2
	955	Si-OH	0,7 / 69,8
	802	Si-OH	0,8 / 60,6
	462	O-Si-O	0,6 / 58,8
<b>11/1b</b>	3449	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / 262,4
	1084	Si-O-Si	0,1 / 220,7
	957	Si-OH	0,7 / 58,1
	806	Si-OH	0,8 / 70,9
	566	Si-O-Si	0,9 / 92,0
	459	O-Si-O	0,5 / 59,2
<b>11/2a</b>	3447	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / 164,4
	1093	Si-O-Si	0,2 / 192,0
	956	Si-OH	0,7 / 57,5
	806	Si-OH	0,8 / 56,6
	462	O-Si-O	0,6 / 58,6
<b>11/2b</b>	3425	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,8 / -
	1088	Si-O-Si	0,2 / 197,1
	956	Si-OH	0,8 / 53,4
	805	Si-OH	0,8 / 76,6
	459	O-Si-O	0,6 / 55,5
<b>11/3a</b>	3425	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / -
	1088	Si-O-Si	0,3 / 203,1
	955	Si-OH	0,8 / 71,5
	802	Si-OH	0,8 / 55,7
	459	O-Si-O	0,6 / 60,1

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 18 (Fortsetzung)

<b>11/3b</b>	3425	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,8 / -
	1087	Si-O-Si	0,3 / 200,2
	806	Si-OH	0,8 / 71,7
	458	O-Si-O	0,6 / 55,7
<b>11/4a</b>	3425	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,7 / -
	1088	Si-O-Si	0,1 / 217,3
	954	Si-OH	0,7 / 60,4
	804	Si-OH	0,8 / 73,5
	572	Si-O-Si	0,9 / 73,2
	459	O-Si-O	0,5 / 59,1
<b>11/4b</b>	3425	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,8 / -
	1088	Si-O-Si	0,4 / 199,6
	805	Si-OH	0,9 / 72,6
	459	O-Si-O	0,7 / 54,7
Y200	3460	Si-OH + H <sub>2</sub> O (physisorb.)	0,4 / -
	1077	Si-O-Si	0,0 / 304,5
	834	Si-OH	0,3 / 19,6
	789	Si-OH	0,7 / 15,0
	676	-	0,9 / 19,9
	613	-	0,5 / 23,9
	527	Si-O-Si	0,6 / 20,1
	459	O-Si-O	0,1 / 45,0

a) Manuell bestimmte Intensitäten wurden ohne Linienbreite angegeben. Intensitäten reichen von 0 (vollständige Absorption) bis 1 (keine Absorption).

b) **5/3a'** wurde aus **5/3a** durch Trocknung erhalten (ungefähr 18 Monate).

Die Absorption bei 460 cm<sup>-1</sup> kann entweder als -Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Signal oder im Sinne einer O-Si-O-Schwingung interpretiert werden. Die Zuordnung als O-Si-O-Schwingung wurde für alle Materialien unter dem Aspekt getroffen, dass auch in Y200 eine Bande bei 459 cm<sup>-1</sup> beobachtbar ist und dieser Zeolith keine Methoxygruppen enthalten kann. Aus demselben Grund wurde die Absorption bei 960 cm<sup>-1</sup>, die für Y200 nur als Schulter auftritt, nicht als Nachweis für Si-OR sondern für Si-OH interpretiert. Bei 3750 cm<sup>-1</sup> findet man für alle Materialien, Y200

ausgenommen, ein schwaches Signal, das sich isolierten Si-OH-Einheiten zuordnen läßt. Die bei allen Spektren beobachtbaren Verzerrungen zwischen  $2420\text{ cm}^{-1}$  und  $2275\text{ cm}^{-1}$  müssen als gerätespezifische Artefakte erklärt werden. Darüber hinaus ist die Zuordnung der Bande bei  $565\text{ cm}^{-1}$  willkürlich. Nach Tabelle 17 deutet dieses Signal auf die Anwesenheit einer  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit hin. Für die Materialien **3**, **9/1a bis 9/1c**, **9/2a bis 9/2c**, **11/2a**, **11/2b**, **11/4a** und **11/4b** ist dies denkbar, da vor der Synthese Ethoxytrimethylsilan zugesetzt wurde. Das Signal erscheint aber auch bei **4**, **5/3a'** und weiteren Materialien, die keine  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen enthalten (dies kann durch die NMR-Spektren belegt werden). Da Smith *et al.* für Disiloxane und andere symmetrische Si-O-Si-Verbindungen Schwingungen mit schwacher Intensität erwähnen, wurde dieses Signal im Sinne einer solchen Schwingung interpretiert<sup>64</sup>.

Ein grober Vergleich der Banden bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $1088\text{ cm}^{-1}$  für **11/1a bis 11/4b** zeigt, dass unterschiedliche Mengen Wasser physisorbiert werden. Zunächst kann generell gezeigt werden, dass Materialien, die nach Hagen und Poiseuille getrocknet wurden, trotz der relativ milden thermischen Bedingungen von  $40\text{ °C}$  weniger Wasser enthalten, als dies für die vergleichbaren an Luft getrockneten Proben der Fall ist. Außerdem sieht man, dass die Banden um  $2900\text{ cm}^{-1}$ , die CH- bzw.  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen anzeigen, für die nach Hagen und Poiseuille aufgearbeiteten Materialien stärker ausgeprägt sind. Dies liegt daran, dass die für Lufttrocknung vorgesehenen Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen wurden, während die unter reduziertem Vakuum getrockneten Proben nicht von Resten der überstehenden Lösung und darin enthaltener funktionalisierender Zusätze (**PySi**, Ethoxytrimethylsilan) getrennt wurden. Somit lässt sich anhand der IR-Spektren die Inhomogenität der Aufarbeitung demonstrieren.

Die Materialien **9/1a bis 9/2c** zeigen ein ähnliches Verhältnis zwischen funktionalisierenden Gruppen ( $2960\text{ cm}^{-1}$  bis  $2850\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) und anorganischem Material ( $1088\text{ cm}^{-1}$ ). Hier sind die Intensitäten der organischen Gruppen stärker ausgeprägt, da während der Darstellung größere Mengen an funktionalisierenden Zusätzen (**CySi**, Ethoxytrimethylsilan) verwendet wurden. Allerdings fällt auf, dass die Materialien **9/1b bis 9/2c** eher mehr physisorbiertes Wasser enthalten als die Materialien **11/1a bis 11/4b**, trotz höherem Anteil an organischen Gruppen.

## 6.5 Kontrollierte Verdampfungsraten nach Hagen und Poiseuille

### 6.5.1 Theorie

In Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den Trocknungsschritt im Sol-Gel-Prozess quantifizierbar zu machen. Die Entfernung der flüssigen Komponenten wie Wasser, Alkohol oder THF am Ende eines Sol-Gel-Überganges hat Einfluss auf die Gestaltung der Oberflächenmorphologie, da im Verlauf des Verdampfungsprozesses an den Poren im Material unterschiedliche Veränderungen beobachtet werden<sup>21,22a,32</sup>. Damit hängen die Materialeigenschaften wesentlich von der Art und Geschwindigkeit der Verdampfung ab, weshalb in der Literatur oft spezielle Trocknungsmethoden (Kryotrocknung, Trocknung mit superkritischen Fluiden) beschrieben werden. Aus technischen Gründen wurde in dieser Arbeit eine herkömmliche Trocknung mit Vakuumpumpe und Temperaturen über 20 °C untersucht. Durch vereinfachende Annahmen wurde angestrebt, Gesetze der Strömungslehre und der Thermodynamik quantitativ auf das Trocknungsproblem anwenden zu können. Alternativ wurde Trocknung unter Normaldruck und bei Raumtemperatur sowie Trocknung unter Vollvakuum ohne limitierenden Eingriff in den Fluidstrom durchgeführt. Die zu entfernenden flüssigen Komponenten waren Wasser, Ethanol, Methanol aus der Silanhydrolyse und THF.

Die Beziehung zwischen Fluidströmung und Druckgradient wird durch das Gesetz von Hagen und Poiseuille beschrieben<sup>44a-c</sup>. Dieses Gesetz kann streng genommen dann angewendet werden, wenn es sich bei dem Fluid um ein inkompressibles Medium handelt, wie es allgemein bei Flüssigkeiten der Fall ist. Beim Übergang zu Gasen und Dämpfen muß unterschieden werden, ob es sich um trockene oder feuchte Fluide handelt. In erster Näherung wurde im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die Dämpfe von Wasser, Alkohol oder THF sich wie inkompressible Flüssigkeiten behandeln lassen. Außerdem gilt das Gesetz von Hagen und Poiseuille nur im Fall von laminaren Strömungen, die sich durch eine Reynoldszahl  $< 2000$  auszeichnen. Für Reynoldszahlen  $> 4000$  spricht man von turbulenten Strömungen. Die Anwendung des Gesetzes von Hagen und Poiseuille dient unter den hier genannten Einschränkungen lediglich einer Abschätzung des Verhaltens der im Sol-Gel-Prozeß eingesetzten Flüssigkeiten während des beschleunigten Trocknungsprozesses.

Für das Gesetz von Hagen und Poiseuille wird das Modell einer laminaren Strömung mit parabolischem Profil durch ein zylindrisches Rohr mit Radius  $r$  und Länge  $l$  bei bestehender Druckdifferenz  $\Delta p = p_{\text{Ende}} - p_{\text{Anfang}}$  verwendet<sup>44c</sup>. Die Volumenstromstärke  $I$  (Durchfluss) erhält man als Produkt der durchströmten Querschnittsfläche  $A$  und der mittleren Geschwindigkeit  $v$ :

$$I [\text{m}^3/\text{s}] = A \cdot v = \pi r^4 \Delta p / 8 \eta l$$

mit  $\eta$ ...Viskosität des Fluids [ $\text{N s}/\text{m}^2$ ].

Im Falle von Luft ist  $\eta = 1,71 \cdot 10^{-5} \text{ N s}/\text{m}^2$  (0 °C) bzw.  $\eta = 1,90 \cdot 10^{-5} \text{ N s}/\text{m}^2$  (40 °C). Da die Zähigkeiten der Lösungsmitteldämpfe von Ethanol, Methanol, THF und Wasser im Dampfraum über dem Sol-Gel-Material unbekannt sind, wurden die Zähigkeiten der reinen Lösungsmitteldämpfe von Ethanol, Methanol und THF für verschiedene Temperaturen nach der Gleichung von Chung et al. berechnet (Tabelle 19)<sup>67</sup>.

Tabelle 19: Viskositäten [ $10^{-6} \text{ N s}/\text{m}^2$ ] von reinen Lösungsmitteldämpfen bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	Ethanol	THF	Methanol	Wasser
20	8,37	7,83	9,55	10,66
21	8,40	7,85	9,59	10,70
22	8,43	7,88	9,62	10,73
23	8,46	7,91	9,65	10,77
24	8,49	7,94	9,69	10,81
25	8,51	7,96	9,72	10,84
26	8,54	7,99	9,75	10,88
27	8,57	8,02	9,79	10,92
28	8,60	8,05	9,82	10,95
30	8,66	8,10	9,89	11,03
32	8,72	8,16	9,96	11,10
34	8,78	8,21	10,02	11,17
36	8,84	8,27	10,09	11,25
38	8,90	8,32	10,16	11,32
40	8,96	8,38	10,22	11,40

Zum Vergleich: Kohlenstoffdioxid besitzt  $\eta = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ N s/m}^2$  bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie  $\eta = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ N s/m}^2$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Bestimmung der mittels einer im Strömungsweg angebrachten Verengung (Glasfritte bzw. Kapillare) erzeugten Druckdifferenz erfolgte mittels zwei Sensoren, deren Absolutwerte separat aufgezeichnet und anschließend ausgewertet wurden. Dabei zeigte sich, dass Fritten anfälliger für Verunreinigungen wie beispielsweise Schliffett und kondensierende Lösungsmitteldämpfe waren, welche einen nicht quantifizierbaren Einfluss auf den Volumenstrom haben. Außerdem konnten weder laminare Strömungen vorausgesetzt, noch die effektiven Längen für den Druckgradienten bestimmt werden. Um trotz vereinfachender Annahmen die Berechnung des Volumenstroms zu ermöglichen, wurde deshalb eine Glaskapillare mit bekanntem Durchmesser und bekannter Länge verwendet ( $0,3 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ). Dabei wurden weder Verunreinigungen noch Kondensationseffekte in der Kapillare beobachtet.

### 6.5.2 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 20 findet man eine Übersicht über die Materialien, die nach Hagen und Poiseuille aufgearbeitet wurden sowie für die Lösungsmittel Ethanol, THF und Methanol.

Tabelle 20: Übersicht für die nach Hagen und Poiseuille aufgearbeiteten Materialien

<b>Material</b>	<b>Methode</b>	<b>Abb. 31</b>
<b>1/1</b>	Fritte P3, 2 cm	a)
<b>1/2</b>	Fritte P3, 2 cm	a)
<b>1/3</b>	Fritte P3, 2 cm	a)
<b>1/4</b>	Fritte P3, 2 cm	a)
<b>5/1a</b>	Fritte P3, 2 cm	b)
<b>5/2a</b>	Fritte P3, 2 cm	b)
<b>5/3a</b>	Fritte P3, 2 cm	b)
<b>6/1</b>	Fritte P3, 2 cm	c), d)
<b>6/2</b>	Fritte P3, 2 cm	c), d)

Fortsetzung nächste Seite

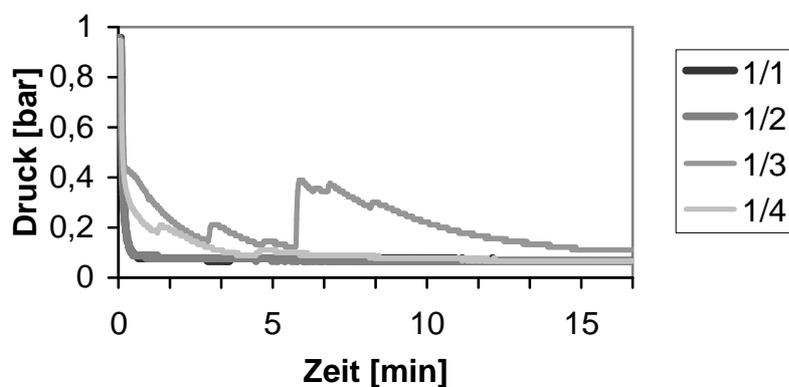
Tabelle 20 (Fortsetzung)

<b>7c</b>	Kapillare	e)
<b>9/1b</b>	Kapillare	f)
<b>9/2b</b>	Kapillare	g)
<b>11/1b</b>	Kapillare	h)
<b>11/2b</b>	Kapillare	i)
<b>11/3b</b>	Kapillare	j)
<b>11/4b</b>	Kapillare	k)
THF	Kapillare	l)
THF	Fritte P3, 4 cm	m)
Methanol	Kapillare	n), r)
THF und Methanol	Kapillare	o), q)
<b>11/2b</b> , THF und Methanol	Kapillare	p), q)

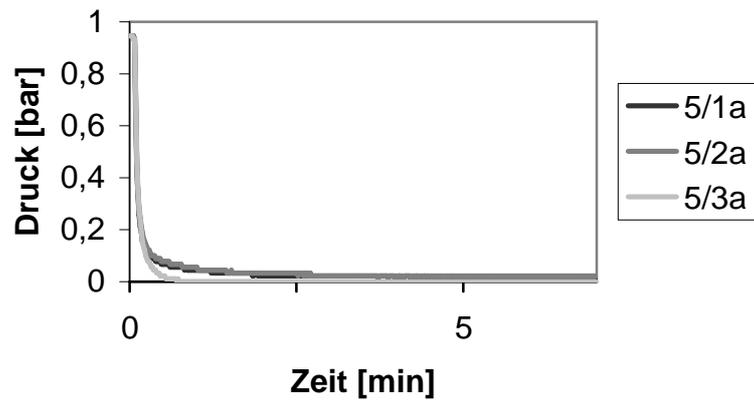
In Abbildung 31 sind die entsprechenden Verdampfungskurven der Materialien aus Tabelle 20 aufgezeichnet.

Abbildung 31: Verdampfungskurven und Durchflussdiagramme für ausgewählte Materialien

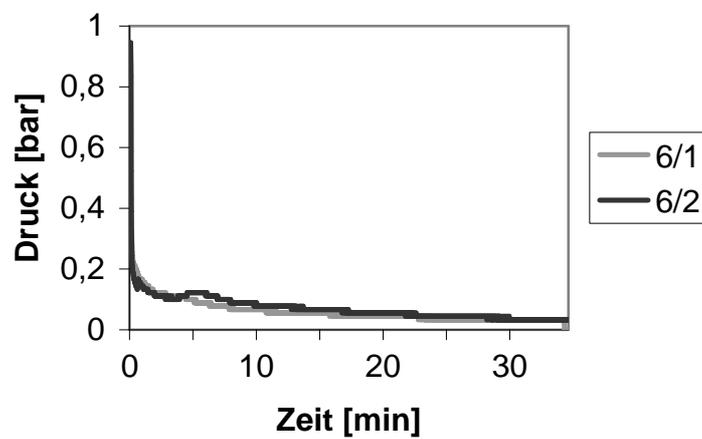
a) Verdampfungskurven für **1/1**, **1/2**, **1/3** und **1/4** (Fritte)



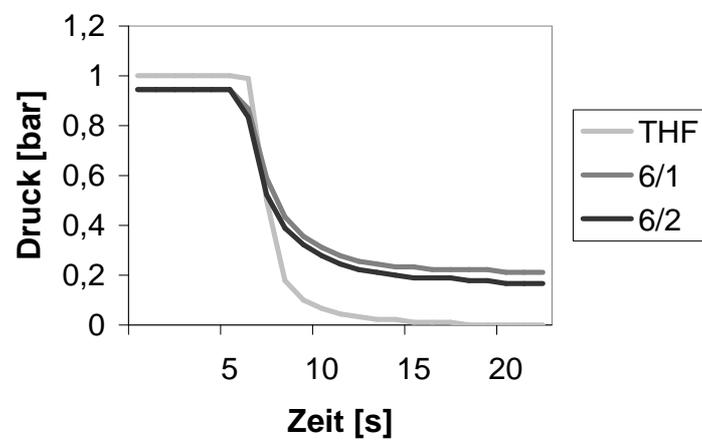
b) Verdampfungskurven für **5/1a**, **5/2a** und **5/3a** (Fritte)

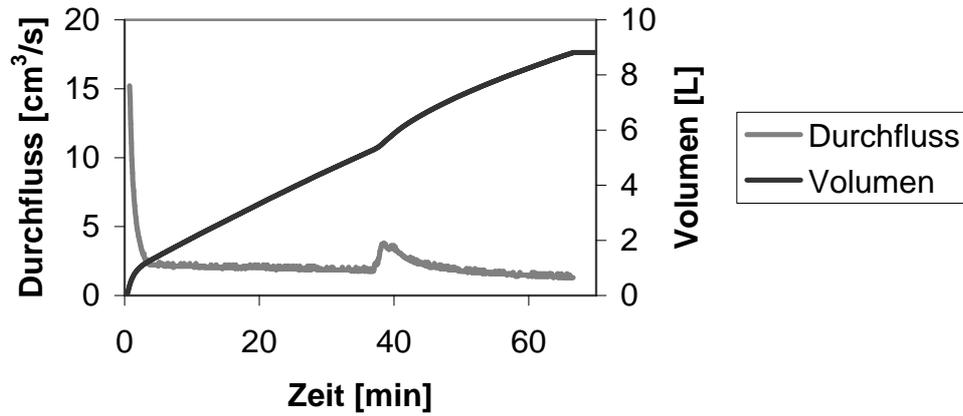
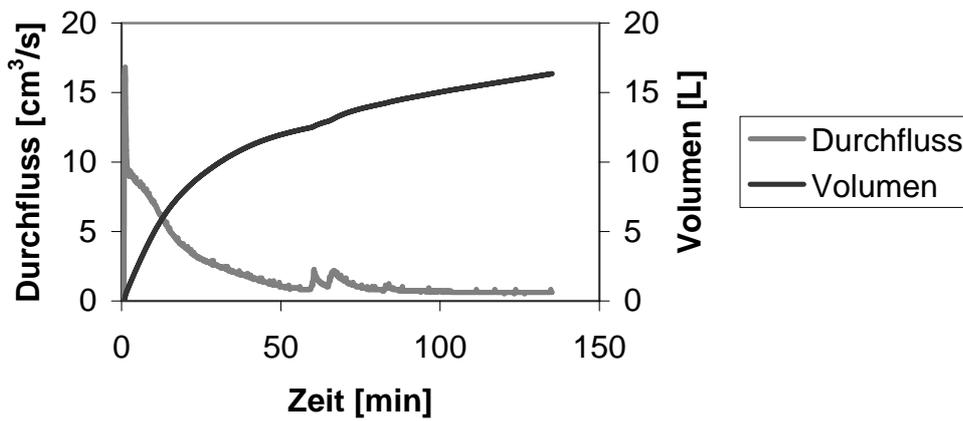
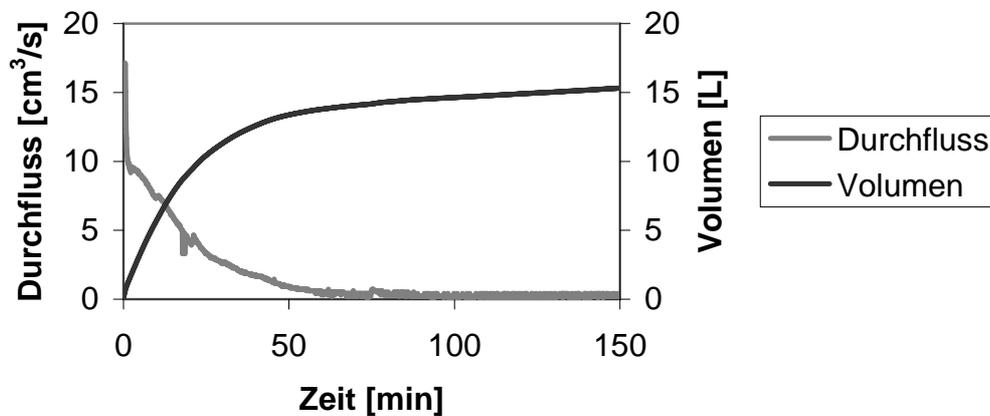


c) Verdampfungskurven für **6/1** und **6/2** (Fritte)

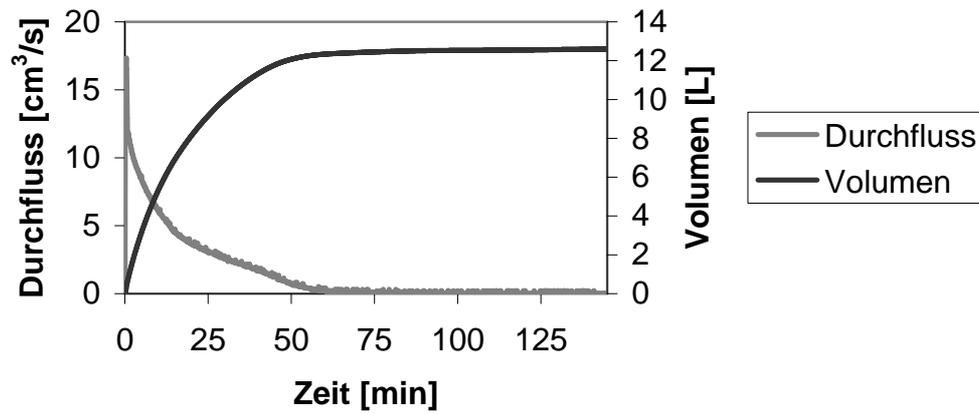


d) Verdampfungskurven für **6/1** und **6/2** (Fritte) (Ausschnitt vergrößert)

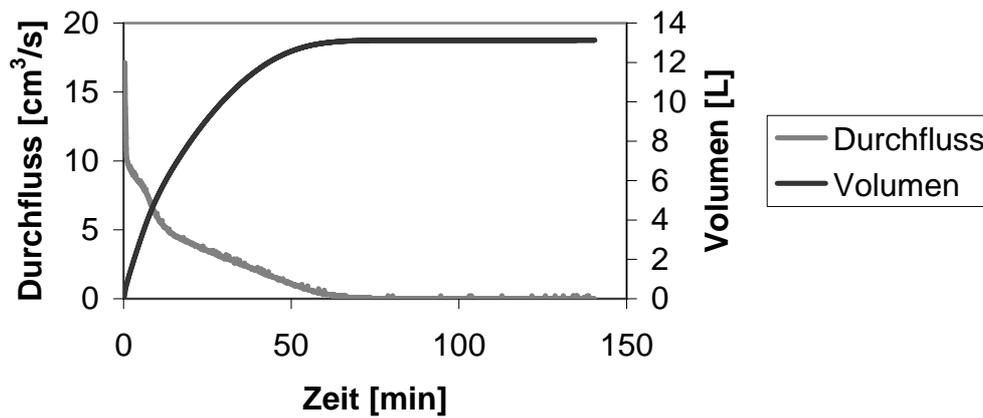


e) Durchfluss- und Volumendiagramm für **7c** (Kapillare)f) Durchfluss- und Volumendiagramm für **9/1b** (Kapillare)g) Durchfluss- und Volumendiagramm für **9/2b** (Kapillare)

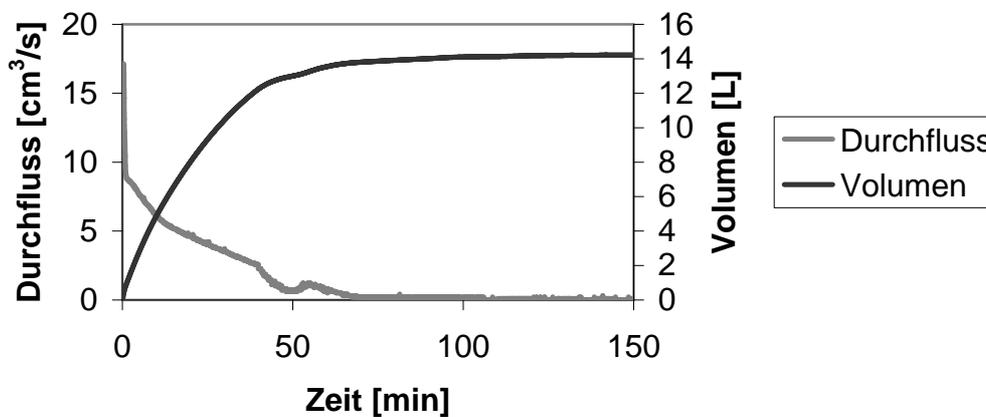
h) Durchfluss- und Volumendiagramm für **11/1b** (Kapillare) bei 40 °C



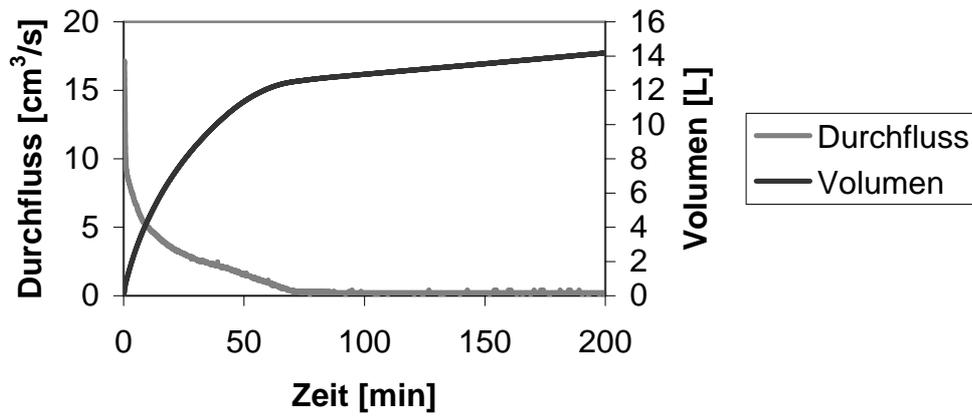
i) Durchfluss- und Volumendiagramm für **11/2b** (Kapillare) bei 40 °C



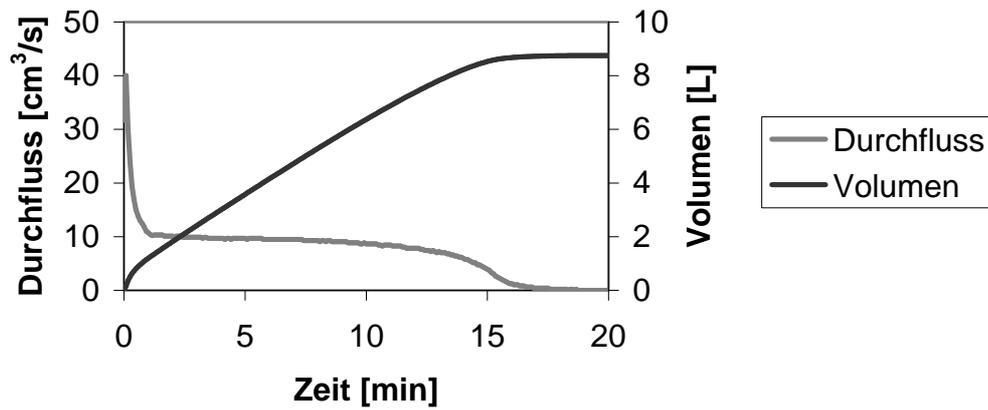
j) Durchfluss- und Volumendiagramm für **11/3b** (Kapillare) bei 40 °C



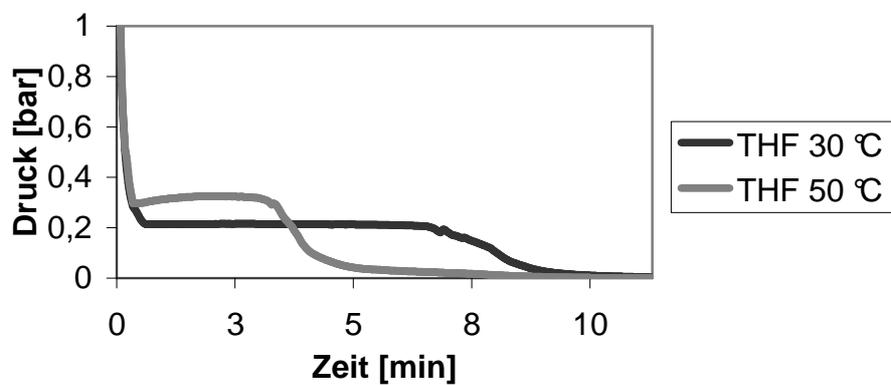
k) Durchfluss- und Volumendiagramm für **11/4b** (Kapillare) bei 40 °C



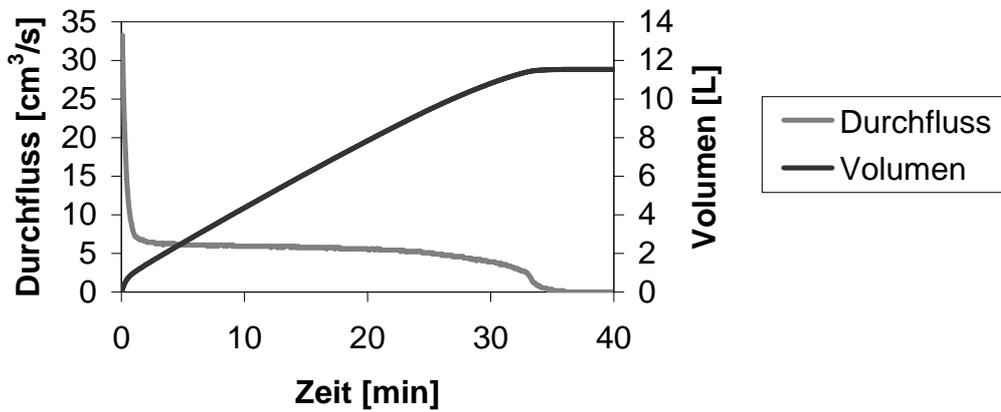
l) Durchfluss- und Volumendiagramm für 4 mL THF (Kapillare) bei 40 °C



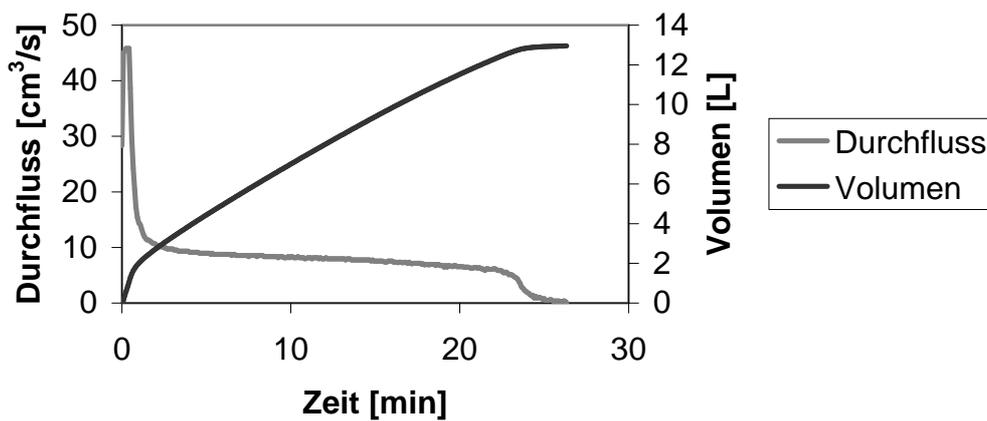
m) Verdampfungskurven für THF bei 30 °C und 50 °C (über Fritte P3, 4 cm Länge)



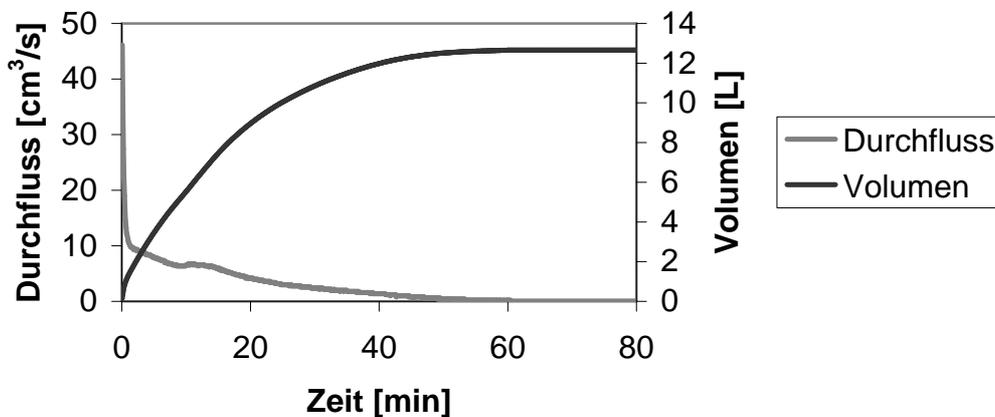
n) Durchfluss- und Volumendiagramm für 4 mL Methanol (Kapillare) bei 40 °C



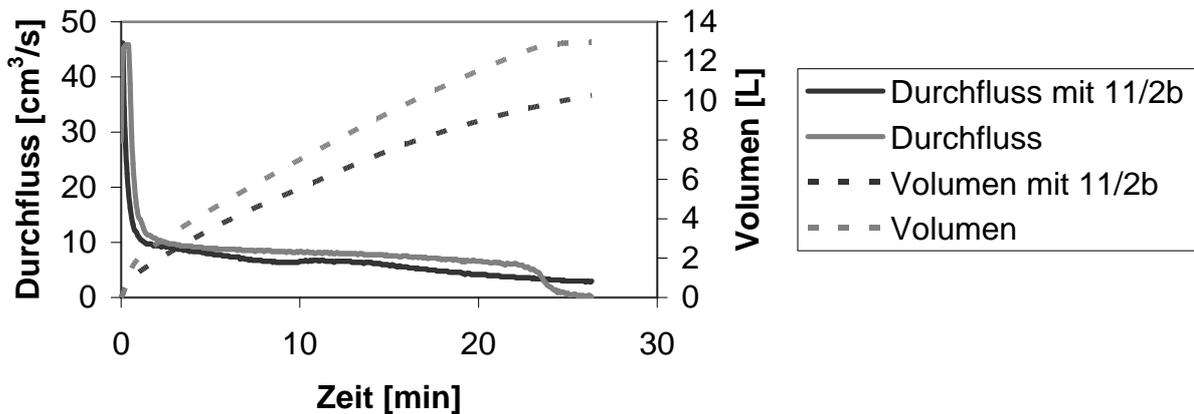
o) Durchfluss- und Volumendiagramm für 2 mL THF und 2 mL Methanol (Kapillare) bei 40 °C



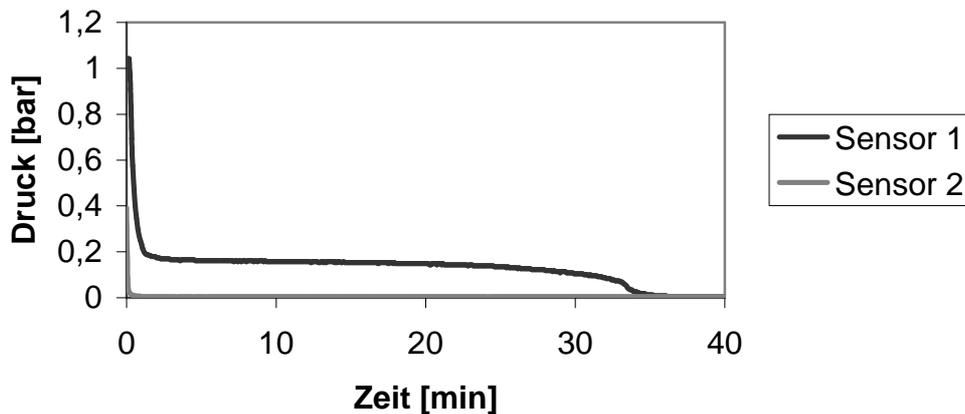
p) Durchfluss- und Volumendiagramm für 2 mL THF und 2 mL Methanol  
in 0,88 g **11/2b** (Kapillare) bei 40 °C



q) Vergleich von o) und p)



r) Verdampfungskurven für 4 mL Methanol (Kapillare) bei 40 °C



Zunächst lässt sich anhand der Verdampfungskurven für die Materialien **1/1** bis **1/4** zeigen, dass die Aufarbeitung nur für **1/1** und **1/2** identisch war (Abbildung 31a). Unter der Annahme, dass Geschwindigkeit und Temperatur des Verdampfungsprozesses eine Rolle für die Oberflächenmorphologie spielen, wurde versucht, die Materialien **5/1** bis **5/3** sowie **6/1** und **6/2** reproduzierbar aufzuarbeiten, was teilweise auch gelang (Abbildung 31b, 31c und 31d). Die Zacken in den Durchflusskurven für die Materialien **7c** und **9/1b** (Abbildung 31e bei ungefähr 40 Minuten, Abbildung 31f bei ungefähr 60 Minuten) rühren von Undichtigkeiten des Vakuumpfades. Man erkennt außerdem, dass im Fall von **7c** die Durchflusskurve nicht das Nullniveau erreicht, was neben Lufteinlass eine große Menge an Ethanol und Wasser zur Ursache hat. Die Verdampfungsgeschwindigkeiten von Wasser sind unter den milden Bedingungen sehr gering. Dies hat eine lange Trocknungszeit zur Folge, mit einer Verdampfungs-

kurve, die sehr spät die Abszisse berührt. Für Material **9/2b** in Abbildung 31g erhält man eine Durchflusskurve, die wie in Abbildung 31f einen leichten Knick bei ungefähr 25 Minuten aufweist, was vermutlich auf die veränderte Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches zurückzuführen ist. Dabei ändern sich die Viskositäten, Wärmekapazitäten, Dichten, Oberflächenspannungen und eventuell auch die Porenformen. In erster Näherung erhält man für jedes TMOS-Molekül bei der vollständigen Hydrolyse vier Moleküle Methanol. In Material **9/1b** wurden 27 mmol TMOS und 3,6 mL THF eingesetzt. Letzteres entspricht 44,4 mmol. Unter der Berücksichtigung, dass für die funktionalisierenden Verbindungen ebenfalls THF verwendet wurde und auch aus diesen bei der Hydrolyse Methanol freigesetzt wird, kann man das Verhältnis von THF zu Methanol mit ungefähr 1:2 angeben. Das erklärt die deutliche Veränderung im Verdampfungsverhalten des Materials. Ein Vergleich mit den Kurven der Materialien **11/1b** bis **11/4b** zeigt, dass diese ebenfalls einen leichten Knick aufweisen, der allerdings nicht bei derselben Zeitmarke zu finden ist. Bei reinen Flüssigkeiten tritt der Knick nicht auf (Abbildung 31l). Der Grund dafür liegt vermutlich darin, dass unterschiedlich große Probenmengen keine einheitlichen Flüssigkeitsvolumina beinhalten und der Wärmetransport unter anderem von der Menge an verdampfender Flüssigkeit abhängt. Es ist außerdem nicht sinnvoll, durch eine beliebige Temperaturerhöhung den Verdampfungsvorgang zu beschleunigen, wie aus Abbildung 31m hervorgeht. Man sieht an der Verdampfungskurve, dass eine höhere Temperatur zum Aufbau eines Überdruckes führt, der unter anderem ein Verstopfen (Kondensation, Reibung) der Fritte zur Folge hat (Kurve für THF bei 50 °C). Vergleicht man nahezu identische Mengen unterschiedlicher Lösungsmittel unter denselben Verdampfungsbedingungen, fällt zunächst die Lage des Plateaus auf (Abbildung 31l und 31m). Für THF stellt sich ein ungefähr doppelt so hoher Druck ein wie für Methanol. Dies folgt unmittelbar aus dem Schaubild, da nach der Hagen-Poiseuille-Gleichung die Druckdifferenz proportional zum Durchfluss ist und die Druckunterschiede auf der Seite der Vakuumpumpe nicht nennenswert zwischen den Messungen variierten (Sensor 2 in Abbildung 31r). Man kann damit aus den Durchflussdiagrammen durch Multiplikation mit einem Faktor direkt auf die Druckverhältnisse während der Verdampfung schließen, weshalb auf die graphische Darstellung der Druckverläufe an der Kapillare mit Ausnahme von Abbildung 31r verzichtet wurde. Vergleicht man das Verhalten einer Mischung von 2 mL THF mit 2 mL Methanol (Molverhältnis 1:1) ohne (Abbildung 31o) und mit Zugabe eines Sol-Gel-Materials (**11/2b**, Abbildung 31p) fällt auf, dass die Verdampfung verzögert wird und bei ungefähr 15 Minuten eine Veränderung der Durchflusskurve auftritt (Abbildung 31p und Abbildung 31q).

Am Beispiel von Methanol lässt sich vermitteln, dass die quantitativen Betrachtungen sehr fehlerbehaftet sein können. Aus Abbildung 31r folgt, dass der Druck während der Aufarbeitung ungefähr 160 mbar betragen hat. Nach [67] gilt für den Kompressibilitätsfaktor  $Z$  von Methanol folgende Gleichung:

$$Z = (P \cdot V_{\text{mol}}) / (R \cdot T)$$

bzw. nach Umformung

$$V_{\text{mol}} = (Z \cdot R \cdot T) / P.$$

Mit Hilfe der reduzierten Temperatur  $T_r = T/T_k$  und des reduzierten Druckes  $P_r = P/P_k$  (mit  $T_k$  und  $P_k$  als Temperatur bzw. Druck am kritischen Punkt) kann  $Z = 0,995$  aus der graphischen verallgemeinerten Darstellung der Kompressibilitäten in [67] (Figur 4.1) abgeschätzt werden. Mit  $P = 0,16$  bar,  $T = 313,5$  K und  $R = 83,145$  bar  $\text{cm}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  erhält man  $V_{\text{mol}} = 162$  L/mol als molares Volumen (in [67] werden in einer Beispielrechnung 5 % Fehler für diese Methode angegeben). 4 mL Methanol entsprechen bei einer Dichte von  $0,791$  g/ $\text{cm}^3$  und einer molaren Masse von  $32,042$  g/mol ungefähr  $0,0987$  mol. Damit erhält man für das Volumen von Methanol im Dampfraum ungefähr 16 L. Aus Abbildung 31n ergibt sich ein Endvolumen von 11,5 L, welches um fast 30 % kleiner als das über den Kompressibilitätsfaktor berechnete ist. Für THF ergibt sich nach obiger Rechnung eine Abweichung von ungefähr 26 %, wobei das nach [67] errechnete Volumen kleiner als das nach Hagen und Poiseuille bestimmte ist. In der Kühlfalle ließen sich von 4 mL Methanol ungefähr 3,5 mL nachweisen. Jedoch stammt die Differenz zwischen den berechneten Volumina nicht aus Verlusten während der Verdampfung, da das Methanol nachweislich vollständig abgezogen wurde. Die Viskosität für Methanoldampf wurde in Tabelle 18 für einen Bereich zwischen  $20$  °C und  $40$  °C berechnet und zeigt hier lediglich eine Änderung um 7 %. Aerosolbildung wird dabei ausgeschlossen. In der Gleichung nach Hagen und Poiseuille geht aber der Radius der Kapillare in der vierten Potenz ein. Der Durchmesser wurde mit Feindraht derart bestimmt, dass versucht wurde, zwei Drähte unterschiedlicher Dicke jeweils durch die Kapillare zu fädeln, wobei die Abstufung der Durchmesser ( $0,30$  mm bzw.  $0,35$  mm)  $0,05$  mm betrug. Daraus resultiert für den Volumenstrom und das Endvolumen wegen der vierten Potenz ein möglicher Fehler von bis zu 80 %. Die Form der Kurven, die man während der kontrollierten Verdampfung erhält, wird durch diese Ungenauigkeit dennoch nicht beeinträchtigt, so dass zumindest unter Verwendung derselben Kapillare und Umgebungsbedingungen (Pumpenleistung, Strömungsquerschnitte und Temperatur) Vergleiche zwischen den Materialien zulässig sind.

## 6.6 BET/BJH

### 6.6.1 Theorie

Die Poreneigenschaften der Sol-Gel-Materialien sind nicht ohne weiteres durch NMR-Messungen bestimmbar. Feste Strukturen, die allgemein den Transport in porösen Materialien beeinflussen, werden vorzugsweise über Adsorptions- und Desorptionsisothermen untersucht, bei denen das Adsorbat definierte Eigenschaften hat (Streuquerschnitt,  $\pi$ -Wechselwirkungen im Fall von Stickstoff, Dampfdruck, Siedepunkt) und an dem Adsorbent physisorbiert wird. Dies lässt sich geometrisch und energetisch modellieren. Neben Stickstoff bei 77 K kommen dabei auch Argon oder Kohlenwasserstoffe zum Einsatz. Die Isothermen lassen sich qualitativ nach der IUPAC-Nomenklatur in Typen einteilen, aus denen bereits ohne Rechnung abzulesen ist, ob es sich um mikro-, meso-, makro-, unporöse oder gemischt poröse Systeme handelt und ob die Poren untereinander in Verbindung stehen (Interkonnektivität)<sup>5,21,36,68,69</sup>. Letzteres führt im Falle von Mesoporen zu deutlich ausgeprägten Hysteresen zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen und wird auf Kapillarkondensation zurückgeführt. Auch die Hysteresetypen werden nach IUPAC<sup>36,69</sup> in Typen eingeteilt.

Die Grundlage der BET-Methode ist die Langmuir-Gleichung, welche wie die Boltzmann-Gleichung eine Verteilung beschreibt:

$$\theta = bp/(1 + bp)$$

mit  $b = K \exp(E/RT)$

und  $\theta \dots N_a/N_s$

$N_s \dots$  Anzahl der freien Plätze auf einer Adsorbentenoberfläche

$N_a \dots$  Anzahl der mit Adsorbat belegten Plätze auf einer Adsorbentenoberfläche

$p \dots$  Druck

$K \dots$  Verhältnis von Adsorptions- und Desorptionskoeffizienten

$E \dots$  Betrag der Adsorptionsenergie

$R \dots$  allgemeine Gaskonstante

$T \dots$  Temperatur

Durch vereinfachende Annahmen lässt sich die Langmuir-Gleichung für Typ II-Isothermen und Mehrschicht-Adsorbate in die BET-Gleichung umwandeln:

$$p/(n \cdot (1 - p/p^0)) = 1/(n_m \cdot C) + ((C - 1)/(n_m \cdot C)) \cdot p/p^0 \quad (1)$$

mit  $n$ ...adsorbierte Menge bei Gleichgewichtsdruck  $p$

$n_m$ ...Monoschichtkapazität

$p^0$ ...Sättigungsdampfdruck

$C$ ...eine Konstante, die mit der molaren Adsorptionsenergie (netto) verknüpft ist.

Nach Messung der Isothermen lässt sich unter weiteren Einschränkungen über die BJH-Methode eine Verteilung der Porendurchmesser berechnen. Diese Methode leitet sich von der Kelvingleichung ab und gilt streng genommen nur für feste, zylindrische Poren, für die ein halbkugelförmiger Meniskus mit Kontaktwinkel von  $0^\circ$ , Anwendbarkeit der Kelvingleichung und Gültigkeit bei Mehrschichtsystemen vorausgesetzt wird.

Herleitung der Dampfdruckabhängigkeit in einem Tropfen<sup>44b</sup>:

$$\Delta G = \Delta n RT \ln \frac{p}{p_0}$$

**freier Enthalpieunterschied**

$$dG = dn RT \ln \frac{p}{p_0}$$

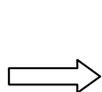
**differentielle Änderung für dn**

$$\frac{M}{\rho} dn = 4\pi r^2 dr \longrightarrow dr = \frac{M}{4\pi r^2 \rho} dn \quad \text{Vergrößerung um } dr$$

$$dG = \sigma 4\pi (r+dr)^2 - \sigma 4\pi r^2 \approx 8\pi \sigma r dr$$

**Änderung der Oberflächenenergie**

$$dG = 8\pi \sigma r \frac{M}{4\pi r^2 \rho} dn \longrightarrow dn RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{r \rho} dn$$



$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{r \rho RT} \quad (2)$$

**korreliert den Dampfdruck in einem Tropfen mit dem Radius**

- mit  $p$ ...Dampfdruck im Flüssigkeitstropfen  
 $p_0$ ...Sättigungsdampfdruck über ebener Flüssigkeitsoberfläche  
 $\Delta G$ ...Änderung der Gibbs's Freien Enthalpie  
 $\Delta n$ ...Teilchenzahldifferenz  
 $dn$ ...differentielle Teilchenzahländerung  
 $R$ ...allgemeine Gaskonstante  
 $T$ ...Temperatur in Kelvin  
 $\sigma$ ...Oberflächenspannung der Flüssigkeit  
 $M$ ...Molmasse  
 $\rho$ ...Dichte (daraus folgt:  $M/\rho = V$  mit  $V$ ...Molvolumen der Flüssigkeit)  
 $r$ ...Radius der Krümmung  
 $dr$ ...differentielle Änderung des Radius

Gleichung (2) wird als Kelvin-Gleichung bezeichnet<sup>12,44b,68</sup>. Bei Rouquerol, Rouquerol und Sing bzw. Gregg und Sing wird eine alternative Herleitung beschrieben<sup>36,69</sup>. Die resultierende Formel wird auch als Kelvin-Gleichung bezeichnet, unterscheidet sich aber von (2) im Vorzeichen. Der Unterschied besteht darin, dass (2) den Dampfdruck über einer konvexen Oberfläche mit dem Krümmungsradius korreliert, woraus  $\ln(p/p_0) > 0$  bzw.  $p > p_0$  folgt ( $p = p_0$  wird für unendlich großen Radius erreicht, was einer ebenen Fläche entspricht). Ein negatives Vorzeichen in (2) beschreibt das Verhalten einer Flüssigkeit in einer Pore, die einen konkaven Meniskus gegenüber dem Dampfraum aufweist und zu  $\ln(p/p_0) < 0$  bzw.  $p < p_0$  führt.

Die BET-Gleichung (1) entspricht einer Geraden mit Steigung  $s = (C - 1)/(n_m \cdot C)$  und Achsenabschnitt  $a = 1/(n_m \cdot C)$ . Durch Umformung erhält man  $C = (s/a) + 1$  und  $n_m = 1/(s + a)$ . Der Anteil an nichtbedeckter Oberfläche lässt sich angeben mit  $\theta_u = 1/(1 + \sqrt{C})$ . Die Oberfläche  $O_{\text{BET}}$  errechnet man nach dem BET-Modell mit  $O_{\text{BET}} = \sigma_N \cdot N_L \cdot n_m$ . Dabei steht  $\sigma_N$  für die Querschnittsfläche des Stickstoffmoleküls ( $0,162 \text{ nm}^2$ ). Unter Berücksichtigung von STP-Einheiten ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) muss noch ein Umrechnungsfaktor eingefügt werden, so dass man folgende Gleichung für die BET-Oberfläche erhält:

$$O_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}] = 4,35 \cdot \sigma_N \cdot N_L \cdot n_m [\text{cm}^3/\text{g}].$$

## 6.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 21 zeigt eine Übersicht der Materialien und ihre aus den Stickstoffisothermen (77 K) bestimmten Eigenschaften. Die graphischen Darstellungen der Isothermen wurden im Anhang beigelegt.

Tabelle 21: BET-Ergebnisse für die untersuchten Materialien

<b>Material</b>	<b>Iso- thermen- typ<sup>a)</sup></b>	<b>Hyste- resen- typ<sup>a)</sup></b>	<b>Ober- fläche [m<sup>2</sup>/g]<sup>b)</sup></b>	<b>Poren- radius [nm]<sup>b)</sup></b>	<b>Poren- radius [nm]<sup>c)</sup></b>	<b>C</b>
<b>3<sup>d)</sup></b>	IVb	H2	422,2	1,4	1,6	56
<b>3'<sup>d)</sup></b>	IVb	H2	418,6	1,5	1,6	51,9
<b>4</b>	IVb	H2	562,6	1,5	1,6	63,9
<b>5/1b</b>	IVa	H1	651,4	5,6	6,9	142,1
<b>5/2b</b>	IVa	H1	713,5	5,4	6,8	167,9
<b>5/3b</b>	IVa	H1	663,4	5,5	7,0	161,9
<b>5/3a<sup>e)</sup></b>	IVa	H1	654,9	5,5	7,4	183,4
<b>6/1</b>	IVa	H1	533,2	4,8	6,2	134,3
<b>6/2</b>	IIb	H3	593,9	4,5	6,1	176,3
<b>7a</b>	IVb	H2	161,8	4,8	5,3 / 3,7	107,6
<b>7b</b>	IIb	H3	164,7	9,7	11,2/7,1	99,5
<b>7c</b>	IVb	H1	232,5	5,7	5,6	85,4
<b>7d</b>	IIb	H3	125,5	9,2	11,9	114,0
<b>8</b>	IVb	H2	95,2	1,4	1,7	60,5

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 21 (Fortsetzung)

<b>9/1a</b>	IIa	-	14,1	7,8	10,1	27,1
<b>9/1b</b>	IIa	-	15,8	12,9	16,1	26,2
<b>9/1c</b>	IIa	-	68,5	5,9	8,4	53,0
<b>9/2a</b>	IIb	H3	52,7	5,1	8,1	64,0
<b>9/2c</b>	IIa	-	2,1	2,7	4,8	16,6
<b>10</b>	IIb	H3	191,1	7,1	6,2	26,9
<b>11/1a</b>	IVa	H1	403,2	4,7	6,6/5,8	119,9
<b>11/1b</b>	IVa	H1	226,6	8,2	8,6	42,9
<b>11/2a</b>	IVa	H1	405,9	5,0	7,4/6,9	111,2
<b>11/2b</b>	IIb	H3	362,1	5,7	7,4/6,5	65,8
<b>11/3a</b>	IVa	H1	450,0	3,9	5,5	140,7
<b>11/3b</b>	IVa	H1	270,9	6,4	6,5	44,7
<b>11/4a</b>	IVa	H1	433,8	4,2	6,3	121,3
<b>11/4b</b>	IVa	H1	321,5	5,8	6,8	48,5
<b>Y200</b>	Ia	-	650,3	1,1	2,8	-79,5

a) Typeinteilung nach IUPAC-Nomenklatur<sup>36,69,70</sup>

b) nach BET-Rechnung (2 V/A)

c) ohne/mit beidseitig offenen Poren (ohne beidseitig offene Poren werden einseitig offene Poren berechnet) nach BJH aus Adsorptionsisotherme

d) **3** gemessen am 06.11.2003, **3'** gemessen am 15.11.2004

e) **5/3** synthetisiert am 25.07.2003, **5/3a** gemessen am 29.10.2004

Die Auswertung nach dem BET-Modell unterliegt generell Unsicherheiten. Nach [36] kann man davon ausgehen, dass für die Stickstoffisothermen von meso- bzw. makroporösen silikatischen Materialien  $80 < C < 150$  zu erwarten ist. Man sieht sofort, dass dies vor allem für die Sol-Gel-Produkte gilt, die keine oder nur geringe Anteile an organischen funktionellen Gruppen enthalten. Wenn der C-Wert kleiner als 50 ist, erhält man eventuell keinen scharf definierten B-Punkt. Dabei handelt es sich um den Übergang von der Mono- zu Multischichtbelegung der Porenwände mit Stickstoffmolekülen, was an den Isothermen durch Veränderung der Steigung im unteren  $p/p^0$ -Bereich eventuell verfolgt werden kann. Die Isothermen von Y200 entsprechen dem Typ Ia und sind damit nicht geeignet, um mit Hilfe des BET-Modells analysiert zu werden. Deswegen überrascht auch nicht die Tatsache, dass man einen unbrauchbaren Wert für C (negativ) erhält. Die Materialien **11/1a** bis **11/4b** zeigen dahingehend Übereinstimmung, dass jeweils die luftgetrockneten Sol-Gel-Produkte hohe C-Werte aufweisen, während die nach Hagen und Poiseuille aufgearbeiteten Materialien deutlich kleinere Werte für C und ebenfalls kleinere BET-Oberflächen besitzen.

Die Porenradien lassen sich entweder aus den BET-Daten oder durch BJH-Rechnung bestimmen. Dabei können die erhaltenen Daten insoweit irreführend sein, als die Berechnungsmethoden auf gewissen Vereinfachungen und Annahmen aufbauen, welche für manche Materialien nicht zulässig sind. Aus diesem Grund ist die qualitative Interpretation der Isothermen grundsätzlich eine wertvolle Hilfe bei der Analyse der Oberflächeneigenschaften, weshalb die Isothermen der untersuchten Verbindungen im Anhang beigefügt wurden.

Für die einzelnen Isothermentypen lassen sich grob Porenmorphologien zuordnen. Dabei gilt folgendes<sup>36,69,71</sup>:

Typ I: Mikroporen, typisch für Molekularsieb-Zeolithe.

Typ II: meistens nicht-poröse, externe Oberfläche an Pulvern, eventuell makroporös oder eingeschränkt mikroporös. Typ IIb entspricht aggregierten scheibenförmigen Partikeln mit schlitzförmigen Poren.

Typ IV: Typische mesoporöse Materialien mit ausgeprägter Hysterese (ausgenommen Typ IVc). Die Hysteresetypen H1 (IVa) und H2 (IVb) entsprechen verzögerter Kondensation bzw. Netzwerkperkolation.

## 6.7 Trennverhalten gegenüber Lösungsmittelgemischen

## 6.7.1 Theorie

Die Wechselwirkungen zwischen Material und Substrat, Lösungsmittel oder Produkt hängen sowohl von der Netzwerk- bzw. Porenstruktur, als auch von den chemischen Potentialen ab, die im Verlauf der Transportprozesse auftreten. Die Diffusion kann dabei sterisch oder durch Physisorption beeinflusst werden (darauf wurde bereits im Abschnitt über BET-Messungen eingegangen). Auf der anderen Seite kann die lokale Polarität zu unterschiedlichem Verhalten der katalytisch aktiven Zentren führen, was in Zusammenhang mit den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen modellhaft gezeigt wurde. Die chemischen Potentiale, insbesondere im Inneren von Poren, sind im Allgemeinen unbekannt. Um dennoch abschätzen zu können, bis zu welchem Grad die Polarität für den Stoffdurchsatz eine Rolle spielt, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Sol-Gel-Materialien mit einem ternären Lösungsmittelgemisch versetzt und die Änderung der prozentualen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit mittels Gaschromatographie untersucht. Die verwendete Mischung bestand aus THF, Ethanol und Heptan. Eine Übersicht der physikochemischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel zeigt Tabelle 22.

Tabelle 22: Physikochemische Eigenschaften von THF, Ethanol und Heptan

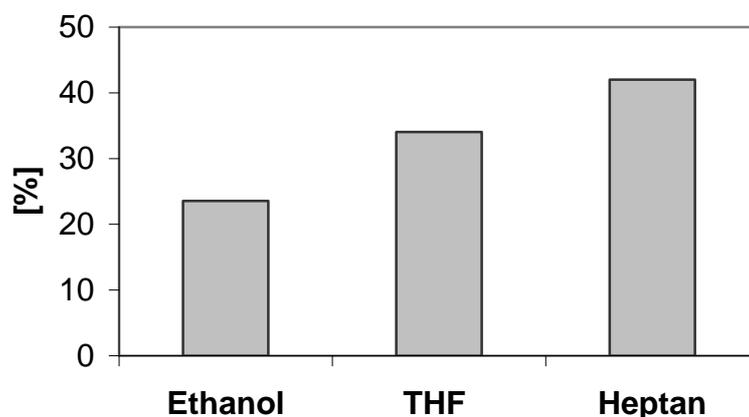
	<b>THF</b>	<b>Ethanol</b>	<b>Heptan</b>
<b>Rationelle Formel</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
<b>Molmasse [g/mol]</b>	72,11	46,07	100,21
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	0,889	0,785	0,684
<b>Dipolmoment [Deb]<sup>a)</sup></b>	1,7	1,7	0,0
<b>Siedepunkt [°C]</b>	65 - 67	78	98
<b>Oberflächenspannung<sup>b)</sup> [dyn/cm] bei 25 °C</b>	24,98	23,39	19,78

Angaben aus Aldrich Chemikalienkatalog, 2005, <sup>a)</sup> aus [67], <sup>b)</sup> berechnet nach Othmer<sup>72</sup>.

### 6.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Das Lösungsmittelgemisch wurde zunächst fünfmal hintereinander gaschromatographisch analysiert, um zwischen statistischen und materialabhängigen Abweichungen differenzieren zu können. Die Zusammensetzung von je 2 mL Ethanol, THF und Heptan wurde damit bestimmt zu 24 %, 34 % und 42 % bezogen auf die jeweiligen Integrale der Meßpeaks. Abbildung 32 zeigt die Mittelwerte.

Abbildung 32: Prozentuale Mittelwerte des Lösungsmittelgemisches



Aus den wiederholten Messungen der unbehandelten Mischung ergab sich eine maximale Abweichung von 2,8 % für Ethanol, 1,1 % für THF und 0,7 % für Heptan, die nicht auf Wechselwirkungen mit Materialien zurückzuführen ist. Damit sind alle Veränderungen relevant, die diese Fehlergrenzen übersteigen. Für Material **8** wurde dies exemplarisch verdeutlicht. In den Abbildungen im Anhang zeigen negative Werte die Anreicherung einer Komponente im Material, während positive Werte einen größeren Anteil im Lösungsmittelgemisch dokumentieren.

Die Aufnahme eines Lösungsmittels durch das Material lässt sich in zwei Schritte gliedern. Da für den ersten Kontakt die Benetzbarkeit eine Rolle spielt, ist die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ein limitierender Faktor für die Diffusionskinetik. Während der Adsorption kann es zu einer zeitabhängigen Auftrennung kommen, wenn die Lösungsmittelkomponenten unterschiedliche Oberflächenspannungen besitzen (Tabelle 22). Die Trennung in Adsorption und Absorption ist hier nicht sinnvoll, da davon ausgegangen wird, dass die Lösungsmittelmoleküle alle zugänglichen Stellen temporär besetzen und eine Abgrenzung des Materialinneren gegen

eine innere Oberfläche nur durch die Zugänglichkeit und die damit verbundene Größenskala des Sorbats legitimiert ist. Neben der Oberflächenspannung spielt die Zahl der möglichen Wechselwirkungen eine weitere Rolle, weshalb die sterischen Eigenschaften (Porendurchmesser) und chemischen Potentiale der Porenräume im zweiten Schritt die Diffusion kontrollieren. Damit zeigen die Sol-Gel-Materialien ein Verhalten, wie es auch in der Chromatographie für Trennungen verwendet wird.

Für die Interpretation der Messergebnisse im Anhang bedeutet dies, dass die Verwendungsmöglichkeit der Materialien aus ihrem Trennverhalten in Bezug auf das Ethanol/THF/Heptan-Gemisch abgeschätzt werden kann, da jede dieser Komponente mit dem Substrat oder Produkt einer katalysierten Reaktion gleichgesetzt werden kann. Eine Analyse der Materialien hinsichtlich ihrer chromatographischen Eigenschaften deutet damit schon Probleme an, die bei Größen- oder Polaritätswechseln innerhalb einer Reaktion auftreten können. Der mittlere Durchmesser eines THF-Moleküls ist näherungsweise mit der Länge eines Ethanol-Moleküls vergleichbar, ebenso sind die Unterschiede im Dipolmoment zu vernachlässigen. Im Gegensatz zu THF kann Ethanol aber Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Damit lässt sich für ein Material in Ethanol ein anderes An- bzw. Abreicherungsverhalten vorstellen als in THF.

Material **3** zeigt ein sehr deutliches Trennverhalten zugunsten von polaren Verbindungen, wobei THF gegenüber Ethanol stärker angereichert wird. Das lässt sich mit einer teilweise trimethylsilylmodifizierten Oberfläche erklären. Oberflächenspannungen scheinen keine wesentliche Rolle zu spielen. Die weitere Auftrennung von THF und Ethanol lässt einerseits vermuten, dass eventuell die verstärkte Anwesenheit von Pyreneinheiten zu einer Art Charge-Transfer-Komplex zwischen THF und Pyren führt. Andererseits ist es denkbar, dass das THF aus sterischen Gründen eine längere Verweildauer im Material besitzt und damit dort angereichert wird. Im Gegensatz dazu zeigt **4** neutrales Verhalten gegenüber THF. Die anfängliche Anreicherung von Heptan im Material lässt sich damit erklären, dass die polaren Anteile vor allem auf der Oberfläche immobilisiert werden, während die Heptan-Moleküle frei und ohne Wechselwirkung in das Innere des Materials diffundieren. Durch eine nachfolgende Verdrängung des Heptans kommt es zur Anreicherung des Ethanols im Material, die in einer ähnlichen Größenordnung wie in **3** liegt.

Generell kann man unterteilen in Materialien, die bevorzugt Heptan aufnehmen und solche, die THF oder Ethanol aus dem Gemisch entziehen. Die Materialien Y200, **9/1c** und **9/2c** unter-

scheiden sich gegenüber allen anderen Materialien darin, dass sie eine tendenzielle Affinität zu Heptan besitzen, während Ethanol im Gemisch angereichert und der THF-Gehalt nicht wesentlich beeinflusst wird. Die Gruppe der Materialien, die bevorzugt polare Lösungsmittelmoleküle aufnimmt, kann wiederum nach dem Verhältnis von Ethanol zu THF unterteilt werden. Unter diesem Kriterium zeigen **4**, **8**, **9/1a**, **11/1a**, **11/2a**, **11/3a**, und **11/4a** eine größere Affinität zu Ethanol. Innerhalb dieser Gruppe verhalten sich **4**, **8**, **9/1a** und **11/1a** nahezu inert gegenüber THF. Die Materialien **3**, **9/1b**, **9/2a**, **11/1b**, **11/2b**, **11/3b** und **11/4b** reichern THF stärker als Ethanol an. **9/2b** zeigt am Ende der Messung keine deutlichen Affinitäten. Für Material **11/2b** ändert sich durch die Probenvorbereitung für die BET-Messung nichts, dagegen zeigt **11/4b** eine höhere Aufnahmefähigkeit für Ethanol.

Längere Messzeiten führten nicht zwangsläufig zu stabilen Lösungsmittelverhältnissen, da die Mischungen trotz fast vollständig abgeschlossener Gefäße durch Erwärmung ihre prozentuale Zusammensetzungen änderten. Aus diesem Grund wurden nur Messungen bis 200 Minuten in den Graphiken dokumentiert. Für Y200 ergab sich zudem das Problem, dass es sich um ein sehr feines Pulver handelte, das an der Injektionsnadel haftete, während für die anderen Proben vorzugsweise kleine Monolithe bis ungefähr 3 mm Länge verwendet wurden, um Verunreinigungen der Injektionskammer des Gaschromatographen zu vermeiden. Für verschiedene Probenmengen wurden die Lösungsmittelmengen so angepasst, dass sich die Probenmasse immer in derselben Relation zum Lösungsmittelvolumen befand. Maximal wurden 0,5 mL zugegeben. Diese Menge besitzt eine deutlich geringere Toleranz gegenüber Erwärmung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als das Volumen der Urmischung, welches ungefähr 6 mL betrug.

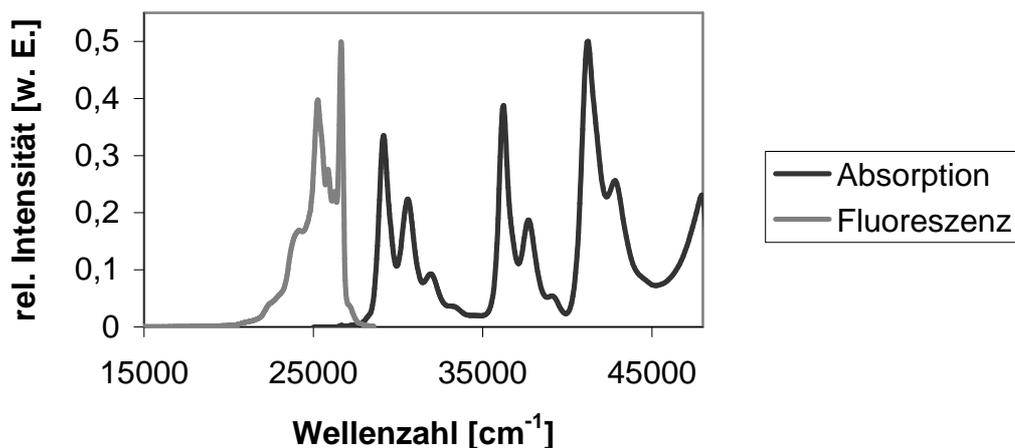
## 6.8 UV/Vis-Spektroskopie

## 6.8.1 Theorie

Zur Bestimmung von Diffusionskonstanten in Lösungsmitteln ist die Verwendung von fluoreszenzaktiven Sonde/Quencher-Paaren eine gängige Methode<sup>73,74,75</sup>. Neben guter Löslichkeit von Sonde und Quencher ist eine genügend große Empfindlichkeit der Sonde wichtig. Dabei eignet sich beispielsweise Pyrenmethanol als Sonde und Sauerstoff oder aromatische Amine wie N,N-Diethylanilin als Quencher. Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von ungefähr 340 nm wird Pyrenmethanol angeregt. Abbildung 33 zeigt das Absorptions- bzw. Fluoreszenzemissionsverhalten von gelöstem Pyrenmethanol in THF, Ethanol und Hexan.

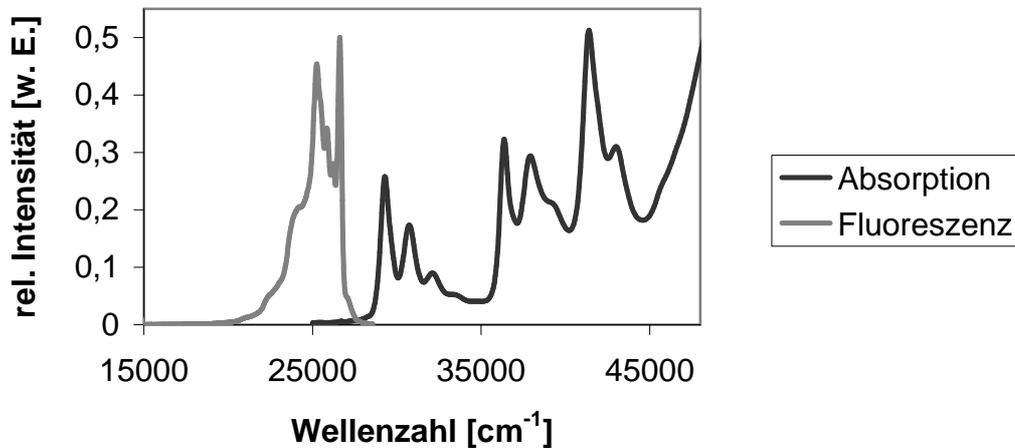
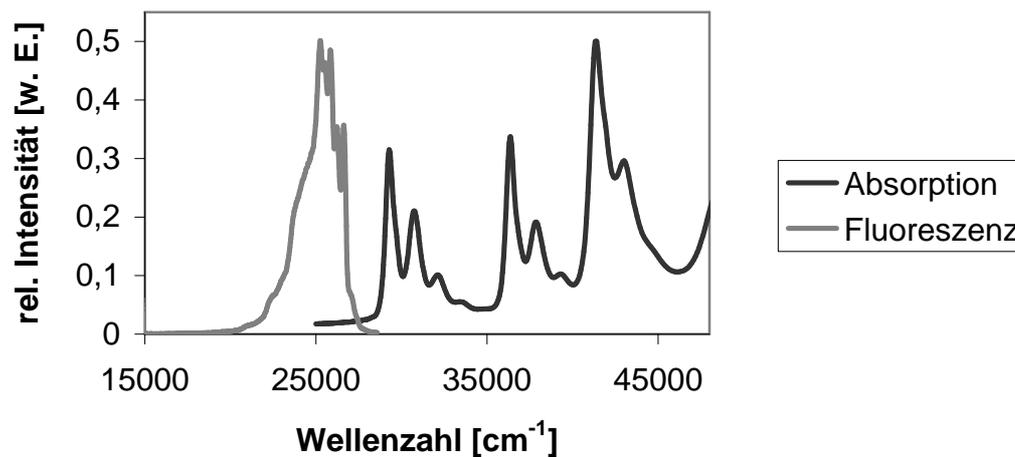
Abbildung 33: Absorptionsspektren und Fluoreszenzemissionsspektren von gelöstem Pyrenmethanol in a) THF, b) Ethanol und c) Hexan (ohne Bildung von Excimeren; die Intensitäten von Absorption und Fluoreszenz wurden numerisch angeglichen)

a) 95 µg Pyrenmethanol in 50 mL THF ( $c = 8,2 \mu\text{mol/L}$ )



Fortsetzung nächste Seite

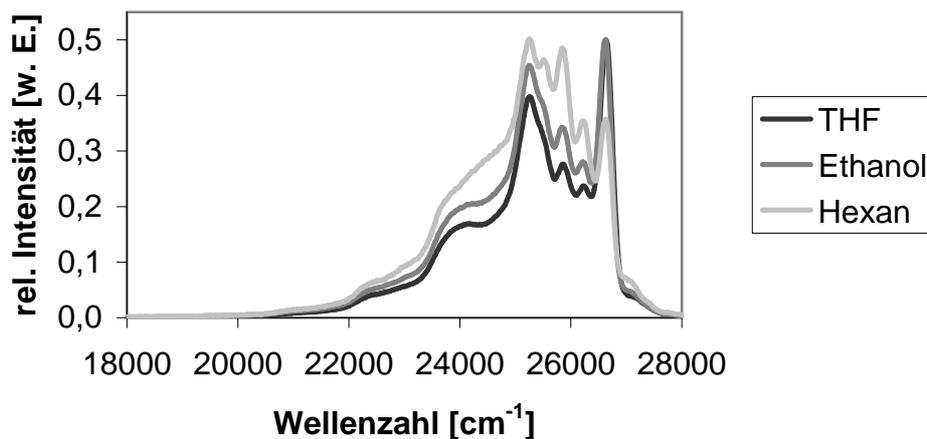
Abbildung 33 (Fortsetzung)

b) 20  $\mu\text{g}$  Pyrenmethanol in 50 mL Ethanol ( $c = 1,7 \mu\text{mol/L}$ )c) 45  $\mu\text{g}$  Pyrenmethanol in 50 mL Hexan ( $c = 3,9 \mu\text{mol/L}$ )

Durch Anregung geht das Pyrenmethanolmonomer innerhalb von ungefähr  $10^{-15}$  s vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in einen Schwingungszustand innerhalb des ersten angeregten elektronischen Zustandes  $S_1$  oder höherer Anregungszustände über<sup>54</sup>. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, wie unter Energieabgabe wiederum ein Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes erreicht werden kann. Dabei wird unterschieden, ob es sich um einen strahlungslosen Übergang (internal conversion) oder Fluoreszenz handelt. Im Fall der internal conversion wird die Energie durch Stoßprozesse an die Umgebung (Lösungsmittelmoleküle) abgegeben, während bei der Fluoreszenz eine gemessen an der Anregungswellenlänge energieärmere Emission von Strahlung zu beobachten ist. Die relativen Intensitäten der Banden

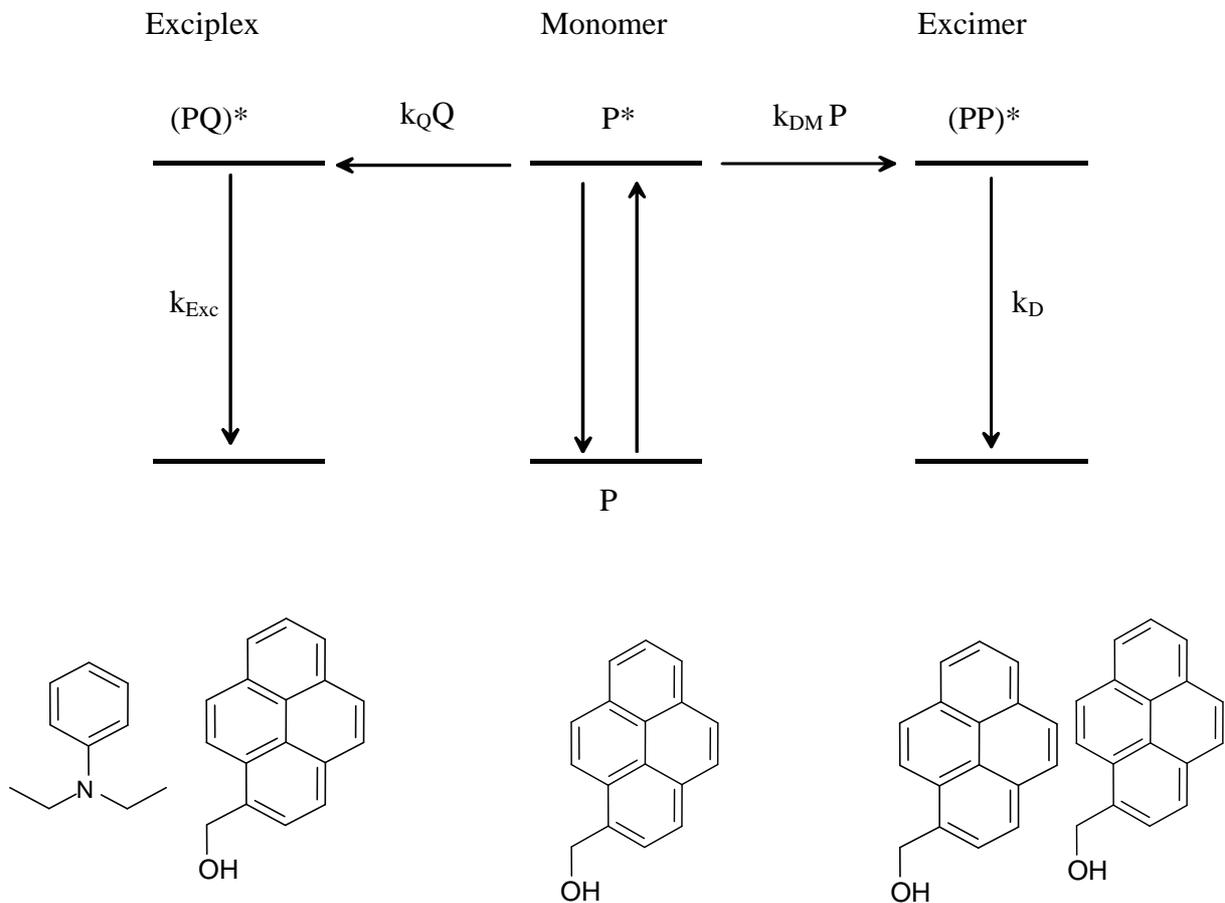
in den Fluoreszenzemissionsspektren werden zudem von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst (Abbildung 34).

Abbildung 34: Vergleich der Fluoreszenzemissionsspektren von gelöstem Pyrenmethanol in THF, Ethanol und Hexan (Konzentrationen wie in Abbildung 34, die Intensitäten wurden auf das jeweilige Maximum normiert)



Die Energiedifferenz resultiert aus der Tatsache, dass das Molekül in einen höheren Schwingungszustand in  $S_0$  relaxieren kann. Außer den erwähnten Mechanismen können Komplexbildungsprozesse des angeregten Monomers mit einem weiteren Sondenmolekül (Excimerbildung) oder mit einem Quenchemolekül (Exciplexbildung) eine Energieabgabe durch Stoßwechselwirkung verursachen. Dabei kann die Energie in Strahlung bei einer für den Komplex typischen Wellenlänge umgewandelt oder strahlungslos abgeführt werden. In Abbildung 35 sind diese Möglichkeiten schematisch dargestellt. Durch die Bildung eines Exciplexes mit Sauerstoff oder Schweratomen kann das angeregte Pyrenmethanol die Energie durch Spin-Bahn-Wechselwirkung über Intersystem Crossing (verbotener Singulett-Triplett-Übergang) strahlungslos abgeben (dynamische Fluoreszenzlöschung). Alternativ kann ein nicht angeregtes Pyrenmethanolmolekül ebenfalls einen Komplex mit einem Quenchemolekül bilden, der nach der Anregung strahlungslos relaxiert (statische Fluoreszenzlöschung). Quencher wie N,N-Diethylamin besitzen die Möglichkeit, Charge-Transfer-Komplexe mit der Sonde zu bilden. Dabei wirkt N,N-Diethylamin als Donator und Pyrenmethanol als Akzeptor<sup>74</sup>.

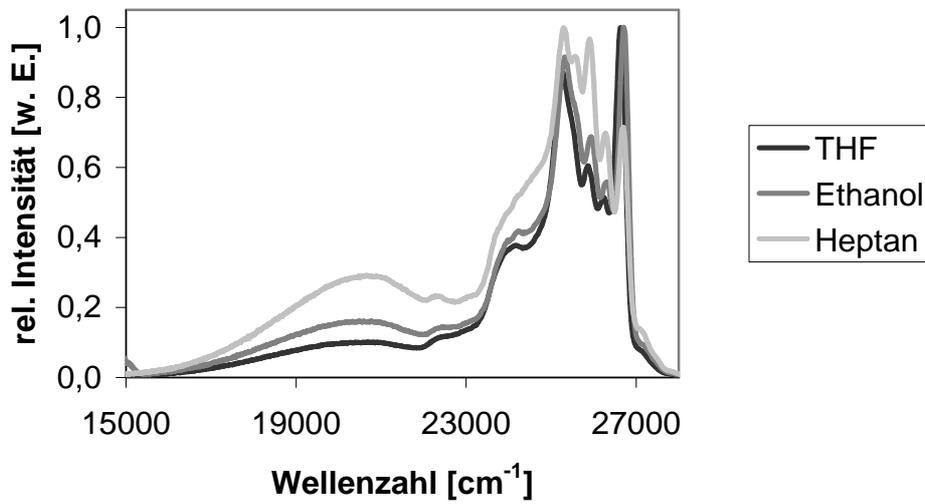
Abbildung 35: Schema der möglichen energetischen Wechselwirkung von Pyrenmethanol (P) mit N,N-Diethylanilin als Quencher (Q)



(\* ... angeregte Exciplex-, Monomer- und Excimerzustände,  $k_{Exc}$ ...Emissionsrate des Exciplexes,  $k_M$ ...Summe von Fluoreszenzkonstante  $k_F$  und der Konstanten  $k_{SE}$  der strahlungslosen Energieabgabe des Monomers,  $k_D$ ...Emissionsrate des Excimers,  $k_{QQ}$ ...Produkt aus Lösungskonstante und Quencherkonzentration,  $k_{DM}P$ ...Produkt aus Excimerbildungskonstante und Sondenkonzentration; die emittierten Energien sind realiter nicht gleich)

Neben der Existenz von Monomeren und Exciplexen können bei ausreichender Konzentration der Sondenmoleküle Excimere gebildet werden, deren breite Emissionsbande rotverschoben zu den Emissionsbanden des Monomeren bei ungefähr 480 nm ( $20820 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt (Abbildung 36).

Abbildung 36: Excimere von Pyrenmethanol in THF, Ethanol und Heptan bei höheren Konzentrationen



Für die Quantenausbeute  $\Phi_F^Q$  der Fluoreszenz in Gegenwart eines Quenchers gilt:

$$\Phi_F^Q = \frac{k_F}{k_F + k_{sE} + k_Q[Q]} \quad (1).$$

mit  $k_F$ ...Fluoreszenzkonstante,

$k_{sE}$ ...Konstante für die strahlungslose Energieabgabe,

$k_Q[Q]$ ...Produkt aus Löschungskonstante und Quencherkonzentration

In Abwesenheit des Quenchers gilt:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{sE}} \quad (2).$$

Für das Verhältnis der Quantenausbeuten ergibt sich:

$$\Phi_F / \Phi_F^Q = \frac{k_F + k_{sE} + k_Q[Q]}{k_F + k_{sE}} = 1 + \frac{k_Q[Q]}{k_F + k_{sE}} = 1 + \tau_F k_Q[Q] \quad (3)$$

$\tau_F$ ...Relaxationszeit von P\* in Abwesenheit des Quenchers.

Gleichung 3 ist die Stern-Volmer-Gleichung. Umstellen ergibt

$$(\Phi_F / \Phi_F^Q) - 1 = \tau_F k_Q[Q] \quad (4).$$

Trägt man  $(\Phi_F / \Phi_F^Q) - 1$  gegen die Quencherkonzentration  $[Q]$  auf, so ist der entsprechende Graph eine Gerade der Steigung  $\tau_F \cdot k_Q$ . Die Geradensteigung entspricht der Stern-Volmer-Konstanten  $K_{SV}$ .

In der Konstanten  $K_{SV}$  sind einerseits die Relaxationszeit  $\tau_F$  sowie die bimolekulare Löschungskonstante  $k_Q$  enthalten. Diese wiederum setzt sich zusammen nach folgender Gleichung:

$$k_Q = 4\pi f_Q N_A D R = 4\pi f_Q N_A (R_P + R_Q) (D_P + D_Q) \quad (5)$$

mit  $f_Q$ ...Effizienzkonstante (Bruchteil erfolgreicher Stöße),

$N_L$ ...Avogadrosche Konstante,

$R$ ...für die Kollision effektiver Teilchenradius (p...Pyrenmethanol, q...Quencher),

$D$ ...Diffusionskoeffizienten (p...Pyrenmethanol, q...Quencher).

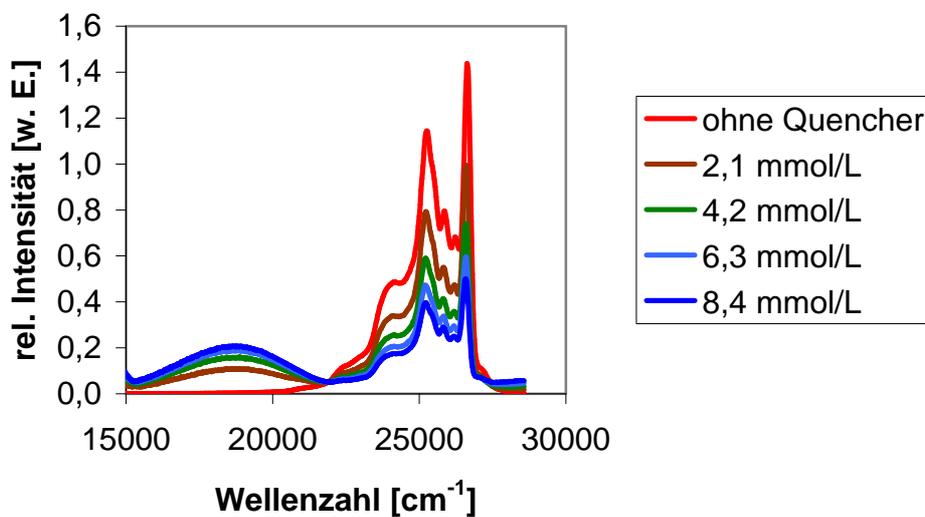
Die Linearität wird aufgehoben, wenn zusätzlich zu der dynamischen Löschung durch Kollision eine statische Löschung durch Bildung eines Komplexes im energetischen Grundzustand tritt und Gleichung 3 damit nicht mehr von  $[Q]$  sondern von  $[Q]^2$  abhängt. Dann erhält man statt einer Geraden eine nach oben gekrümmte Kurve. Eine nach unten gekrümmte Kurve ist das Ergebnis, wenn beispielsweise zwei Fluorophorspezies vorhanden sind, die sich durch unterschiedlich gute Zugänglichkeit auszeichnen<sup>75</sup>.

### 6.8.2 Ergebnisse und Diskussion

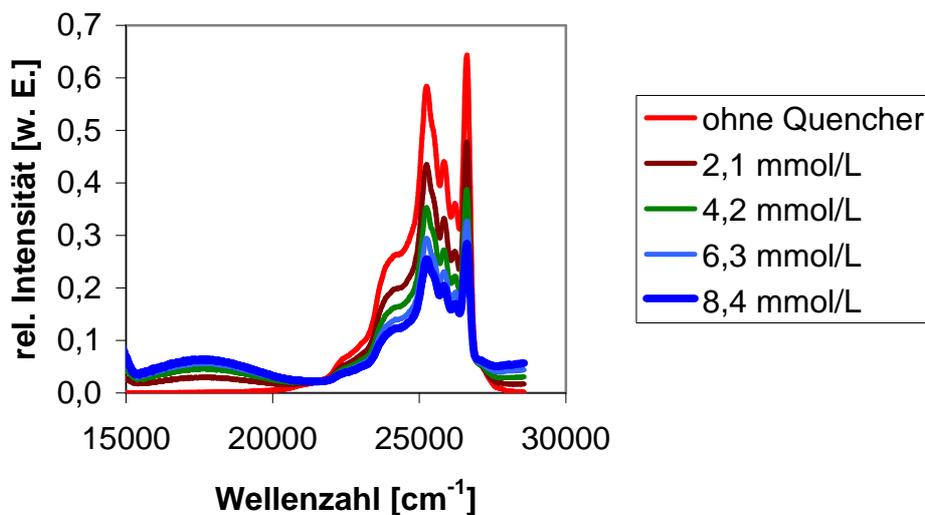
Die Fluoreszenzemissionsspektren von Pyrenmethanol-Lösungen in THF, Ethanol und Heptan bzw. Hexan wurden nach Zugabe von unterschiedlichen Mengen an N,N-Diethylanilin untersucht (Abbildung 37) und die Stern-Volmer-Konstanten bestimmt (Abbildung 38).

Abbildung 37: Fluoreszenzemissionsspektren von gelöstem Pyrenmethanol in Abhängigkeit von der Konzentration an N,N-Diethylanilin

a) Pyrenmethanol in THF ( $c_{\text{Pyrenmethanol}} = 8,2 \mu\text{mol/L}$ )

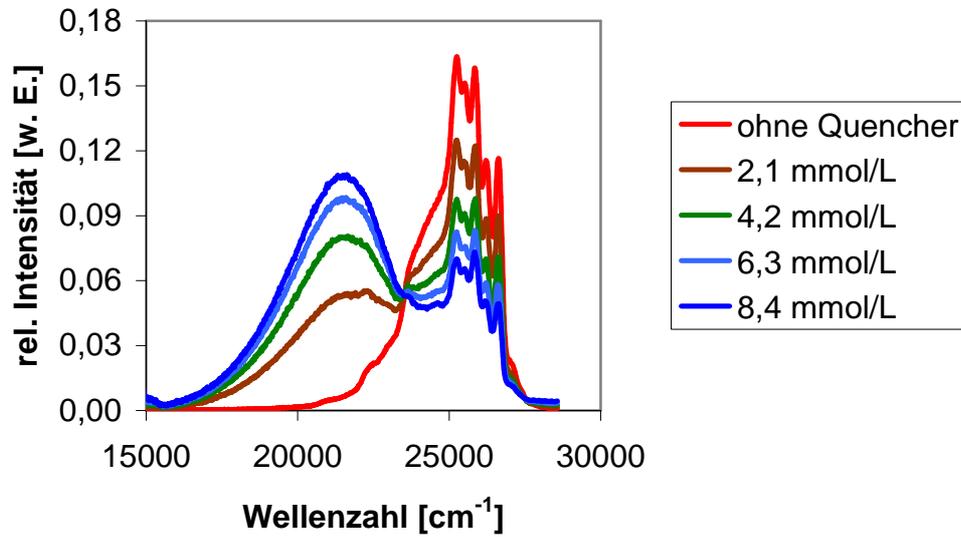


b) Pyrenmethanol in Ethanol ( $c_{\text{Pyrenmethanol}} = 1,7 \mu\text{mol/L}$ )



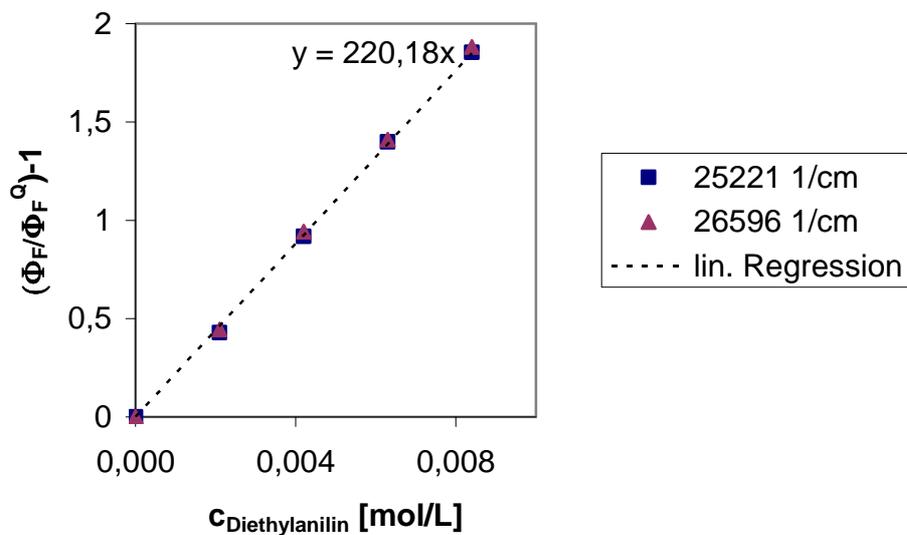
Fortsetzung nächste Seite

Abbildung 37 (Fortsetzung)

c) Pyrenmethanol in Hexan ( $c_{\text{Pyrenmethanol}} = 3,9 \mu\text{mol/L}$ )

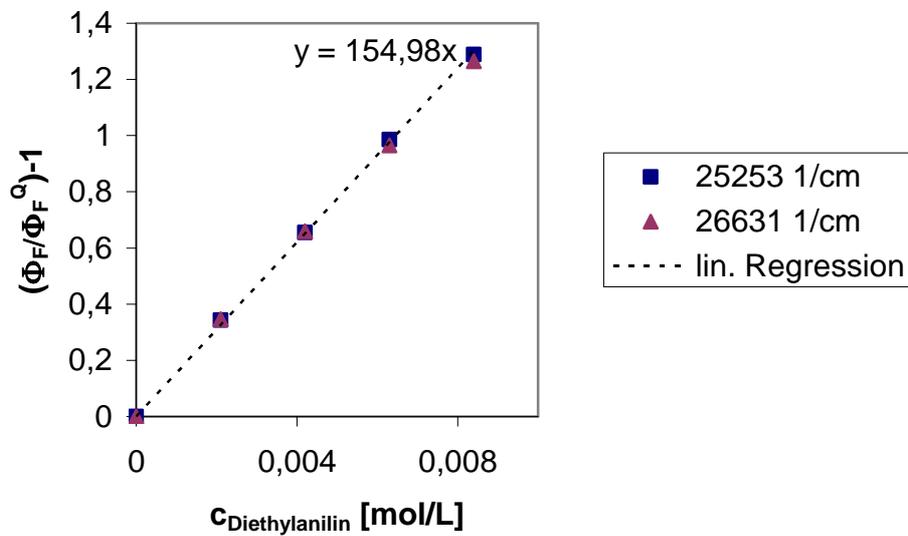
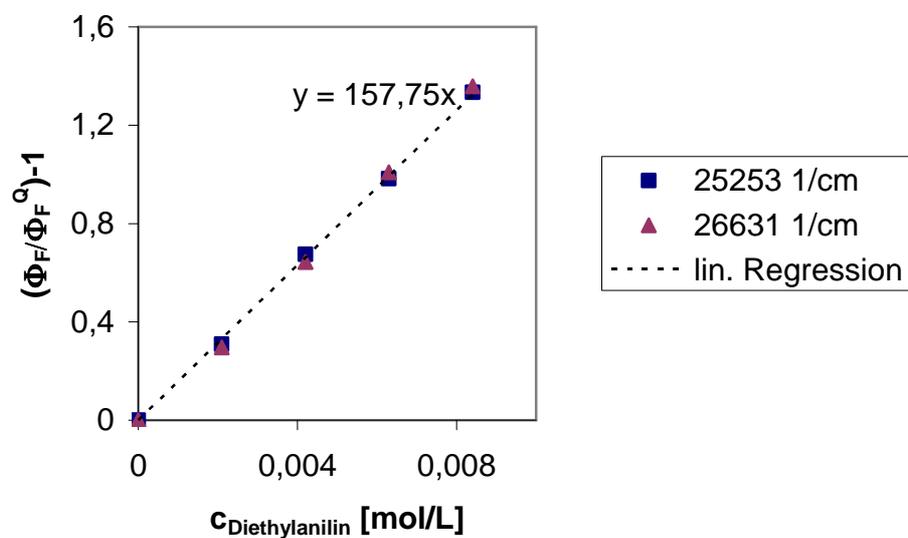
Man erkennt die Bildung von Exciplexen bei  $18640 \text{ cm}^{-1}$  (THF),  $17700 \text{ cm}^{-1}$  (Ethanol) und  $21740 \text{ cm}^{-1}$  (Hexan).

Abbildung 38: Stern-Volmer-Plots für Pyrenmethanol und N,N-Diethylanilin (Quencher-Konzentrationen wie in Abbildung 37) bei verschiedenen Wellenzahlen (lokale Intensitätsmaxima)

a) Pyrenmethanol in THF ( $c_{\text{Pyrenmethanol}} = 8,2 \mu\text{mol/L}$ )

Fortsetzung nächste Seite

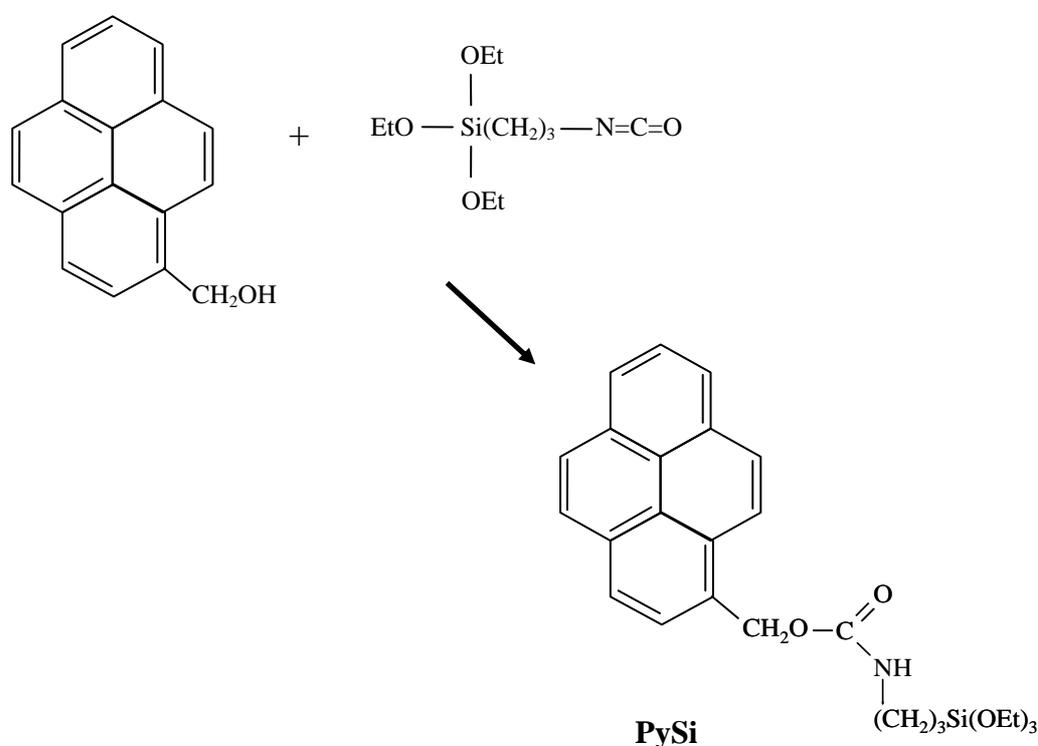
Abbildung 38 (Fortsetzung)

b) Pyrenmethanol in Ethanol ( $c_{\text{Pyrenmethanol}} = 1,7 \mu\text{mol/L}$ )c) Pyrenmethanol in Hexan ( $c_{\text{Pyrenmethanol}} = 3,9 \mu\text{mol/L}$ )

Die Stern-Volmer-Konstanten des Sonde/Quencher-Paares Pyrenmethanol und N,N-Diethylanilin für Ethanol und Hexan sind sehr ähnlich und betragen ungefähr das 0,7-fache der Konstante für THF. Die Übereinstimmung sowohl der Wellenzahlen als auch der Werte für jeweils unterschiedliche Wellenzahlen (bezogen auf das jeweilige Lösungsmittel) lassen vermuten, dass die Messungen und die daraus erhaltenen Ergebnisse aussagekräftig sind.

Während Birenbaum *et al.* Pyren und N,N-Diethylanilin in Cyclohexan gelöst und nach Physisorption in silikatischem Material UV/Vis-spektroskopisch untersucht haben<sup>74</sup>, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von Pyrenmethanol in Lösung und nach Immobilisierung über kovalent gebundene Triethoxysilyl-Anker gemessen. Die Verknüpfung des Pyrenmethanols mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat erfolgte nach Schema 5 (**PySi**).

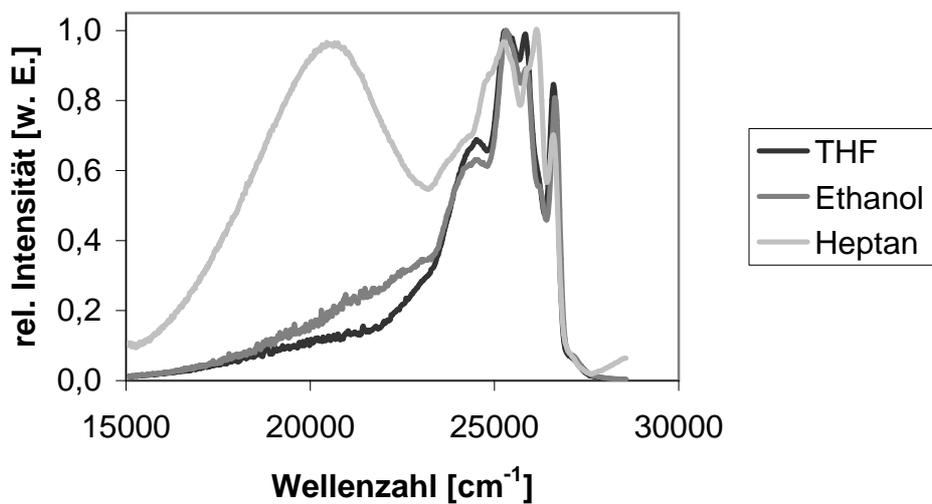
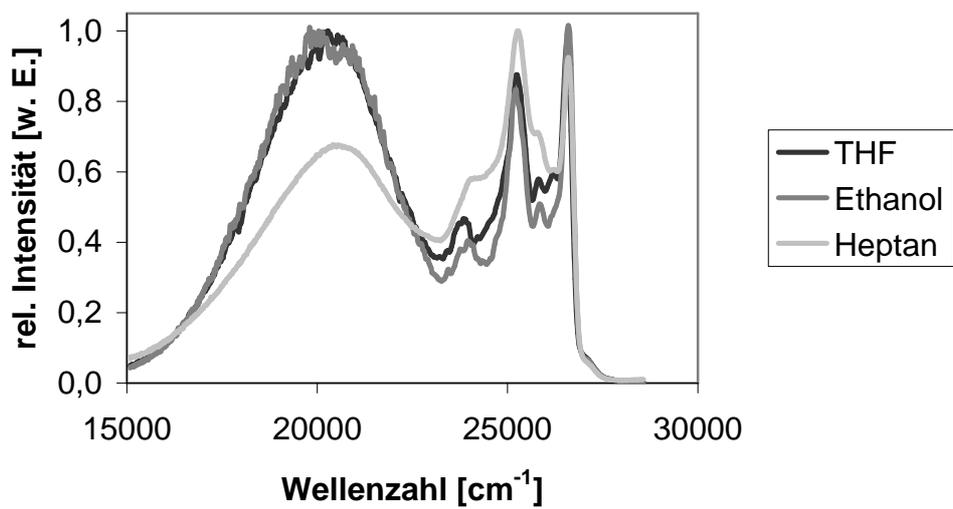
Schema 5: Triethoxysilyl-Funktionalisierung von Pyrenmethanol



Verschiedene Sol-Gel-Materialien wurden auf ihr Verhalten in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. Dabei wurden auch die Einflüsse der Lösungsmittel auf Excimer-Bildung und Bandenmuster dokumentiert (Abbildung 39, jeweils normiert auf maximale Intensität)<sup>76</sup>.

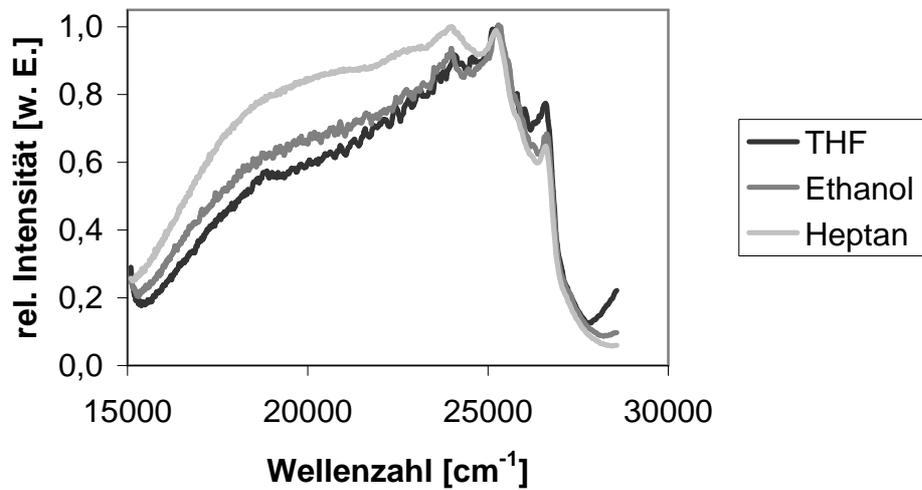
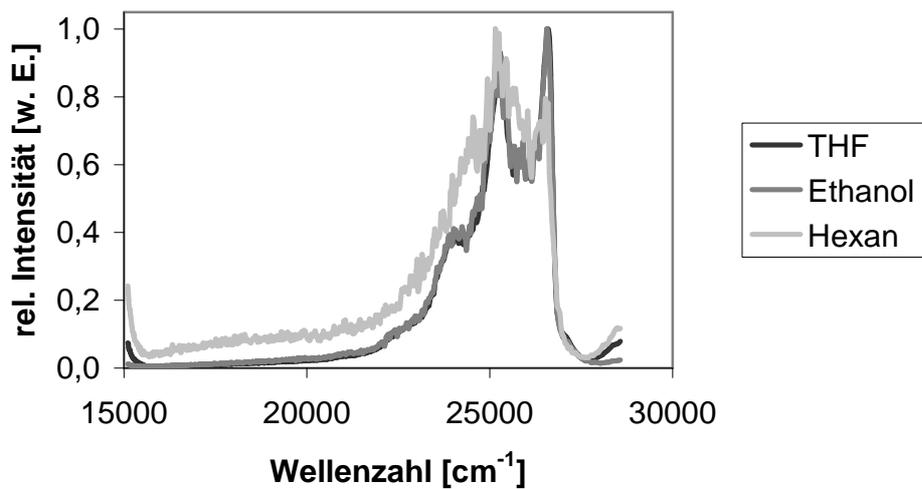
Abbildung 39: Abhängigkeit der Excimerintensitäten von der Art des Lösungsmittels

- a) **3** in THF, Ethanol und Heptan
- b) **4** in THF, Ethanol und Heptan
- c) **8** in THF, Ethanol und Heptan (mit Aluminiumfolie)
- d) **11/1a** in THF, Ethanol und Hexan

a) **3**b) **4**

Fortsetzung nächste Seite

Abbildung 39 (Fortsetzung)

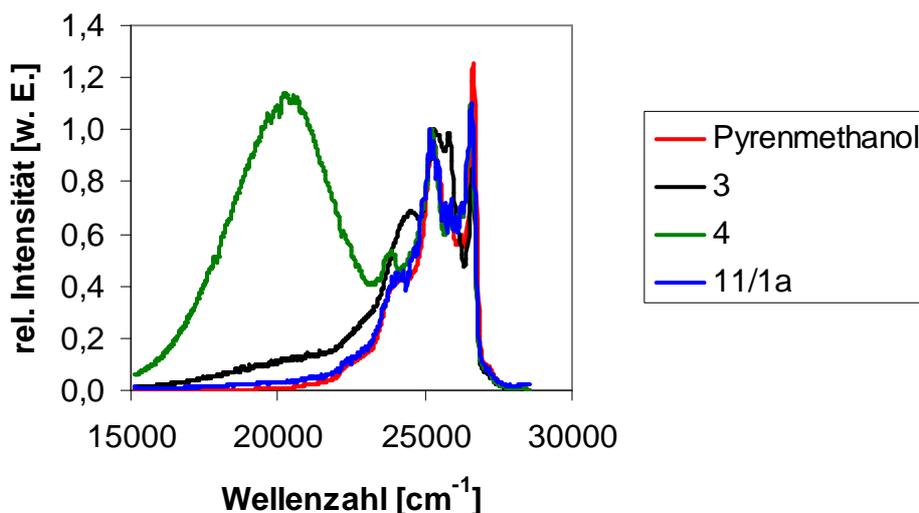
c) **8**d) **11/1a**

Der **PySi**-Anteil in **8** und **11/1a** wurde kleiner gewählt, um von vornherein Excimerenbildung zu erschweren. Die Messungen in Abbildung 39c sowie in 39a, 39b und 39d für Heptan bzw. Hexan wurden unter Zuhilfenahme von Aluminiumfolie durchgeführt. Die pulverisierten und in Heptan oder Hexan suspendierten Materialien zeigten wegen der elektrostatischen Kräfte zwischen den Si-OH- und Si-O-Si-Gruppen eine große Affinität zu den Wänden der Quarzglas-küvetten und schieden sich dort trotz Rührens zeitweilig ab. Daher musste Alufolie zur Erhöhung der Lichtausbeute verwendet werden. Während für **3** und **4** die Excimerenintensität offensichtlich von der Art des Lösungsmittels abhängt und auch das Bandenprofil der Monomerenfluoreszenz stark vom Lösungsmittel geprägt wird, ergibt sich für **8** nur ein

geringer Einfluss. Allen Materialien ist gemeinsam, dass aufgrund der strukturellen Eigenschaften zusätzlich Excimere abhängig vom Lösungsmittel gebildet werden. Die Entstehung von Excimeren wird davon beeinflusst, wie groß der räumliche Abstand zwischen den fluoreszenzaktiven Gruppen und wie hoch deren Beweglichkeit ist. Die Mobilität wiederum wird unter anderem von den Wechselwirkungen zwischen Sonde und Porenwand, Sonde und Lösungsmittel und Lösungsmittel und Porenwand bestimmt. Damit folgt für die Pyrenyl-Gruppen der immobilisierten Fluorophore in **3**, **8** und **11/1a**, dass in Heptan oder Hexan deren Wechselwirkung verstärkt zur Excimerenbildung führt, während die Beweglichkeit in polaren Medien deutlich kleiner und die Excimerenintensität geringer ist. Für Material **4** ergibt sich dagegen eine erhöhte Excimerenbildung in polaren Medien. Die Ergebnisse für Material **8** lassen sich dahingehend deuten, dass sowohl die Beweglichkeit aufgrund des höheren Anteils an organischen Aminopropylresten groß ist und die ausgeprägte Polarität die Bildung einer pyrenylreicheren Umgebung unterstützt. Ein Vergleich der Darstellungen aus Abbildung 39a bis 39d mit Abbildung 34 legt nahe, dass die lokale Polarität in der direkten Umgebung der immobilisierten Fluorophore auch vom jeweiligen Material bestimmt wird, während die Eigenschaften des Lösungsmittels teilweise einen geringeren Einfluss auf die Bandenprofile besitzen (Abbildung 40; die Spektren wurden auf das lokale Maximum bei ungefähr  $25200\text{ cm}^{-1}$  normiert).

Abbildung 40: Vergleich der Spektrenprofile von immobilisiertem und gelöstem Pyrenmethanol

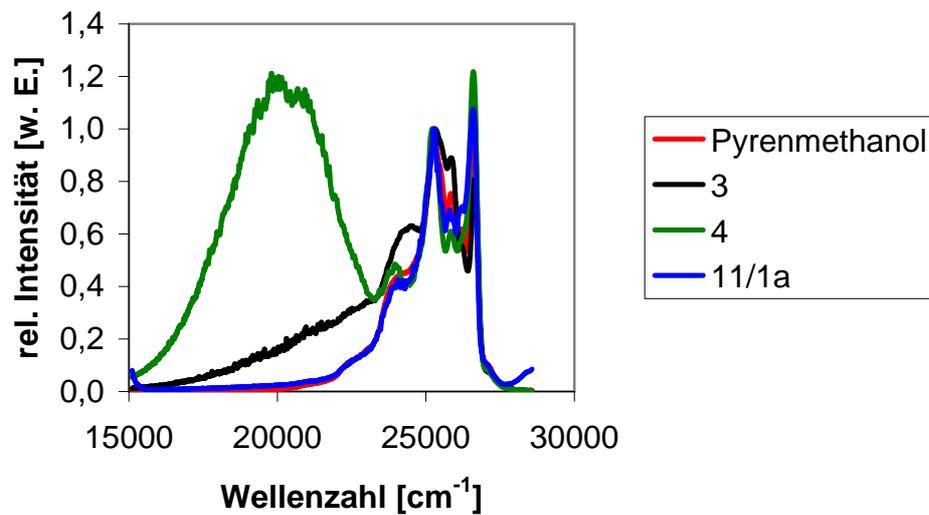
a) Sol-Gel-Materialien und Pyrenmethanol in THF



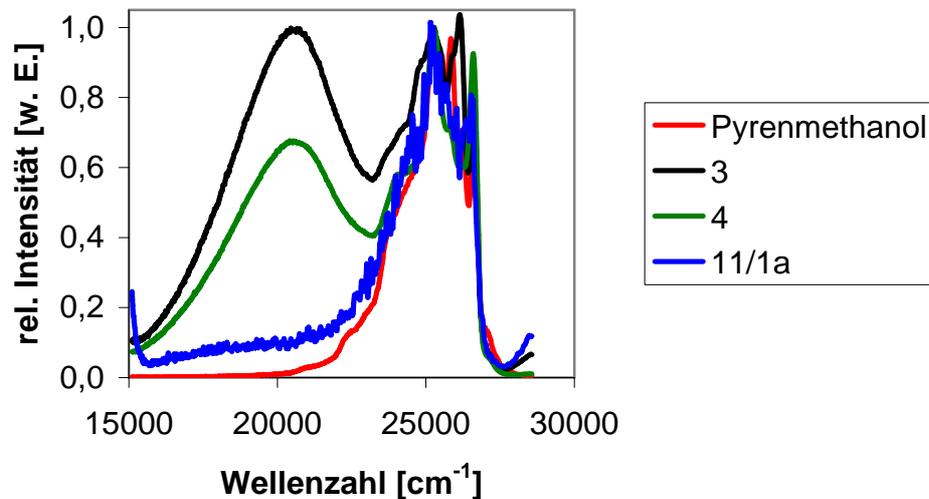
Fortsetzung nächste Seite

Abbildung 40 (Fortsetzung)

## b) Sol-Gel-Materialien und Pyrenmethanol in Ethanol



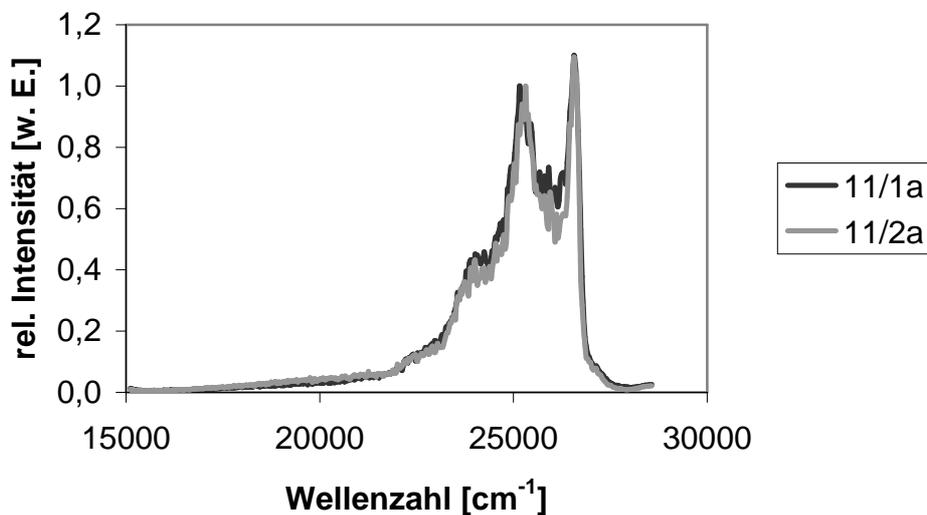
## c) Sol-Gel-Materialien und Pyrenmethanol in Heptan bzw. Hexan



Abgesehen von der starken Ausprägung der Excimerbande, welche durch die größere Konzentration an Fluorophoren in den Materialien **3** und **4** bedingt ist, findet man in Abbildung 40 sehr ähnliche Bandenprofile für die Materialien **4** und **11/1a**, welche ohne Zusatz von Ethoxytrimethylsilan synthetisiert wurden. Die Spektren von **4** sind außerdem fast identisch mit denen von gelöstem Pyrenmethanol. Dagegen weisen die Spektren von **3** eine Bande bei ungefähr 25873 cm<sup>-1</sup> auf, die für gelöstes Pyrenmethanol erst in unpolarer Umgebung verstärkt zu beobachten ist. Daraus ergibt sich die Überlegung, dass entweder die Zugänglichkeit von

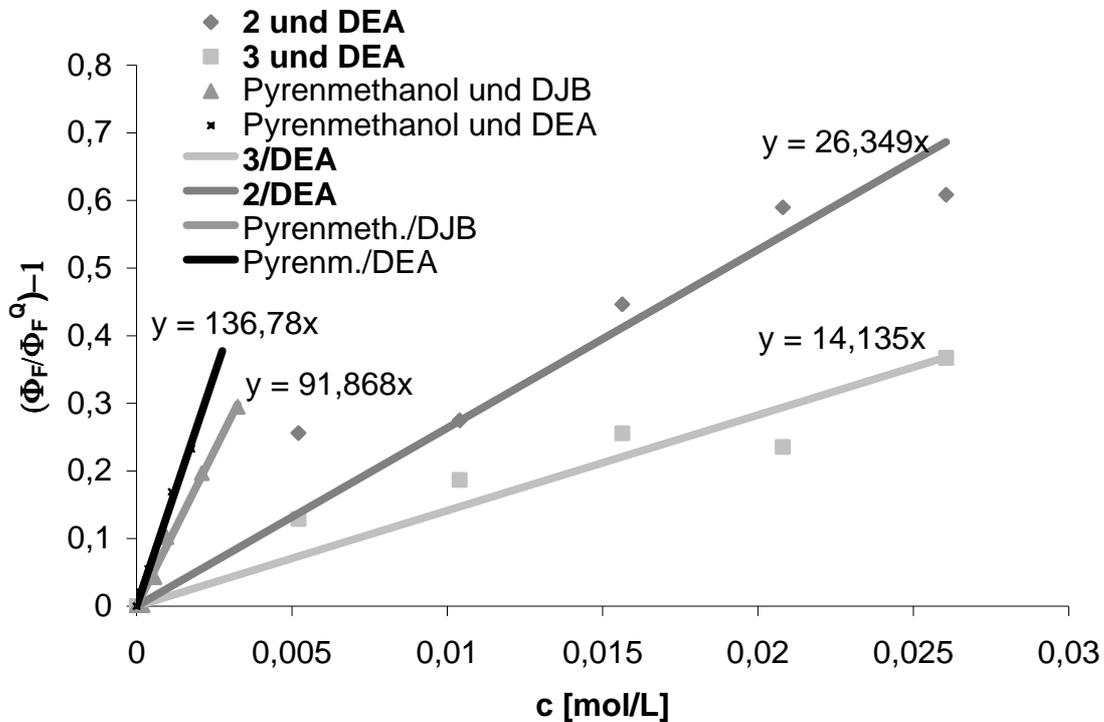
Material **3** gegenüber Lösungsmitteln allgemein eingeschränkt ist, oder dass die lokale Umgebung der Fluorophoren in **3**, verglichen mit den reinen TMOS-Materialien, einen deutlich unterschiedlichen Einfluss auf die Fluoreszenzemissionsbanden hat, auch in Anwesenheit von polaren Lösungsmittelmolekülen. Da die Excimerintensitäten in allen Materialien eine Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen, bedeutet dies, dass der beobachtete Effekt nicht allein auf eine verminderte Zugänglichkeit der Fluorophoren in den Poren des Materials zurückgeführt werden kann, sondern unterstreicht die Bedeutung, die die Oberfläche der Porenräume auch hinsichtlich der lokalen Polarität besitzt. Allerdings zeigt Material **11/2a** trotz Zusatz von Ethoxytrimethylsilan bei der Darstellung kein wesentlich anderes Verhalten in THF als **11/1a** (Abbildung 41). Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die Anwesenheit größerer Mengen von immobilisiertem Fluorophoren ebenfalls die chemischen Eigenschaften eines Materials beeinflussen kann, so dass es zu einer Überlagerung von Effekten, verursacht durch Ethoxytrimethylsilyl- und Pyrenylgruppen sowie Unterschiede in der Porenmorphologie, kommen kann.

Abbildung 41: Vergleich der Fluoreszenzemissionsspektren von **11/1a** und **11/2a** in THF



Durch die Einbindung von **PySi** in das Sol-Gel-Material wurde die Möglichkeit geschaffen, Stern-Volmer-Konstanten zu bestimmen und Einblicke in das Fluoreszenzverhalten unter Zugabe von Quencher an der Silikaoberfläche zu gewinnen. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse der Quenchversuche an den Materialien **2** und **3**.

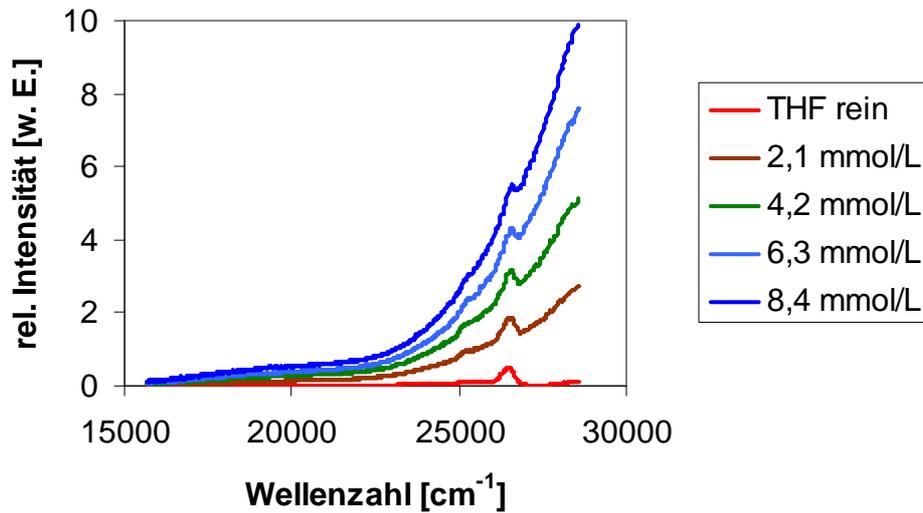
Abbildung 42: Stern-Volmer-Konstanten von **2** und **3** sowie Pyrenmethanol in Ethanol (DEA: N,N-Diethylanilin, DJB:1,2-Diodbenzol; durchgezogene Linien entsprechen linearer Regression)



Hierfür wurden Suspensionen der Materialien mit definierten Mengen einer N,N-Diethylanilin-Lösung in Ethanol versetzt und die Abnahme der Fluoreszenzaktivität in Abhängigkeit von der Quencherkonzentration bestimmt. Vor der Messung in Suspension wurden die trockenen Materialien in Ethanol gelegt und die Lösung auf Fluoreszenz durch gelöstes Pyrenmethanol geprüft. Danach wurde ein Teil in der Reibschale fein pulverisiert und in Ethanol für die Messung suspendiert. 50  $\mu\text{L}$  N,N-Diethylanilin wurden in 150  $\mu\text{L}$  Ethanol gelöst und in gleichen Mengen von jeweils 10  $\mu\text{L}$  zur Suspension unter Rühren gegeben. Die Fluoreszenzmessungen wurden jeweils zur Mittelwertbildung wiederholt. Man erkennt, dass die Stern-Volmer-Konstanten für die Sol-Gel-Materialien **2** und **3** in Ethanol deutlich kleiner sind als für freies Pyrenmethanol. Dies ist zu erwarten, da im Material neben der sterischen Hinderung Wechselwirkungen zwischen Quencher bzw. Sonde und Porenwand möglich sind, die von der Porengröße und der Oberflächenpolarität des Materials abhängen und die mittlere freie Weglänge eines diffundieren Moleküls verkürzen<sup>74</sup>. Die Materialien **11/1a** und **11/2a** wurden in THF (jeweils ungefähr 10 mg in 3 mL) bzw. in Ethanol und Hexan suspendiert und mit N,N-

Diethylanilin gequencht. Dabei zeigte sich, dass die Veränderung der Fluoreszenzprofile zunächst von der Quencherkonzentration bestimmt wurde (Abbildungen 43 und 44).

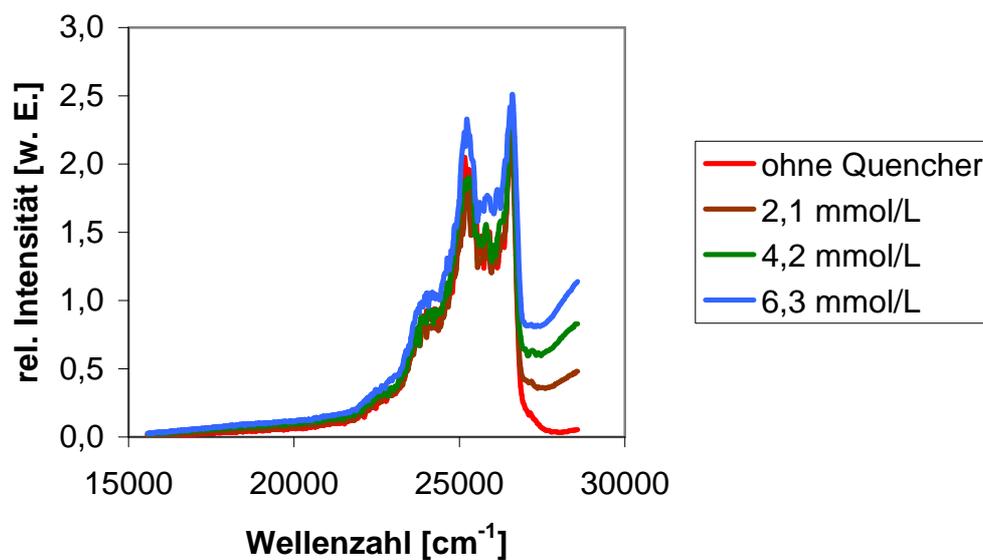
Abbildung 43: Fluoreszenzemissionsspektren von N,N-Diethylanilin bei verschiedenen Konzentrationen in THF



Die Bande bei 26490 cm<sup>-1</sup> entspricht der Raman-Schwingung von C-H-Gruppen.

Abbildung 44: Fluoreszenzemissionsspektren von **11/1a** in THF bei verschiedenen Konzentrationen von N,N-Diethylanilin

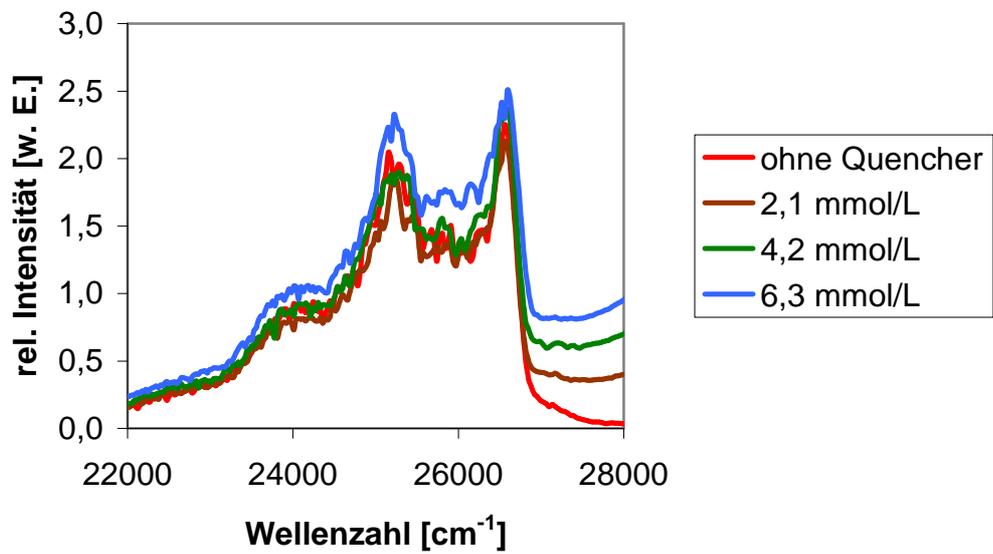
a)



Fortsetzung nächste Seite

Abbildung 44 (Fortsetzung)

b) Ausschnitt aus a)



Neben der Untersuchung von statischer Fluoreszenzemission wurde das Abklingverhalten der Materialien **6/1** und **6/2** mit N,N-Diethylanilin untersucht (Abbildungen 45 und 46).

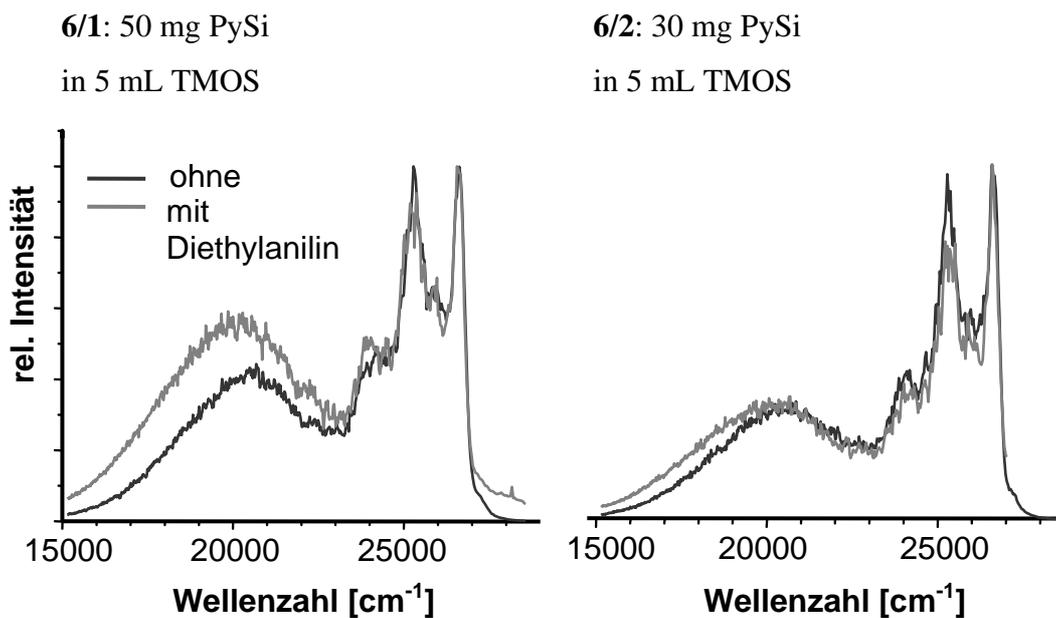
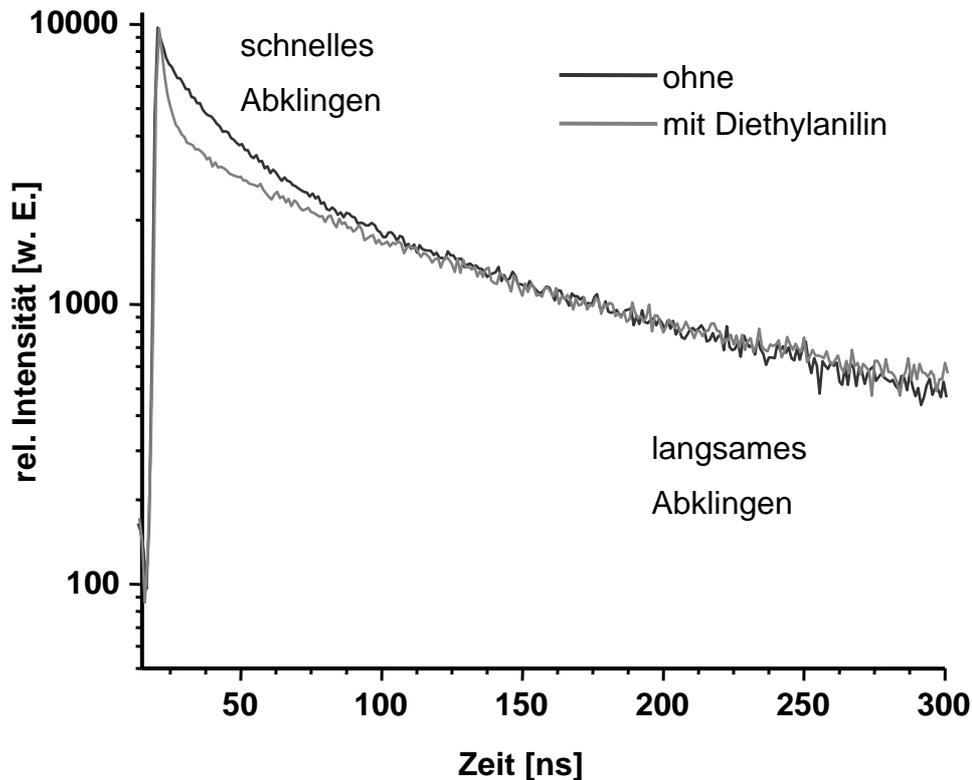
Abbildung 45: Fluoreszenzemissionsspektren von **6/1** und **6/2**

Abbildung 46: Abklingverhalten von **6/1**

Die Abklingkurven in Abbildung 46 dokumentieren, dass die Fluorophore in **6/1** teils für N,N-Diethylanilin zugänglich sind (schnelleres Abklingverhalten am Anfang). Andererseits existieren Fluorophore, die keine Exciplexe bilden, was sich am langsamen Abklingen der Kurve für größere Zeiten ablesen lässt.

Im Gegensatz zu beispielsweise Rutheniumbipyridin-Komplexen besitzt Pyrenmethanol verhältnismäßig ungünstige Eigenschaften, um dynamische Messungen zur Bestimmung der Abklingzeiten durchzuführen. Trotzdem können aus den zeitaufgelösten Experimenten prinzipiell wertvolle Informationen gewonnen werden. Die Unterscheidung in zugängliche und isolierte Fluorophore ermöglicht ein besseres Verständnis der Diffusionsbedingungen in den Poren und ist Voraussetzung für die Syntheseplanung von katalytisch aktiven Sol-Gel-Materialien. Eine Analyse der Fluoreszenzemissionsspektren hilft bei der Bestimmung der Oberflächenpolarität und maximalen Beladbarkeit der Siloxane, da Excimerbildung als Modell für lokale Anreicherung von aktiven Zentren dienen kann.

## 6.9 Verknüpfung der Ergebnisse aus 6.3 bis 6.8

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien wurden innerhalb eines Zeitraumes von vier Jahren synthetisiert. Dabei wurden die Synthesen nicht einheitlich durchgeführt. Es kamen unterschiedliche Rührergrößen in verschieden dimensionierten Schlenkrohren zum Einsatz, die technischen Parameter des Sol-Gel-Automaten veränderten sich im Lauf der Entwicklung und teilweise wurden die Ausgangsbedingungen der Synthese, insbesondere die Zusammensetzung, sowie die Aufarbeitungsmethoden so unterschiedlich gewählt, dass die Materialien nur bedingt einer Systematik unterliegen. Die ursprünglich angestrebte Korrelierbarkeit der Messergebnisse ist im strengen Sinn nicht erreicht worden. Damit können die Daten auch nicht unter chemometrischen Gesichtspunkten und unter Zuhilfenahme von statistischen Werkzeugen ausgewertet werden<sup>77</sup>.

Dennoch können Aussagen getroffen werden. Hinsichtlich der Festkörper-NMR-Spektroskopie lässt sich feststellen, dass die Bestimmung der Q-Gruppen-Verhältnisse hier keinen wesentlichen Beitrag zur Untersuchung des Aufbaus auf der molekularen Ebene zu leisten vermag. Unter Vernachlässigung aller möglichen Fehler, die bei der Aufnahme und Auswertung der <sup>29</sup>Si-HPDEC/MAS-Spektren gemacht werden können, ist momentan keine Methode verfügbar, die eine direkte Verknüpfung von Festkörper-NMR-Daten mit den Ergebnissen aus der Oberflächenbestimmung oder der UV/Vis-Spektroskopie gestattet. Damit ist zwar bekannt, aus welchen und wie vielen Strukturelementen ein Sol-Gel-Material aufgebaut ist, aber nicht, wie diese Elemente strukturell verknüpft sind. Die Festkörper-NMR dient damit eher der Synthesekontrolle als der Strukturaufklärung. Dasselbe gilt zunächst für die kontrollierte Verdampfung nach Hagen und Poiseuille sowie für die IR-Spektroskopie.

Die übrigen hier verwendeten Methoden, namentlich die Untersuchung des Trennverhaltens mit Hilfe der Gaschromatographie, die Oberflächenbestimmung mit BET und die UV/Vis-Spektroskopie ergänzen sich dahingehend, dass das Verhalten des Materials, insbesondere gegenüber Stoffgemischen, und die Verschränkung von Struktur und Reaktion, untersucht werden können. Allerdings gelten die daraus gewonnenen Erkenntnisse ausschließlich für die konkreten Modelle unter definierten Bedingungen, wie beispielsweise Art der Lösungsmittel und deren Volumenverhältnis, Temperatur, Druck, Querschnitt des Adsorbats, Wahl von Sonde und Quencher unter dem Aspekt der Polarität, Molekülgröße, Löslichkeit etc.

Aus den Ergebnissen der Abschnitte 6.4 bis 6.8 kann für einige Materialien eine Datenkorrelation durchgeführt werden (Tabelle 23).

Tabelle 23: Übersicht der Materialien, deren Daten korrelierbar sind

<b>Material</b>	<b>Trennverhalten (Kap. 6.6)</b>	<b>BET (Kap. 6.7)</b>	<b>UV/Vis (Kap. 6.8)</b>
<b>3</b>	×	×	×
<b>4</b>	×	×	×
<b>6/1, 6/2</b>		×	×
<b>8</b>	×	×	×
<b>9/1a-c</b>	×	×	
<b>9/2a-c</b>	×	× (ohne <b>9/2b</b> )	
<b>11/1a, 11/2a, 11/3a, 11/4a</b>	×	×	<b>11/1a, 11/2a</b>
<b>11/1b, 11/2b, 11/3b, 11/4b</b>	×	×	
<b>Y200</b>	×	×	

Korrelationen wurden exemplarisch für die Materialien **3**, **4** und **8** durchgeführt.

Material **3** besitzt eine BET-Oberfläche von  $422 \text{ m}^2/\text{g}$  (Isothermentyp IVb mit Hysterese H2) und einen C-Wert von 56. Die Stern-Volmer-Konstante für N,N-Diethylanilin als Quencher in Ethanol beträgt  $14 \text{ L/mol}$ . Ein Vergleich der normierten Fluoreszenzemissionsspektren von **3** in Ethanol, THF und Heptan zeigt, dass einerseits die Excimerbildung in Heptan deutlich größer ist als in den polaren Lösungsmitteln, andererseits in Ethanol mehr Excimer gebildet wird als in THF und dass alle Lösungsmittel Zugang zu den Fluorophoren haben. Die relativen Änderungen des Ethanol/THF/Heptan-Gemisches in Kapitel 6.7 sind  $-4 \%$ ,  $-8 \%$  bzw  $8 \%$  nach ungefähr 6 h. Damit zeichnet sich das Material durch einen polaren Charakter aus, trotz der Einbindung von größeren Mengen immobilisierten Pyrenmethanols und der Anwesenheit von Trimethylsilylgruppen. Die lokale Umgebung der Fluorophoren ist nicht bekannt, da keine zeitaufgelösten Fluoreszenzlöschungsexperimente durchgeführt wurden. Unter Berücksichtigung der BET-Ergebnisse folgt, dass es sich um ein Porennetzwerk handelt, in welchem der

Verlauf der Desorptionsisotherme durch Perkolationseffekte geprägt wird<sup>36</sup>. Der berechnete Porendurchmesser (ungefähr 3 nm) und der Isothermen- bzw. Hysteresentyp lassen auf ein mesoporöses Netzwerk schließen.

In Material **4** beträgt die BET-Oberfläche 563 m<sup>2</sup>/g (Isothermentyp IVb mit Hysterese H2) und der C-Wert 64. Damit handelt es sich um ein mesoporöses Material. Die Ähnlichkeit der UV/Vis-Spektren von gelöstem Pyrenmethanol und dem Material zeigen die Zugänglichkeit gegenüber polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Es existiert eine größere Affinität zu Ethanol, und THF scheint ungehindert durchdiffundieren zu können. Die ausgeprägteren Excimer-Banden für Ethanol und THF gegenüber Hexan lassen vermuten, dass der polare Charakter des Materials auch die Zugänglichkeit der Fluorophorzentren wesentlich beeinflusst.

Material **8** weist eine BET-Oberfläche von 95,2 m<sup>2</sup>/g (Isothermentyp IVb mit Hysterese H2) und einen C-Wert von 60,5 auf. Die UV/Vis-Bandenintensitäten hängen nicht deutlich vom jeweiligen Lösungsmittel ab. Das Trennverhalten ist trotz hohem Anteil von Aminogruppen dem von Material **4** sehr ähnlich. Damit scheint die Einführung von polaren Gruppen das Verhalten des Materials gegenüber der Modellmischung Ethanol/THF/Heptan unter Berücksichtigung der Porenmorphologie nicht weiter zu beeinflussen.

Die Datenkorrelation lässt sich durch erweiterte Untersuchungen, beispielsweise durch IR-Experimente, die den Adsorptionszustand der Si-OH-Gruppen zum Inhalt haben, verbessern. Dazu gehört auch die verstärkte Verwendung von dynamischen Fluoreszenzlöschungsexperimenten, um Aussagen über die lokale Umgebung der Fluorophore zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur erste Schritte in diese Richtung gemacht.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Messungen

#### a) Festkörper-NMR-Spektroskopie:

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden an einem ASX 300 (7,1 T) von Bruker mit ZrO<sub>2</sub>-Rotoren (Durchmesser 7 mm) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit XWinNMR bzw. 1DWinNMR von Bruker. Die Rotationsgeschwindigkeiten betragen im Allgemeinen 4 kHz, als Pulsprogramme wurden HPDEC/MAS und CP/MAS eingesetzt. Referenzierung erfolgte mit Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub> (Tiefeldpeak bei 12,05 ppm), CP/MAS bei 4 kHz für 7mm Rotoren, ns = 4 bei einem Recycledelay von 10 s, Linienhalbwertsbreite und p3 = 7 μs, HPDEC/MAS mit ns = 4, Recycledelay von 30 s und p1 = 5 μs (typischerweise).

#### b) Verdampfungsraten nach Hagen und Poiseuille

Die Druckaufnahme erfolgte über zwei Drucksensoren Typ 19C015PA5K (Edelstahlzelle 19 mm, kompensiert, Messbereich 0 bis 15 PSI [0 bis 1034 mbar] Absolutdruck, Gewinde „male“ ¼-18 NPT konisch, 10 V<sub>DC</sub> Versorgung) der Firma Sensortronics. Die Sensoren wurden in Teflon-GL-Verschlüsse geschraubt und vor und hinter einer Fritte bzw. Kapillare montiert. Die Versorgungsspannung betrug ungefähr 9 V. Das Vakuum wurde mit einer Drehschieberpumpe von Brand erzeugt, welche über Kühlfallen (flüssiger Stickstoff, 77K) mit der Gradientenanordnung verbunden war. Letztere wurde mit einem Schraubadapter direkt auf einem Schlenkrohr mit GL 32-Gewinde befestigt, in welchem sich das Sol-Gel-Material oder Lösungsmittel befand.

#### c) UV/Vis-Spektroskopie

Für statische und zeitaufgelöste Fluoreszenzemissionsspektren wurde ein Fluorolog 222 von Spex verwendet. Die Messungen erfolgten mit Quarzglasküvetten von Helma mit Kantenlänge 1 cm x 1 cm und Volumen 3 mL, die mit Silikonpads im Schraubverschluß ausgestattet waren. Der Wellenlängenbereich der Emission lag zwischen 350 nm und 680 nm, angeregt wurde bei 340 nm. Das Inkrement betrug 0,5 nm. Die Suspensionen wurden aus typischerweise 10 - 50

mg Feststoff hergestellt. Absorptionsspektren wurden an einem Perkin Elmer Lambda 2 UV/Vis-Spektrometer gemessen. Der Messbereich betrug 190 nm bis 600 nm, das Inkrement war 0,5 nm. Als Steuerungssoftware wurde UVWinlab von Perkin Elmer verwendet. Die Abmessung der Quenchervolumina erfolgte mit einer Hamilton 10  $\mu$ L-Spritze.

#### d) Gaschromatographie

Die chromatographischen Experimente wurden an einem HP 5890 bei einer isothermen Ofentemperatur von 50 °C durchgeführt (Säule DP5). Die Temperaturen für Injektor bzw. Detektor betragen 250 °C bzw. 280 °C. Als Gase wurden Wasserstoff (0,5 bar split mit 50 mL H<sub>2</sub>/min) und synthetische Luft verwendet. Die Signale wurden mit einem Chrompack C-R6A integriert und aufgezeichnet.

#### e) IR-Spektroskopie

Die Messungen erfolgten an einem IFS 25 von Bruker. Für die Auswertung wurde die Software „OPUS“, Version 1.4.4a von Bruker eingesetzt. Sofern nicht besonders gekennzeichnet, wurden die Spektren mittels Rauschreduktion der Software geglättet. Für die Darstellung der KBr-Presslinge wurden geringe Mengen der jeweiligen Verbindung ohne weitere Vorbehandlung mit wasserfreiem KBr verrieben und gepresst.

#### f) BET-Messungen

Die porosimetrischen Messungen fanden unter Verwendung von Stickstoff an einem ASAP 2010 der Firma Micromeritics statt. Die Temperatur wurde mit flüssigem Stickstoff auf 77 K eingestellt. Als Standard wurde ein Siliciumoxid-Aluminiumoxid verwendet, dessen Spezifikationen von der Firma angegeben wurden: BET-Oberfläche  $216 \pm 6$  m<sup>2</sup>/g, Gesamtporenvolumen (bei  $0,995 \pm 0,008$  p/p<sub>0</sub>)  $0,61 \pm 0,08$  m<sup>3</sup>/g, durchschnittlicher Porendurchmesser  $11,5 \pm 1,5$  nm. Die numerische Auswertung der Isothermen erfolgte mit Hilfe der Micromeritics-Software, für die graphische Darstellung wurde ein Programm in Delphi 7 (Borland) geschrieben.

### g) Simulation und Clusteranalyse

Für die Simulation der Eden-Cluster und deren Analyse nach Hoshen und Kopelman wurde ebenfalls ein Delphi-Programm geschrieben. Bei der Erzeugung der Zufallskordinaten wurde nicht geprüft, ob errechnete Plätze bereits besetzt sind, weshalb die tatsächlichen Pixelzahlen geringfügig von den genannten Zahlen ( $n = 1000, 5000, \text{etc.}$ ) abweichen. Die Programmierung des Hoshen-Kopelman-Algorithmus erfolgte nach einem korrigierten Metacode aus [28].

#### 7.2 Darstellung der Materialien

Die Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufbereitung direkt eingesetzt. Destilliertes Wasser stammte aus der Wasserversorgung der Universität. THF wurden von Fluka bezogen, der Reinheitsgrad betrug  $\geq 99,5\%$ . Ethanol und Essigsäure (97 %) stammten von der Chemikalienversorgung der Universität. Die verwendeten Alkoxysilane sind in Tabelle 24 näher spezifiziert.

Tabelle 24: Herkunft der Alkoxysilane

<b>Verbindung</b>	Tetra-methoxy-silan	Tetra-methoxy-silan	Ethoxy-trimethyl-silan	Aminopropyltriethoxysilan	3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat
<b>Hersteller</b>	Aldrich	Fluka	Fluka	Aldrich	Aldrich
<b>Reinheitsgrad [%]</b>	99+	$\geq 99$	95	99	95+
<b>Chargennummer</b>	S13251-153	412999/1 22900	338334/1 795	20505-011	1430PO
<b>R/S-Sätze</b>	R: 10-26-37/38-41 S: 16-26-27-36/37/39	R: 10-26-37/38-41 S: 16-26-27-36/37/39	R: 11-36/37/38 S: 16-26-36/37/39	R: 22-34 S: 26-36/37/39-45	R: 20/21/22-34 S: 26-27-36/37/39-23

Die Alkoxysilane wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Pyrenmethanol stammte von Aldrich. N,N-Diethylanilin wurde ebenfalls von Aldrich bezogen und ohne Reinigung eingesetzt.

a) Herstellung der Antimonelektroden:

Kieselgel wurde in einem Probenröhrchen mit Leinöl angedickt. Durch Eindrücken eines Metallzylinders wurde ein Hohlraum von ungefähr 4 cm Länge und 0,4 cm Durchmesser geschaffen. In einem Quarzglasiegel wurde eine ausreichende Menge Antimonpulver über einem Bunsenbrenner geschmolzen und in den Hohlraum gegossen. Nach dem Abkühlen wurde mit einer Zange die Rohelektrode entgratet und mit Hilfe von Schmirgelpapier von Verunreinigungen an der Oberfläche befreit. Nach Anlöten eines Kabels wurde die Elektrode mit Delo-Monopox (Delo Industrie Klebstoffe) in eine Glashalterung geklebt.

b) Fluoreszenzlabel und Cyclohexylligand:

**N-3-(Triethoxysilyl)propyl-1-pyrenmethylecarbamat (PySi):** 300 mg (1,3 mmol) Pyrenmethanol und 320  $\mu\text{L}$  3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat werden bei 120 °C geschmolzen und für weitere 2 h bei dieser Temperatur belassen. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1640 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), keine Isocyanatbande bei 2275.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,2 - 1,3$  (m,  $\text{CH}_2$ ), 3,8 (q,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 8,0 - 8,4 (m, Pyrenyl CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18,6$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 58,8 (s,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 120 - 130 (m, Pyrenyl CH); MS (FAB):  $m/z$ : 480 [ $\text{M}^+$ ].

**PyTHF1:** 3 mg (0,007 mmol) **PySi** werden in 8 mL THF gelöst ( $c = 0,88$  mmol/L).

**PyTHF2:** 20 mg (0,042 mmol) **PySi** werden in 10 mL THF gelöst ( $c = 4,2$  mmol/L).

**N,N-Dicyclohexyl-N'-(3-(triethoxysilyl)propyl)-harnstoff (CySi):** 2,5 mL (10 mmol) 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat werden mit 2,0 mL (10 mmol) Dicyclohexylamin gemischt. Die Mischung wird 30 Minuten bei 50 °C und weitere 10 Minuten bei 80 °C im Ölbad erwärmt. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1627 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), keine Isocyanatbande bei 2275.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,2$  (m,  $\text{CH}_2$ ), 1,6 - 1,7 (m, Cyclohexyl  $\text{CH}_2$ ), 3,8 (q,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15,0$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 18,5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26,8 (s, Cyclohex.  $\text{CH}_{2,\text{axial}}$ ), 32,1 (s, Cyclohex.  $\text{CH}_2$ ), 43,3 (s,  $\text{NH-CH}_2$ ), 55,4 (s, Cyclohex. N-CH), 58,7 (s,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 157,9 (s,  $\text{NH-CO-NH}$ ). MS (FAB):  $m/z$ : 429 [ $\text{M}^+$ ].

**CyTHF:** 2,1 g (5 mmol) **CySi** werden in 4 mL THF gelöst ( $c = 1,25$  mol/L).

d) Sol-Gel-Materialien

**AP1:** 1 mmol Essigsäure (97%) und 1 mmol Natriumacetat  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  werden in 100 mL destilliertem Wasser gelöst.

**AP2:** 1 mmol Essigsäure (97%) und 1 mmol Natriumacetat  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  werden in 20 mL destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert beträgt ungefähr 4,9.

**AP3:** Zu 7,0 mL **AP2** werden 2,0 mL destilliertes Wasser gegeben. Der pH-Wert beträgt ungefähr 4,9.

**1/1, 1/2, 1/3, 1/4:** 2 mL (13,5 mmol) TMOS werden mit 4 mL Ethanol versetzt. Anschließend werden 5 mL verdünnte wässrige HCl-Lösung (pH 3) zugegeben und 92 h bei  $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 3 mL gesättigter NaCl-Lösung wird 1 mL wässrige KOH-Lösung (0,56 g KOH in 8 mL dest. Wasser) zugegeben. Die Lösung trübt sofort ein und verfestigt sich nach 2 Minuten mit seifiger Konsistenz. Über einen Fritteneinsatz (P3) von 2 cm Länge wird nach Hagen und Poiseuille Ethanol aus der überstehenden Lösung im Vakuum abgezogen. **1/2** wird mit 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und weiteren 40 mL essigsauerm Wasser (pH um 4) gewaschen und getrocknet.  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS:  $R_f = 2,5 \text{ kHz}$ .

**2:** Eine Lösung von 217 mg **PySi** in 5 mL THF wird zu 5,0 mL (33,8 mmol) TMOS in 20 mL Ethanol gegeben. Durch Hinzufügen von 20 mL wässrige HCl-Lösung (pH um 2) wird der Sol-Gel-Prozess eingeleitet. Nach 16 h unter Rühren bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  wird der Prozess mit 4 mL verdünnter wässriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung beendet (pH ungefähr 7) und das Material nach mehrmaligem Aufschlännen mit destilliertem Wasser im Filterpapier mehrere Tage unter starker Schrumpfung an Luft getrocknet.

**3:** Eine Lösung von 208 mg **PySi** in 5 mL THF wird mit 4,5 mL (30,4 mmol) TMOS, 0,5 mL Trimethylethoxysilan und 20 mL Ethanol versetzt. Durch Zugabe von 20 mL wässrige HCl-Lösung (pH um 2) wird der Sol-Gel-Prozess initiiert. Nach 18 h unter Rühren bei  $29 \text{ }^\circ\text{C}$  wird der Prozess mit verdünnter wässriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung beendet und das Material nach mehrmaligem Aufschlännen mit destilliertem Wasser im Filterpapier an Luft getrocknet. Zur Vervollständigung wird das Produkt im Vollvakuum nachgetrocknet.

**4:** 100 mg **PySi** werden in 5 mL THF gelöst und mit 5 mL (33,8 mmol) TMOS und 20 mL Ethanol versetzt. Der Sol-Gel-Prozess wird durch Zugabe von 20 mL **AP1** initiiert. Nach ca. 72 h unter Rühren bei ~ 34 °C ist das Gel fest (Lufttrocknung).

**5/1, 5/2, 5/3:** 5 mL (33,8 mmol) TMOS werden mit 9,6 mL Ethanol versetzt und nach Zugabe von 3 mL **AP1** bei ~ 30 °C gerührt. Nach ungefähr 2 Tagen ist der Sol-Gel-Prozess beendet. <sup>29</sup>Si-HPDEC/MAS: Rf = 2,5 kHz (feuchtes Gel).

**5/1a, 5/2a, 5/3a:** Nach einem Monat werden bei **5/1, 5/2** und **5/3** über eine 2 cm-Fritte nach Hagen und Poiseuille die Lösungsmittel entfernt (Temperatur 40 °C, 16 min). <sup>29</sup>Si-HPDEC/MAS: Rf = 2,5 kHz (halbfeuchtes Gel).

**5/1b, 5/2b, 5/3b:** Nach zwei Monaten werden bei **5/1, 5/2** und **5/3** über einen 2 cm-Fritteneinsatz nach Hagen und Poiseuille im Vakuum bei 40 °C die Lösungsmittelreste vollständig entfernt und die Materialien für BET-Messungen komplett im Vollvakuum bei 100 °C getrocknet (~ 31 h, 20 h und > 17 h).

**6/1:** Zu 5 mL (33,8 mmol) TMOS in 10 mL THF werden 50 mg **PySi** gegeben. Die Reaktion wird mit 3 mL **AP1** gestartet. Nach drei Tagen ist der Prozess beendet und das Material wird über eine 2 cm-Fritte nach Hagen und Poiseuille getrocknet.

**6/2:** Zu 5 mL (33,8 mmol) TMOS in 10 mL THF werden 30 mg **PySi** gegeben. Die Reaktion wird mit 3 mL **AP1** gestartet. Nach drei Tagen ist der Prozess beendet und das Material wird über eine 2 cm-Fritte nach Hagen und Poiseuille getrocknet (wie **6/1**).

**7:** 4 mL (27 mmol) TMOS werden in 70 mL Ethanol und 30 mL destilliertem Wasser mit 0,5 mL wässriger konzentrierter HCl-Lösung versetzt. Nach 2 h werden 500 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 2 mL destilliertem Wasser gelöst und damit der Sol-Gel-Prozess beendet.

**7a:** Nach 11 Monaten wird **7** unter Normaldruck und bei Raumtemperatur getrocknet.

**7b:** Nach 11 Monaten wird **7** unter Normaldruck bei 60 °C getrocknet.

**7c:** Nach 11 Monaten wird **7** unter Vollvakuum bei 60 °C getrocknet.

**7d:** Nach 11 Monaten wird **7** über eine Kapillare (50 mm x 0,2 mm) im Vakuum getrocknet.

**8:** Zu 10 mmol 3-Aminopropyltriethoxysilan wird 0,6 g (10 mmol) Essigsäure gegeben. Nach ungefähr 1 h Vorhydrolyse, bei der bereits leichte Trübung eintritt, wird das Gemisch in 7,6 mL THF mit 4 mL **PyTHF1** und 4 mL TMOS versetzt. Unter Rühren werden 3 mL **AP1** bei 40 °C zugegeben. Die Kondensation ist nach ungefähr 5 Minuten beendet.

**9/1:** 4,0 mL (27 mmol) TMOS in 3,6 mL THF werden mit 2,0 mL (12,8 mmol) Trimethylethoxysilan, 1,0 mL **PyTHF2** und 3,0 mL **CyTHF** versetzt. Nach gründlichem Rühren werden 2,0 mL **AP2** zugegeben. Der Sol-Gel-Prozess wird bei 50 °C durchgeführt. Nach 19 h werden weitere 2,0 mL **AP2** hinzugefügt und die Temperatur durch Ausschalten der Heizung auf 25°C gesenkt.

**9/2:** 4,0 mL (27 mmol) TMOS in 3,6 mL THF werden mit 4,0 mL (25,6 mmol) Trimethylethoxysilan, 1,0 mL **PyTHF2** und 3,0 mL **CyTHF** versetzt. Nach gründlichem Rühren werden 2,0 mL **AP2** zugegeben. Der Sol-Gel-Prozess wird bei 50 °C durchgeführt. Nach 19 h werden weitere 2,0 mL **AP2** hinzugefügt und die Temperatur durch Ausschalten der Heizung auf 25°C gesenkt.

**9/1a, 9/2a:** **9/1** bzw. **9/2** werden unter Normaldruck an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wird nacheinander mit Aceton und destilliertem Wasser (je 10 mL ) für 10 min geschüttelt und nach Abdekantieren im Vakuum getrocknet.

**9/1b, 9/2b:** **9/1** bzw. **9/2** werden nach Hagen und Poiseuille über eine Kapillare (50 mm x 0,3 mm) im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Anschließend wird nacheinander mit Aceton und destilliertem Wasser (je 10 mL ) für 10 min geschüttelt und nach Abdekantieren im Vakuum getrocknet.

**9/1c, 9/2c:** **9/1** bzw. **9/2** werden im Vollvakuum bei 40 °C getrocknet. Anschließend wird nacheinander mit Aceton und destilliertem Wasser (je 10 mL ) für 10 min geschüttelt und nach Abdekantieren im Vakuum getrocknet.

**10:** 1 mL DMS-S21 (ABCR, 90 - 120 cSt, 0,8 - 0,9 % OH) und 1 mL (6,8 mmol) TMOS werden mit 2 mL Glykol und Wasser (pH  $\approx$  1) im Verlauf von 5 Tagen umgesetzt. Das

Gemisch wird neutralisiert, zu 3 mL TMOS gegeben und nach 15 min Rühren auf einer Glasplatte unter Wärmezufuhr bis zur Trockene eingengt. Das Material wird nacheinander mit 5 mL THF, 20 mL H<sub>2</sub>O und 8 mL THF gewaschen und im Vollvakuum getrocknet.

**11/1:** 5,0 mL (33,8 mmol) TMOS werden in 4,0 mL THF mit 1,5 mL **PyTHF** versetzt. Nach gründlichem Rühren wird 1,0 mL **AP3** zugegeben. Der Sol-Gel-Prozess wird bei 40 °C durchgeführt. Nach 4 Tagen werden Heizung und Rührer abgeschaltet.

**11/2:** 4,5 mL (30,4 mmol) TMOS werden in 4,0 mL THF mit 0,53 mL (mmol) Trimethylethoxysilan und 1,5 mL **PyTHF2** versetzt. Nach gründlichem Rühren wird 1,0 mL **AP3** zugegeben. Der Sol-Gel-Prozess wird bei 40 °C durchgeführt. Nach 4 Tagen werden Heizung und Rührer abgeschaltet.

**11/3:** 5,0 mL (33,8 mmol) TMOS werden in 4,0 mL THF mit 1,5 mL **PyTHF** versetzt. Nach gründlichem Rühren wird 1,0 mL **AP3** zugegeben. Der Sol-Gel-Prozess wird bei 28 °C durchgeführt. Nach 4 Tagen werden Heizung und Rührer abgeschaltet.

**11/4:** 4,5 mL (30,4 mmol) TMOS werden in 4,0 mL THF mit 0,53 mL (mmol) Trimethylethoxysilan und 1,5 mL **PyTHF** versetzt. Nach gründlichem Rühren werden 1,0 mL **AP3** zugegeben. Der Sol-Gel-Prozess wird bei 28 °C durchgeführt. Nach 4 Tagen werden Heizung und Rührer abgeschaltet.

**11/1a, 11/2a, 11/3a, 11/4a:** Nach einer Woche werden **11/1, 11/2, 11/1** und **11/2** unter Normaldruck an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

**11/1b, 11/2b, 11/3b, 11/4b:** Nach einer Woche werden **11/1, 11/2, 11/1** und **11/2** nach Hagen und Poiseuille über eine Kapillare (50 mm x 0,3 mm) im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

## 8 Anhang

### 8.1 Bestimmung der Leitfähigkeit

Abbildung 47: Leitfähigkeitsmessung bei ~ 25 °C mit wässriger NaCl-Lösung (schwarz) und HCl (hell)

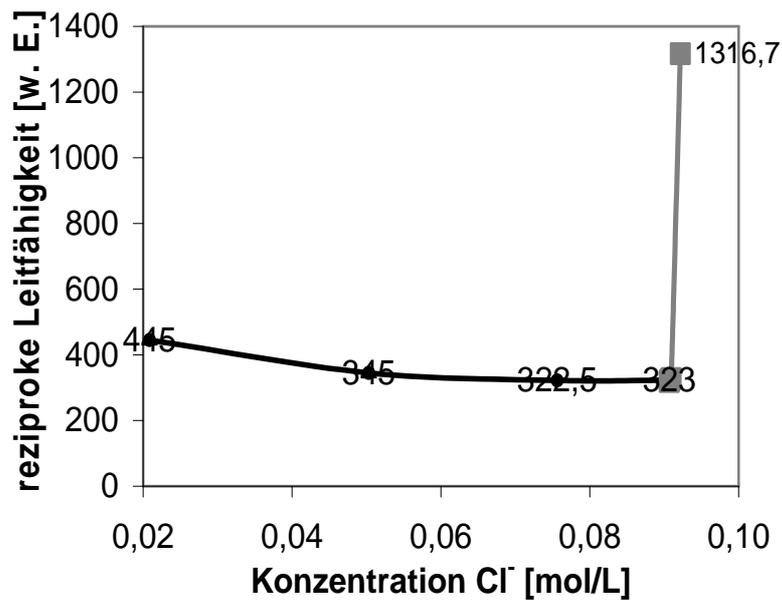


Tabelle 25: Zugabe von NaCl bzw. HCl zu H<sub>2</sub>O zur Kalibrierung der Leitfähigkeitsmessung

	Konzentration Cl <sup>-</sup> [mol/L]	pH	Reziproke Leitfähigkeit [w. E.]
NaCl in	0,0209	7	445
H <sub>2</sub> O	0,0503	7	345
	0,0756	7	322,5
	0,0907	7	323
verd.	0,0907	7	318,3
HCl	0,0907	5,2	323
	0,0910	4,6	328
	0,0922	3,8	1316,7

Tabelle 26: Kalibrierung der Antimon-Elektroden bei ~ 28 °C  
zur Bestimmung der Drift (Zugabe von NaCl in  
50 mL HCl /H<sub>2</sub>O, pH ~ 2,35, )

<b>t [s]</b>	<b>100 mg</b>	<b>200 mg</b>	<b>300 mg</b>	<b>400 mg</b>	<b>500 mg</b>
0			190		
60	235	210	185	195	195
120	235	200	185	195	195
180	235	205	185	190	190
240	230	205	185	190	190
300	230	195	185	190	190
360	230	195	185	190	190
420	230	195	185	190	190
480	230	195	185	185	190
540	230	195	185	185	190
600	230	195	185	190	190
660		195		185	
720		195		185	
780		195		185	
840		195			
900		190			
960		190			
1020		195			
1080		190			
1140		195			
1200		190			

## 8.2 Validierung der NMR-Untersuchungen

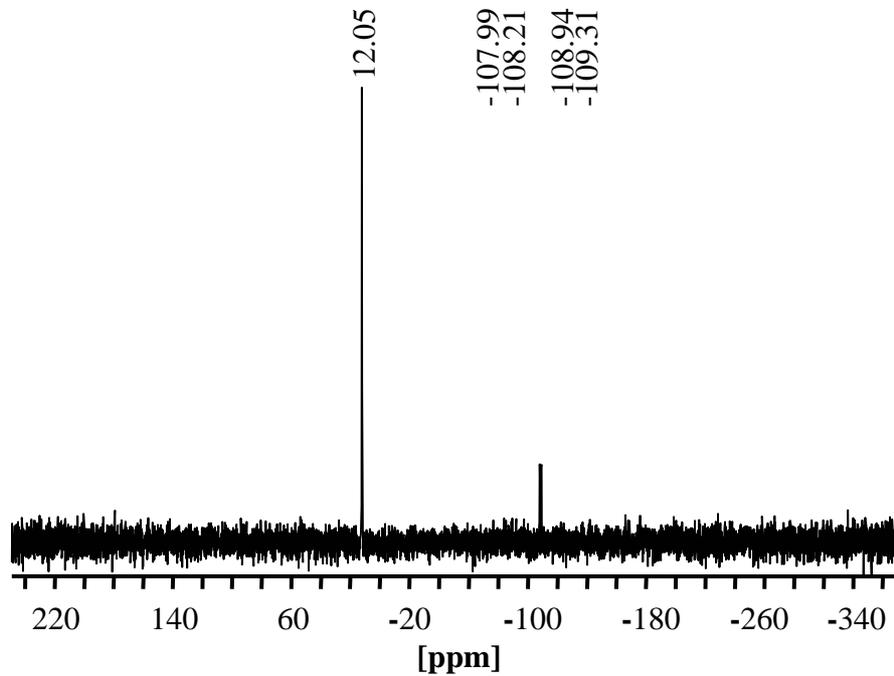
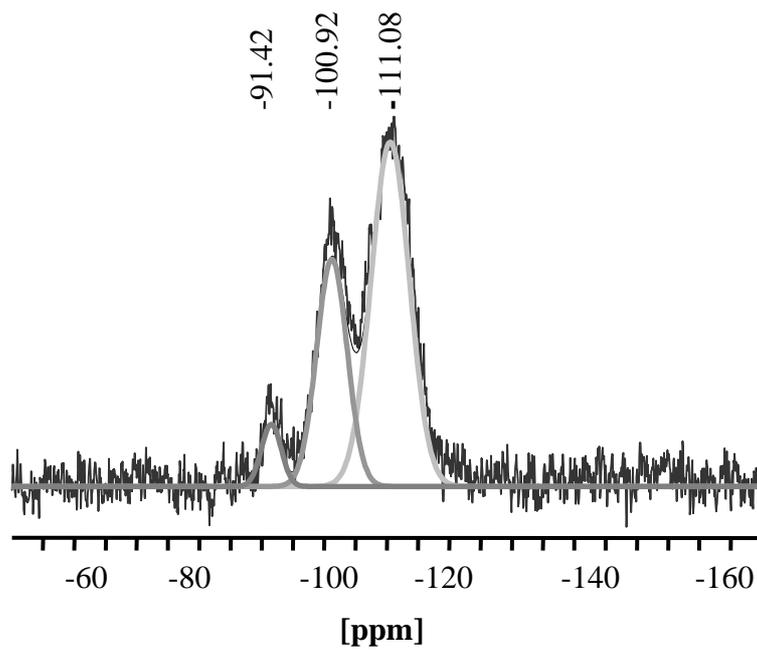
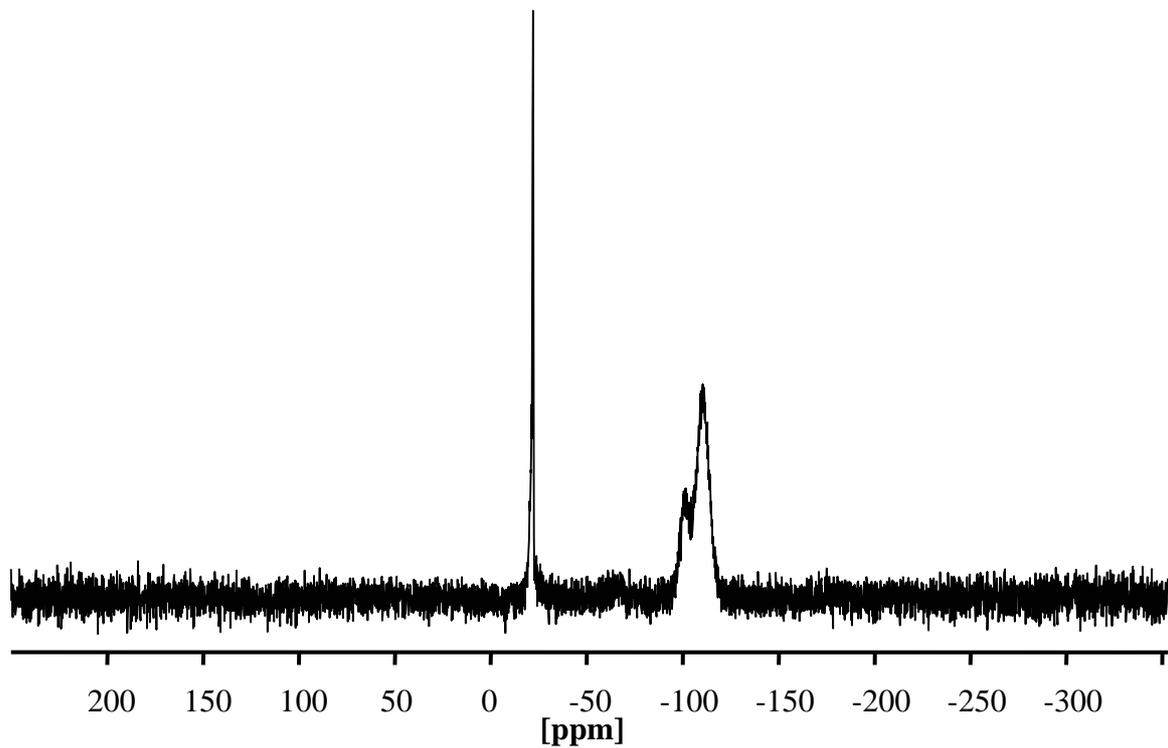
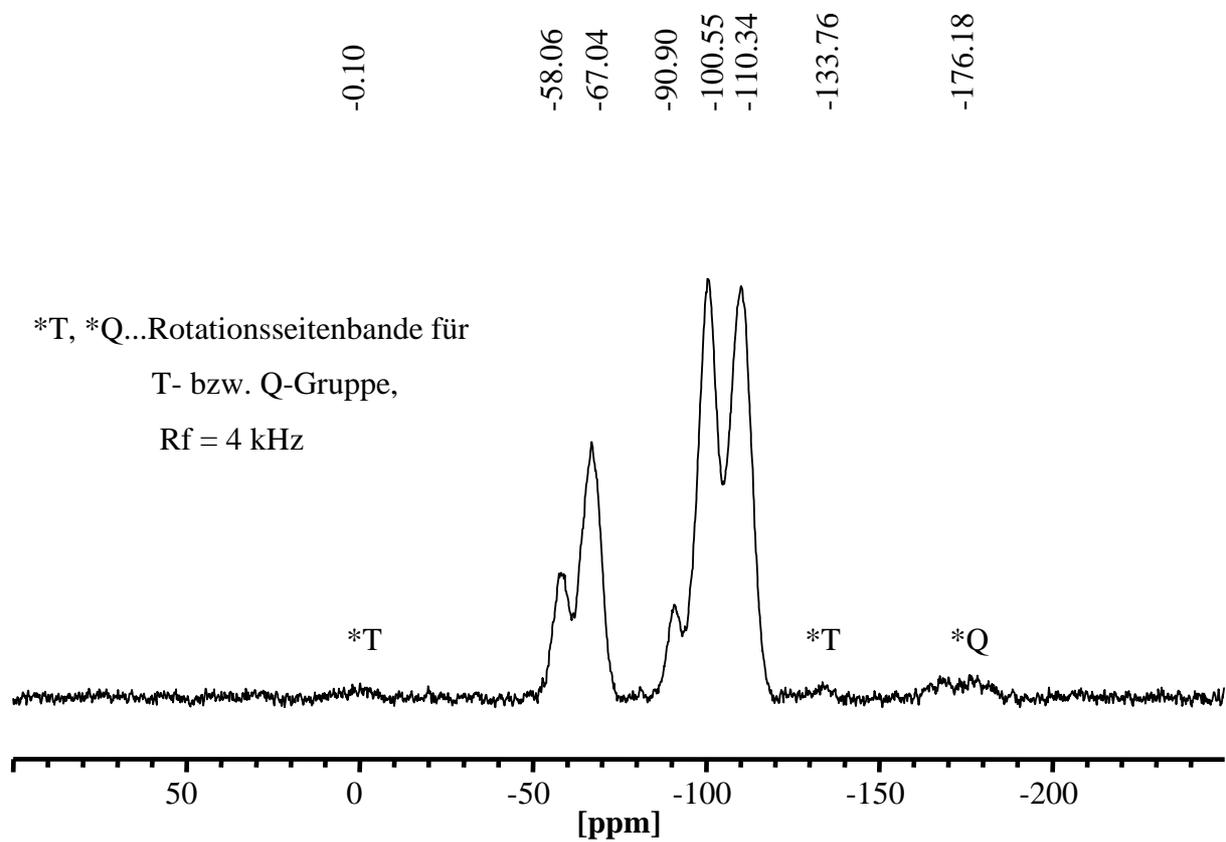
Abbildung 48:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Spektrum von  $\text{Q}_8\text{M}_8$ Abbildung 49:  $\text{Q}^2$ -,  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^4$ -Signale von **5/1a** ( $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS, ohne Signal bei -107 ppm)

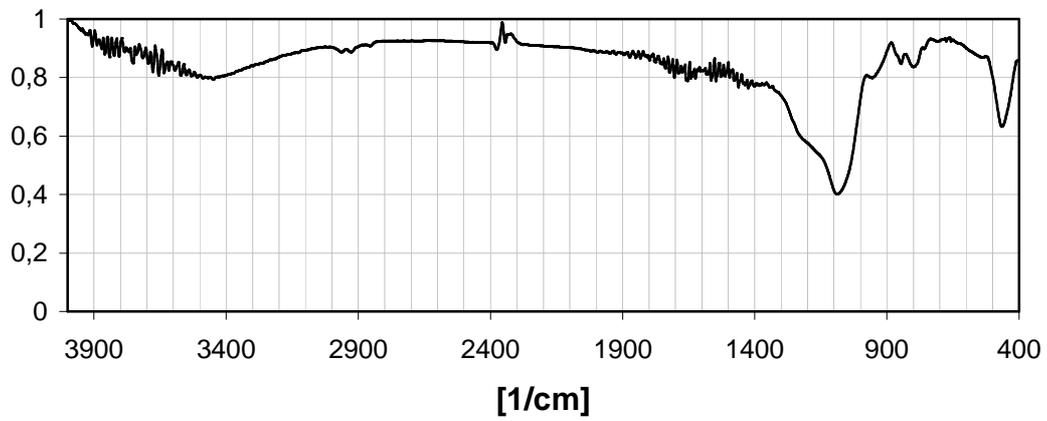
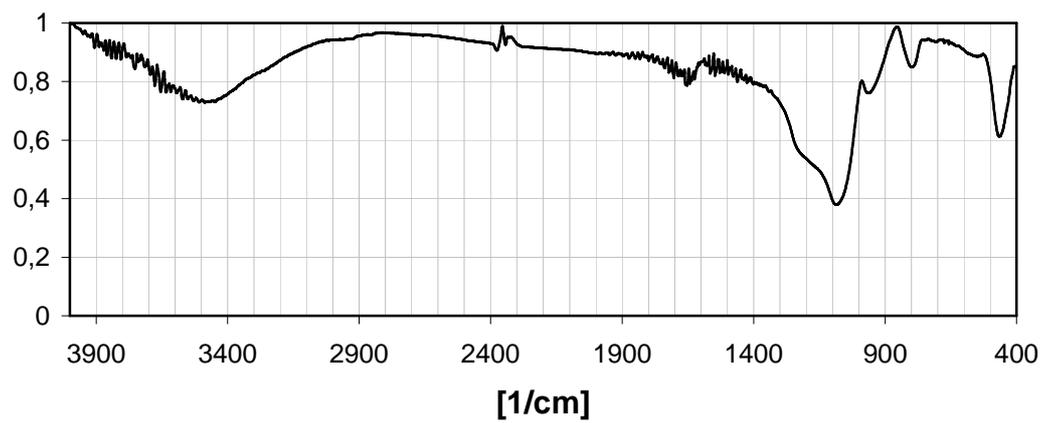
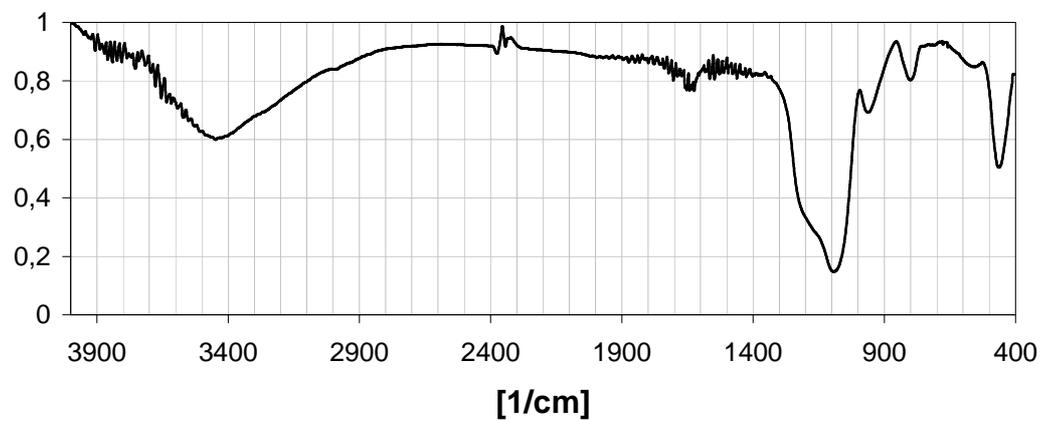
Abbildung 50:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Übersichtsspektrum für **10**Abbildung 51:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC/MAS-Übersichtsspektrum für **8** (Lb 10 Hz)

Für das Signal-Rausch-Verhältnis ( $sino$ ) und die Scanzahl  $ns$  gilt:  $sino \propto \sqrt{ns}$ . Tabelle X zeigt einen Vergleich der für  $Q_8M_8$  erhaltenen Daten.

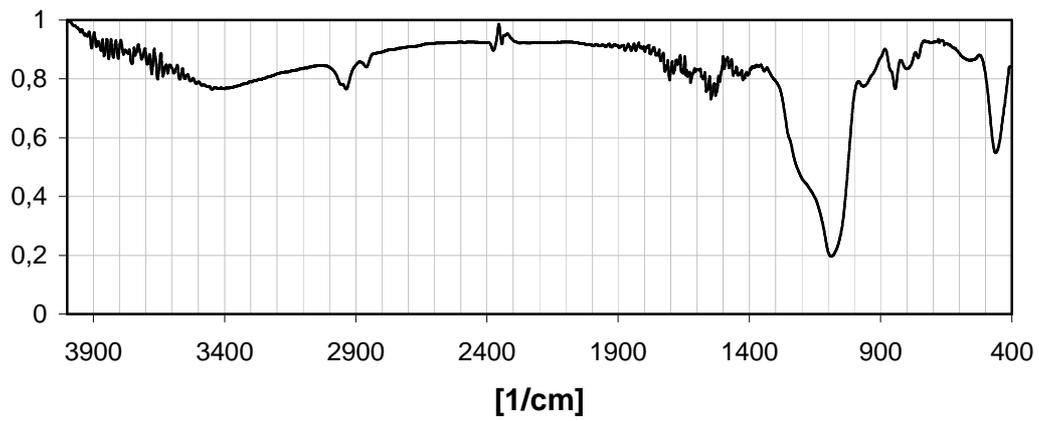
Tabelle 27: Daten für  $Q_8M_8$  für verschiedene Scanzahlen bei  $d_1 = 30$  s

Scanzahl $ns$	16	64	256	1024
Absolut. Integral der M-Gruppe [w. E.]	$2,00 \cdot 10^6$	$7,11 \cdot 10^6$	$2,93 \cdot 10^7$	$1,19 \cdot 10^8$
Absolut. Integral der Q-Gruppe [w. E.]	$1,06 \cdot 10^6$	$2,84 \cdot 10^6$	$1,20 \cdot 10^7$	$4,77 \cdot 10^7$
Linienbreiten [Hz] für $\delta$				
$\approx 12,1$ ppm	9,24	12,82	8,98	9,34
$\approx 11,8$ ppm	11,75	8,92	10,56	10,38
$\approx -107,9$ ppm	10,56	11,14	11,8	12,22
$\approx -108,2$ ppm	11,09	8,8	11,11	11,45
$\approx -108,9$ ppm	10,56	9,39	10,42	9,93
$\approx -109,3$ ppm	9,51	11,15	11,8	12,22
Verhältnis der Intensitäten für				
M-Gruppe	1 / 1	3,56 / 4	14,65 / 16	59,50 / 64
Q-Gruppe	1 / 1	2,68 / 4	11,32 / 16	44,96 / 64
(bezogen auf 16 scans, real/theoretisch)				

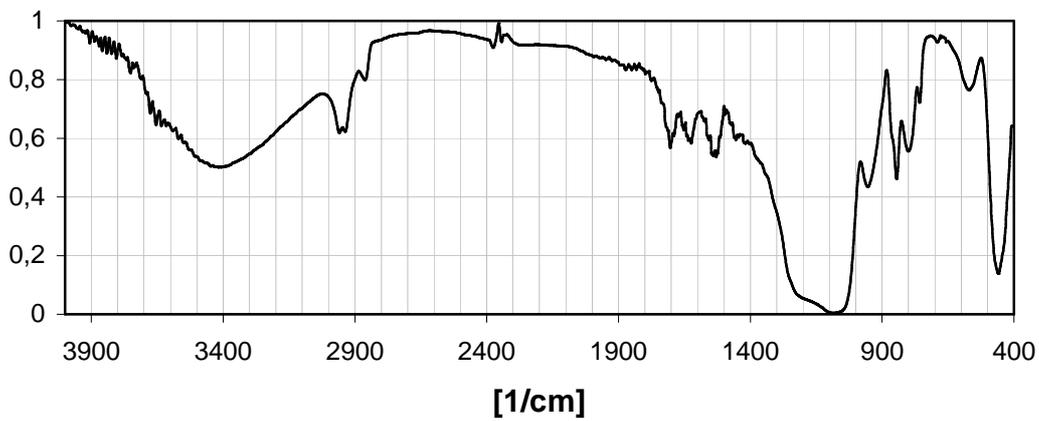
## 8.3 IR-Spektroskopie

a) **3**b) **4**c) **5/3a'**

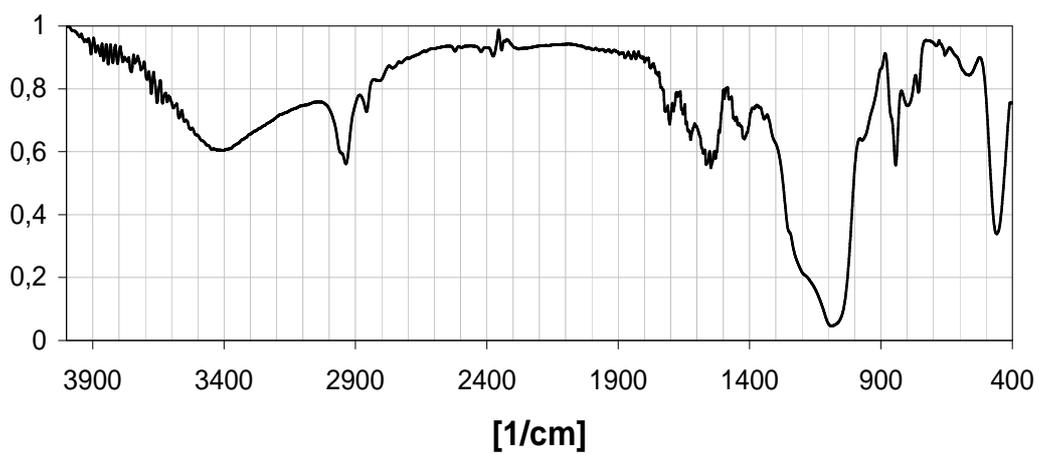
d) 9/1a



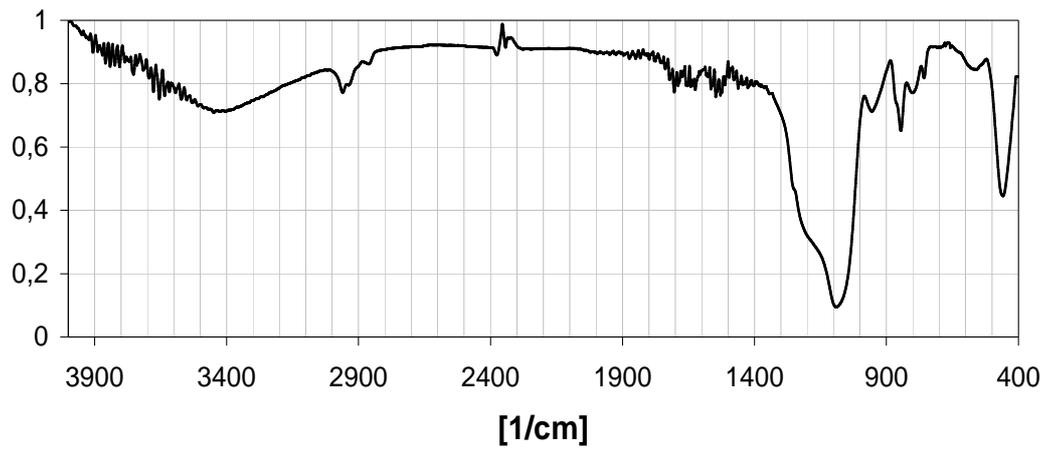
e) 9/1b



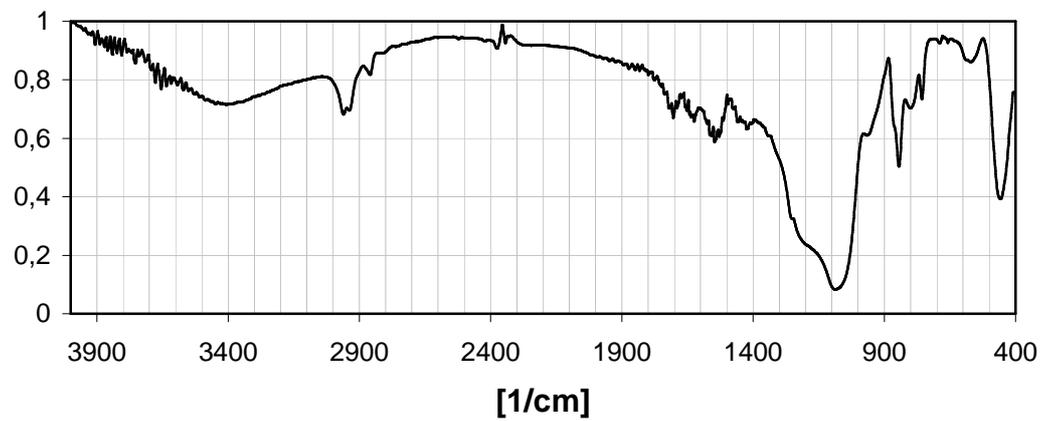
f) 9/1c



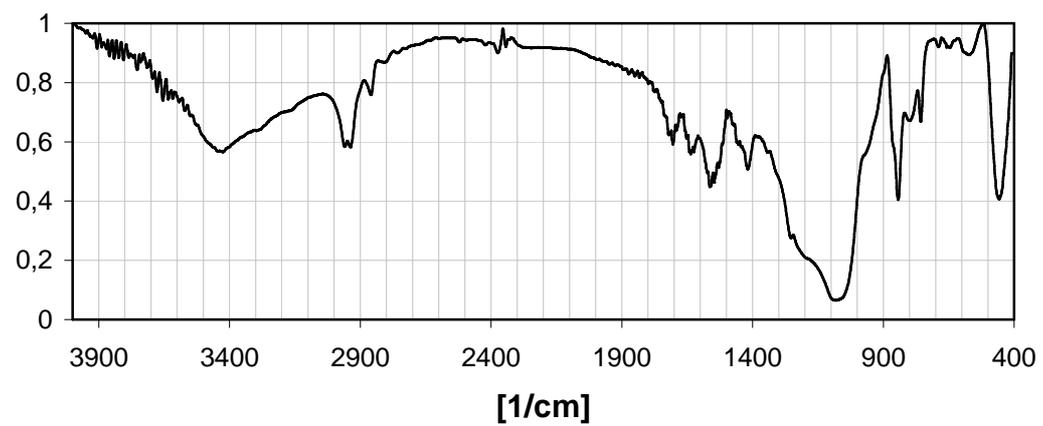
g) 9/2a



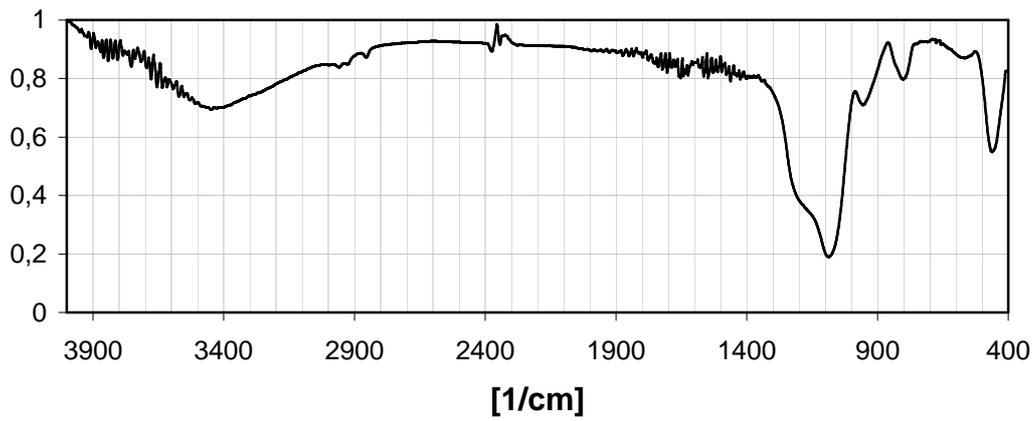
h) 9/2b



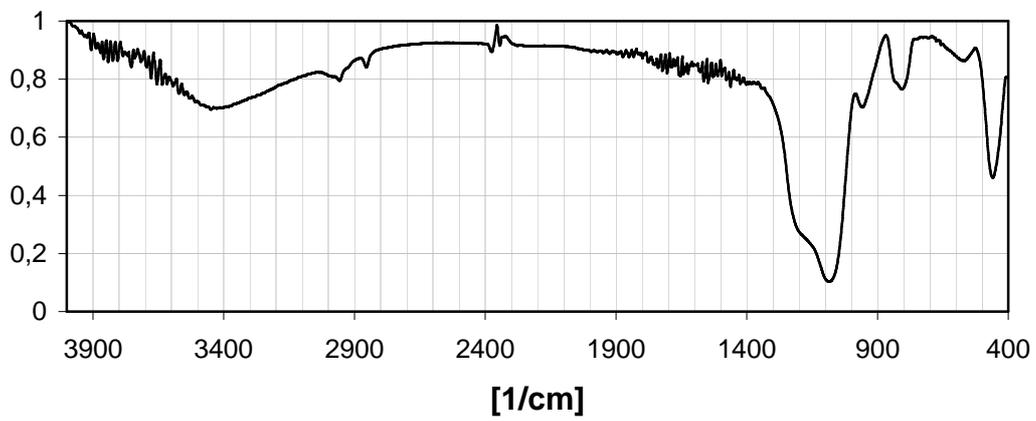
i) 9/2c



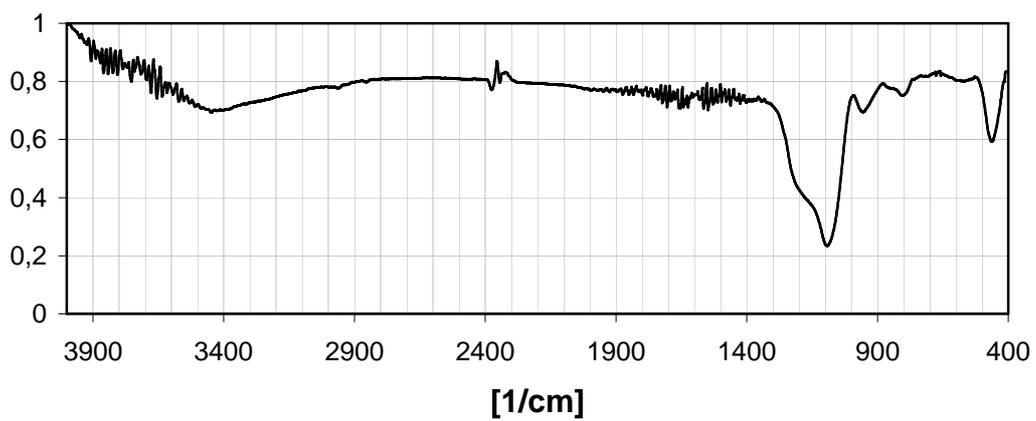
j) 11/1a



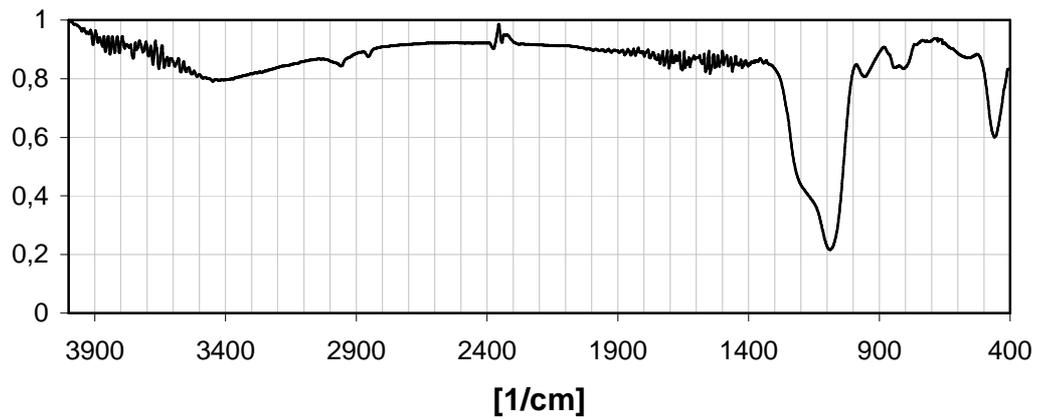
k) 11/1b



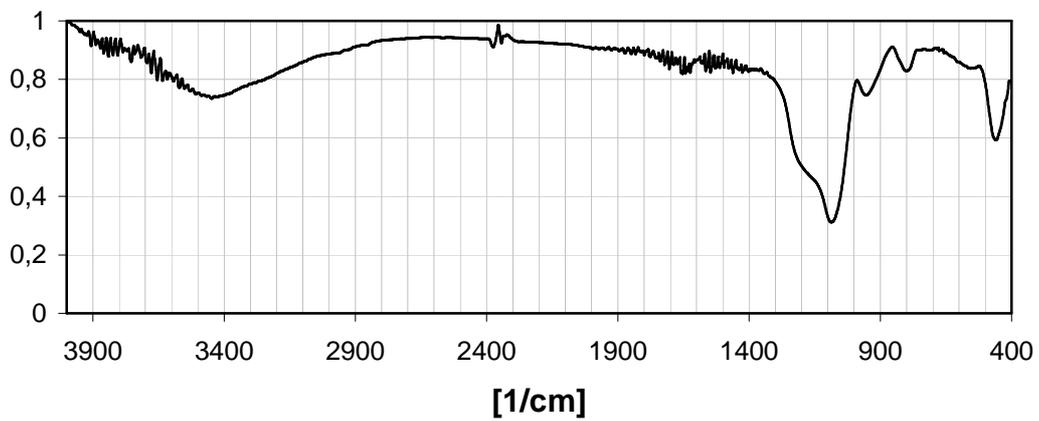
l) 11/2a



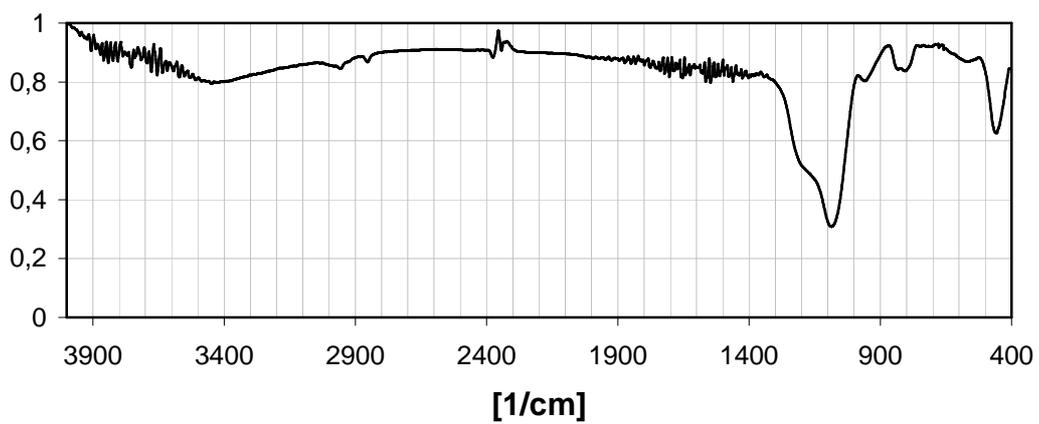
m) 11/2b



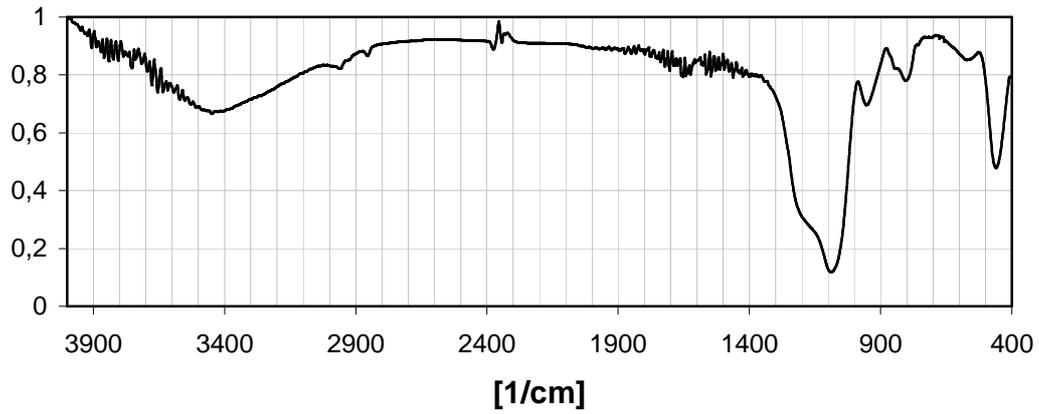
n) 11/3a



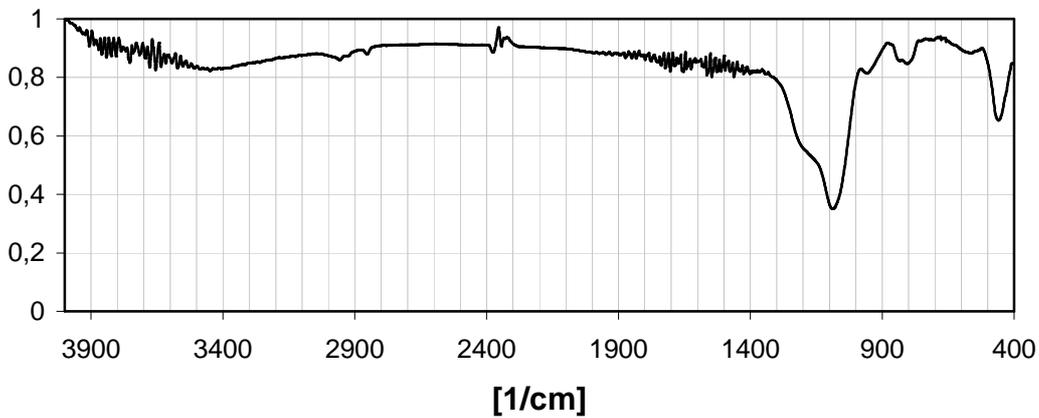
o) 11/3b



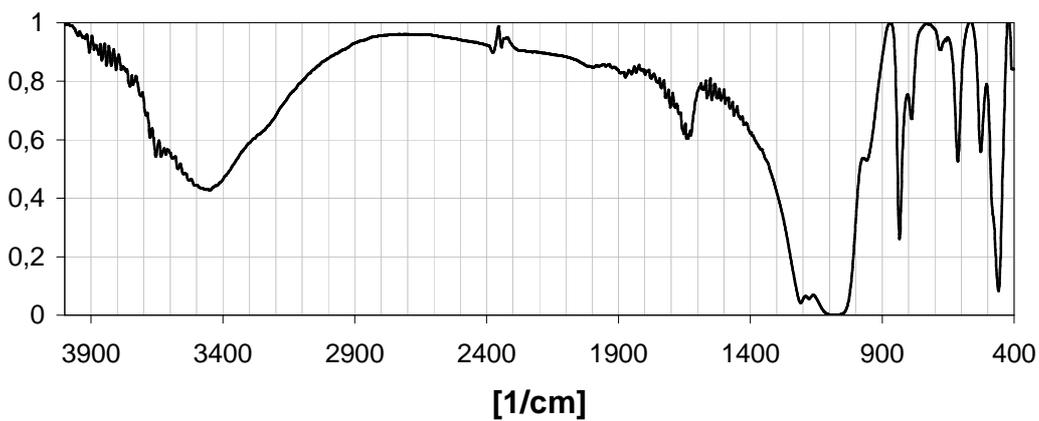
p) 11/4a



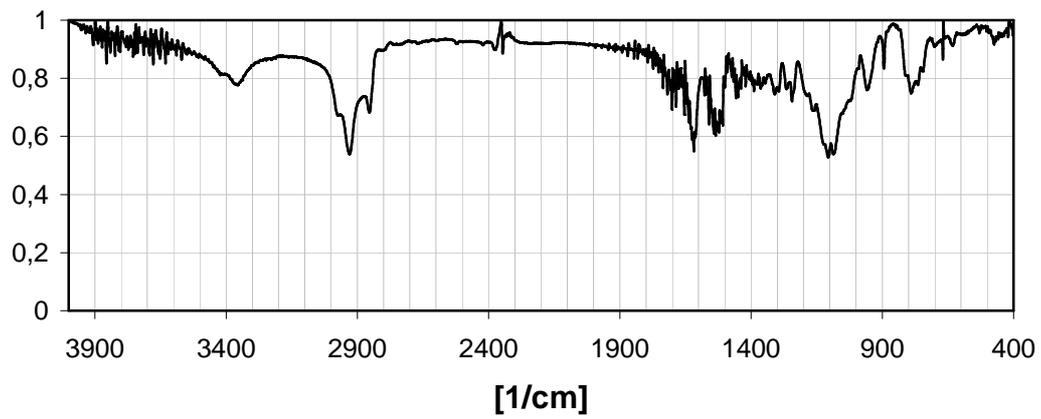
q) 11/4 b



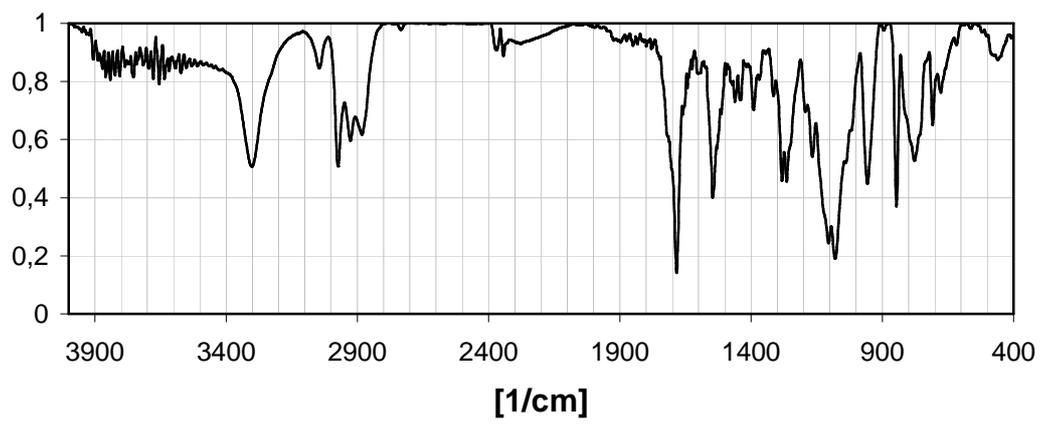
r) Y200



## s) CySi



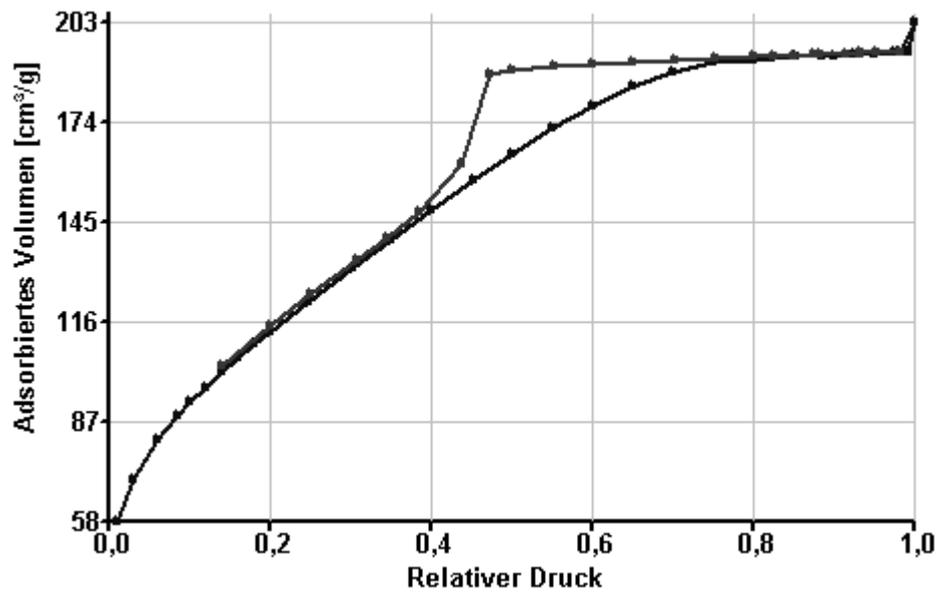
## t) PySi



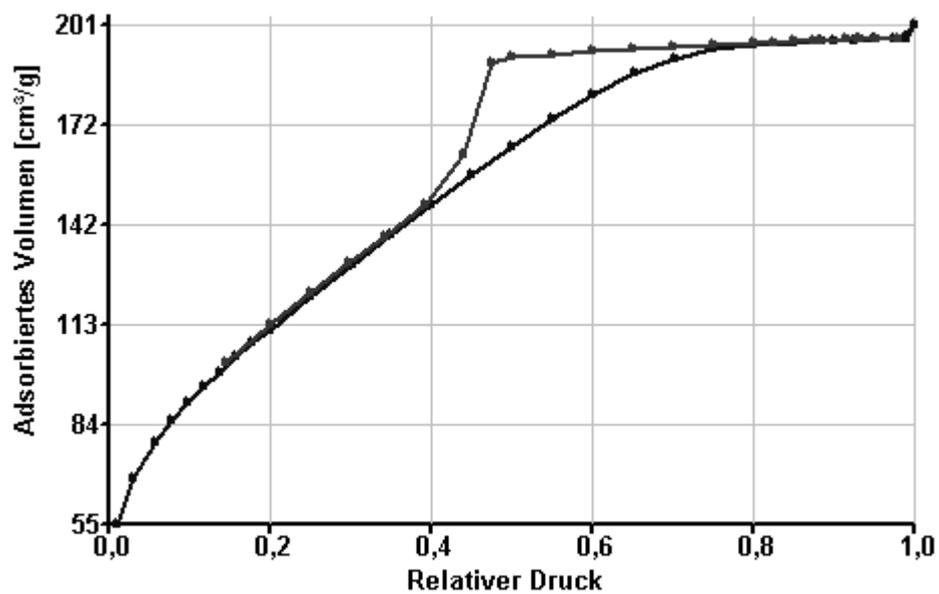
## 8.4 Diagramme der BET/BJH-Untersuchungen

Adsorptions-/Desorptionsisothermen für N<sub>2</sub> bei 77 K

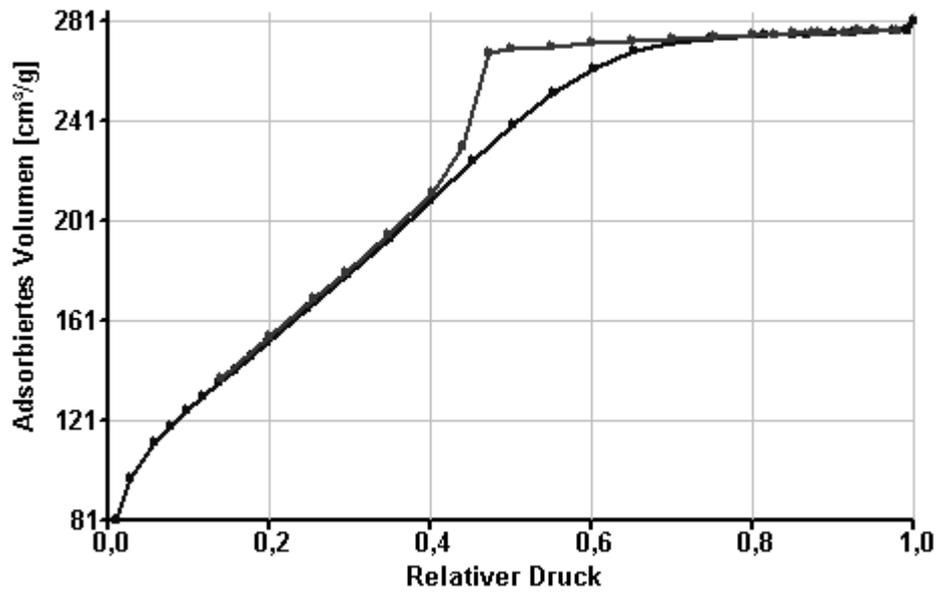
a) 3



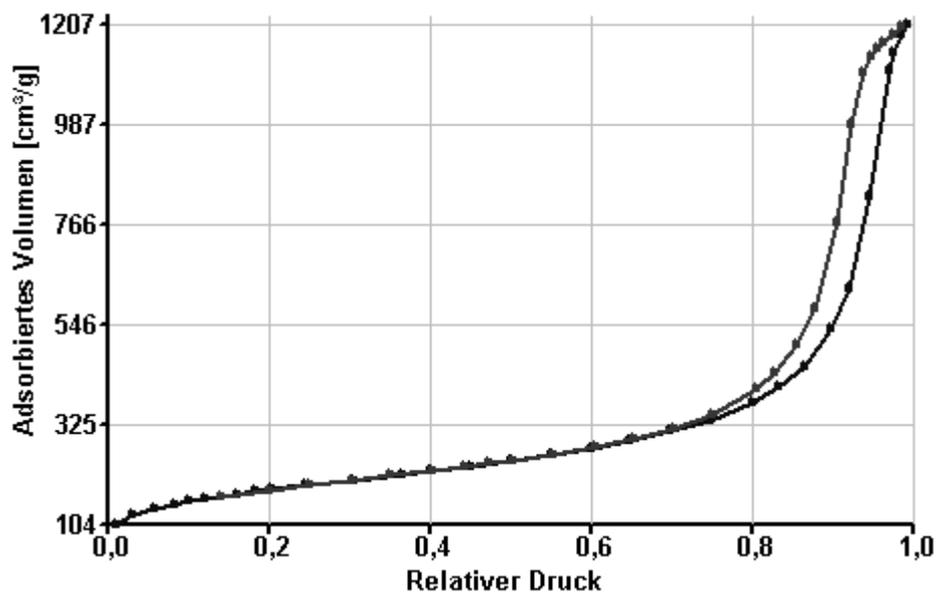
b) 3'



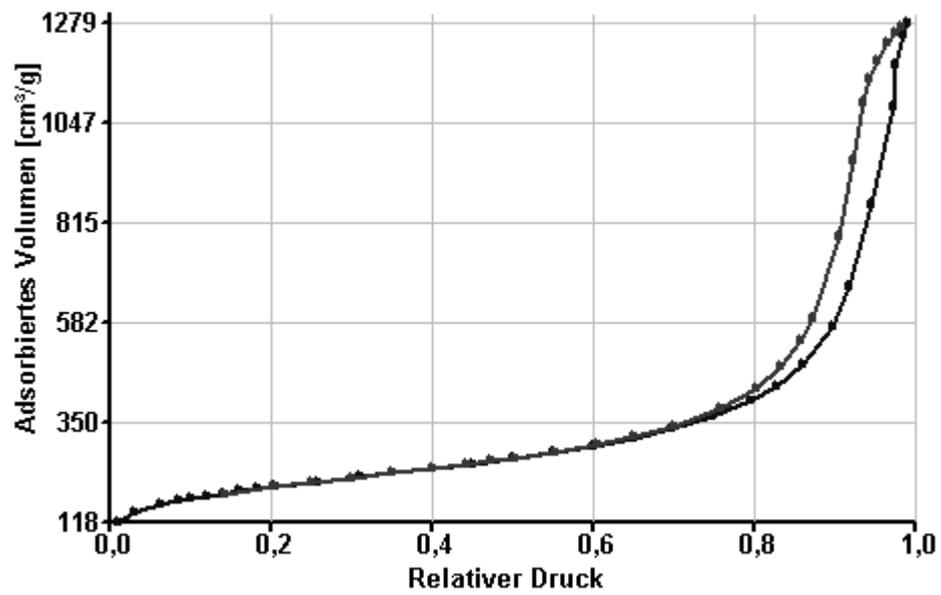
c) 4



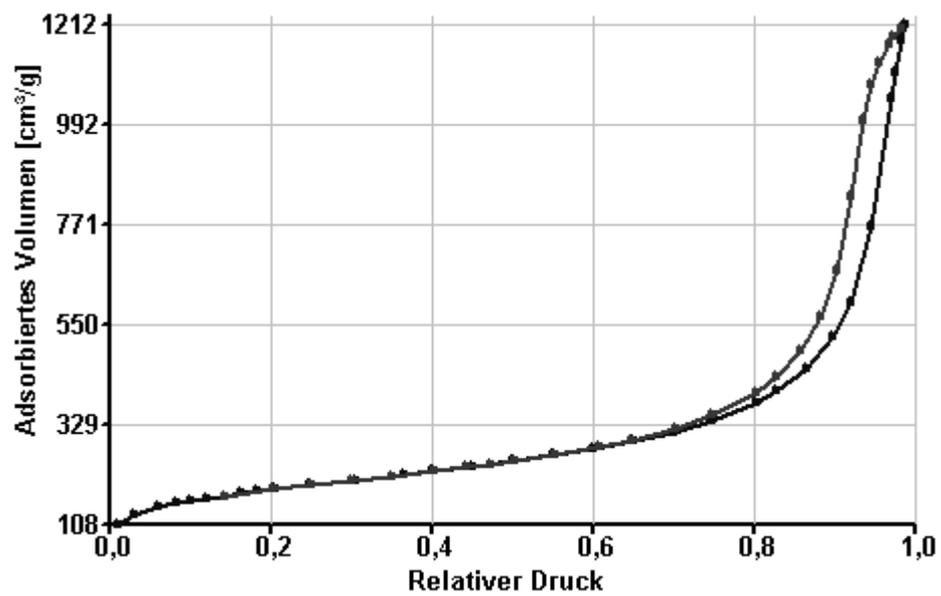
d) 5/1b



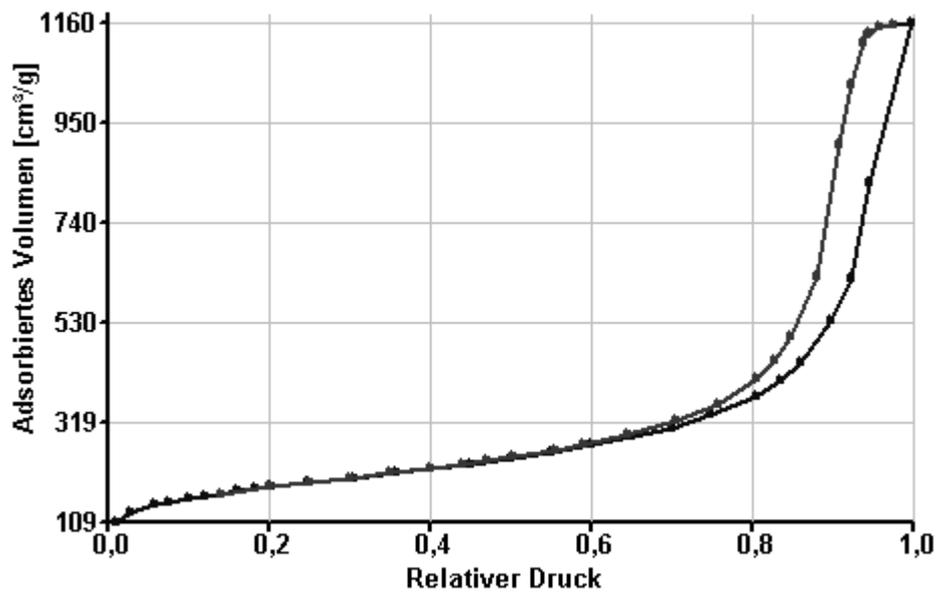
e) 5/2b



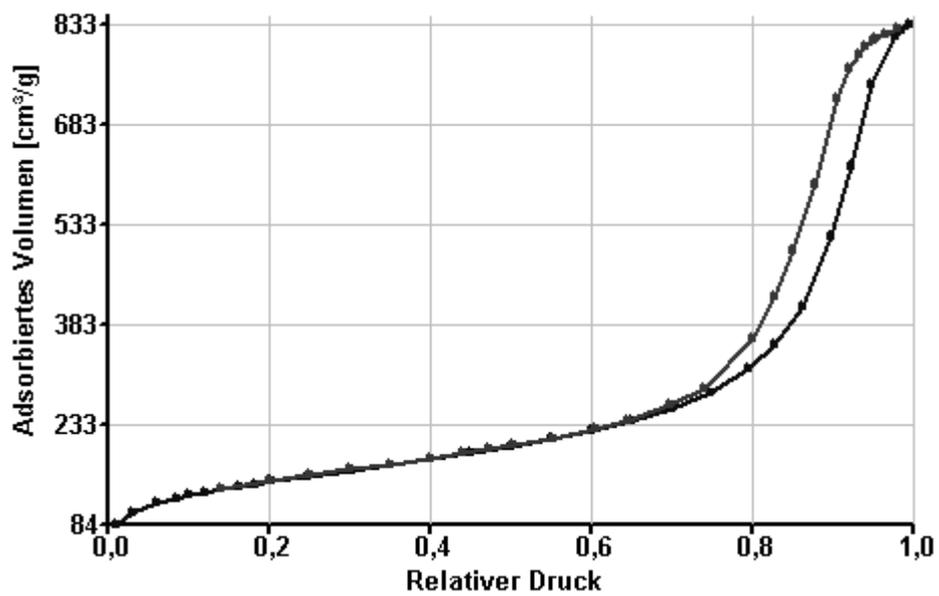
f) 5/3b



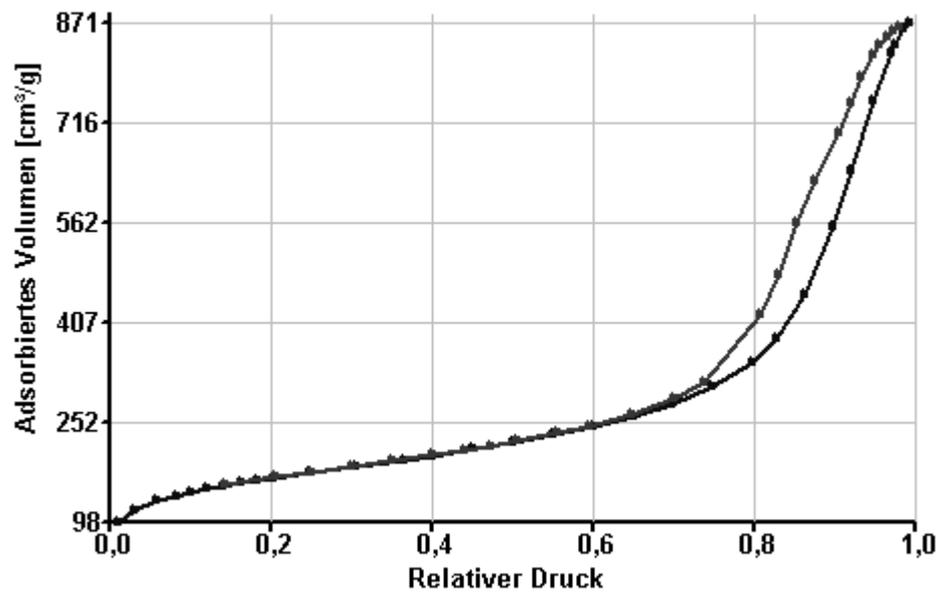
g) 5/3a



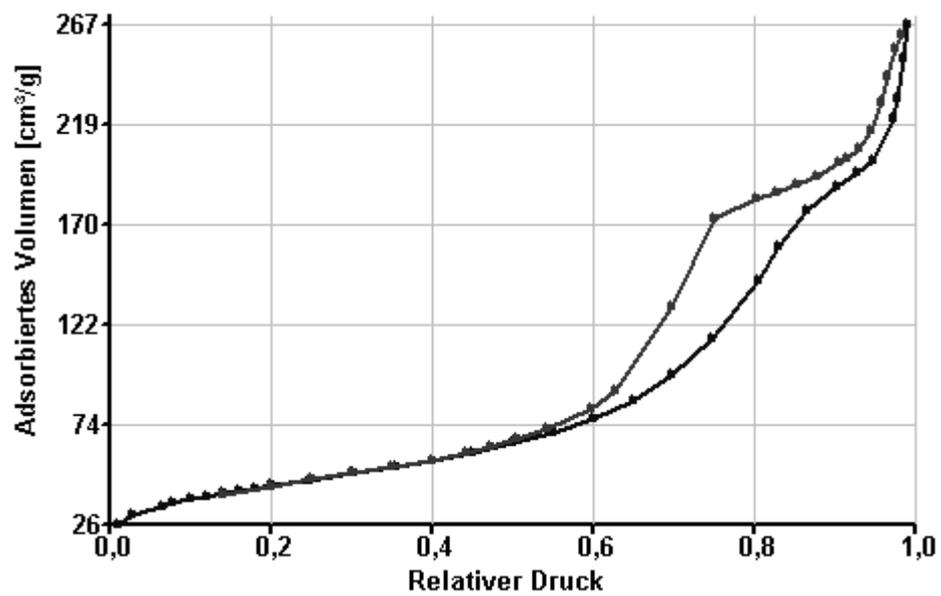
h) 6/1



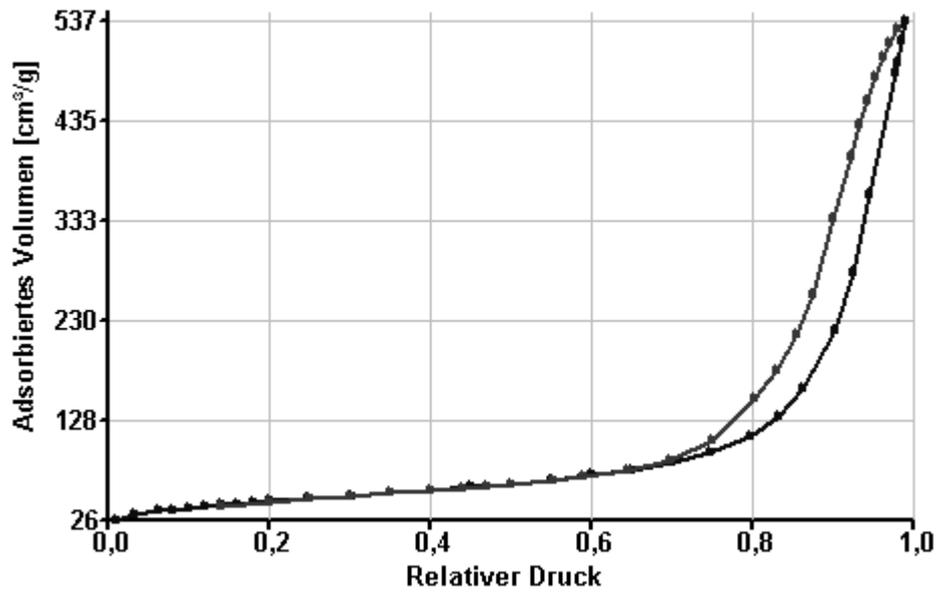
i) 6/2



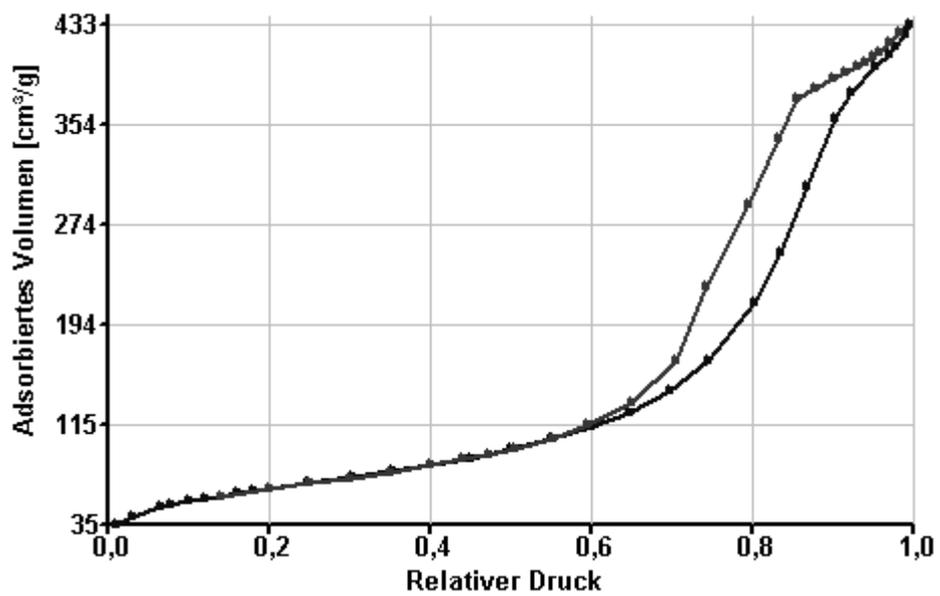
j) 7a



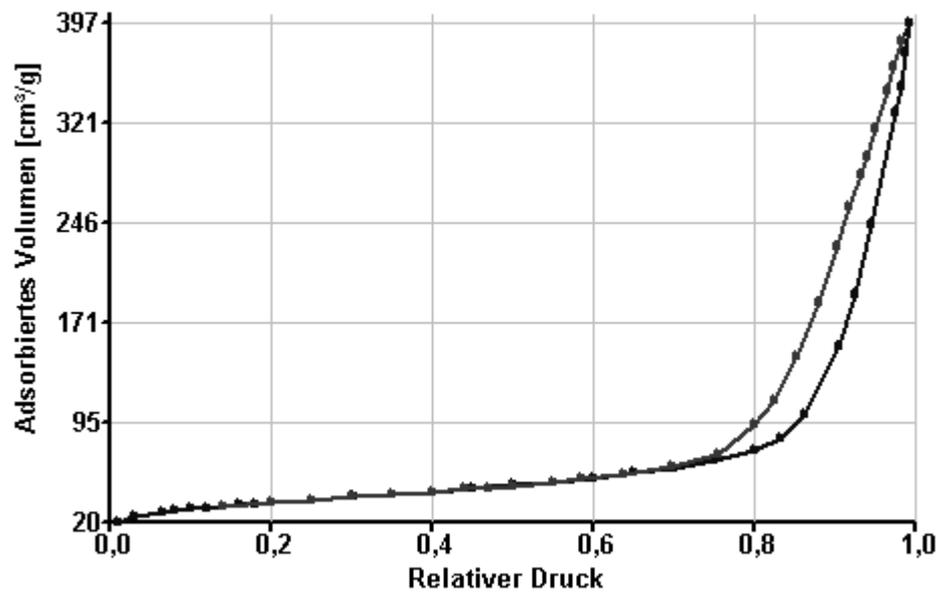
k) 7b



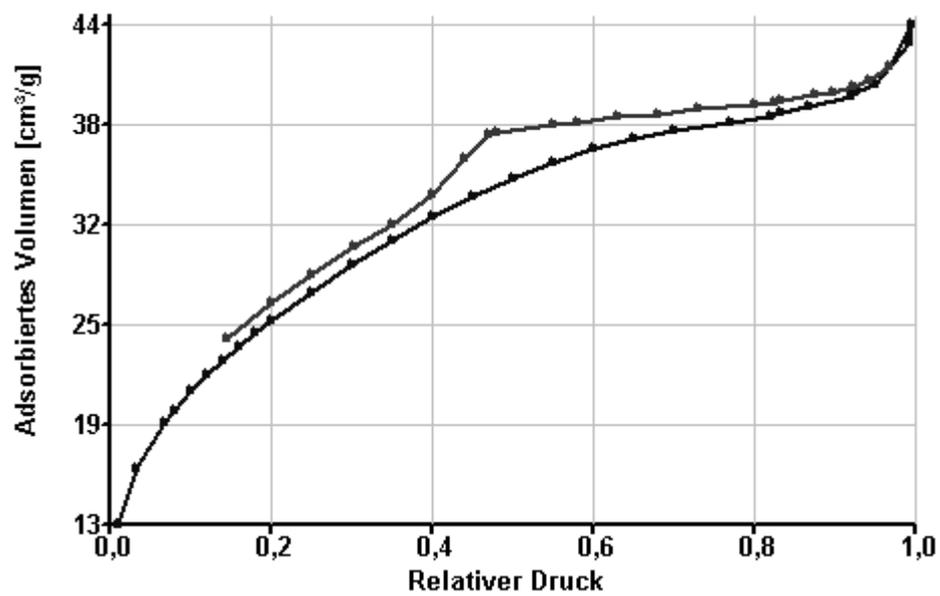
l) 7c



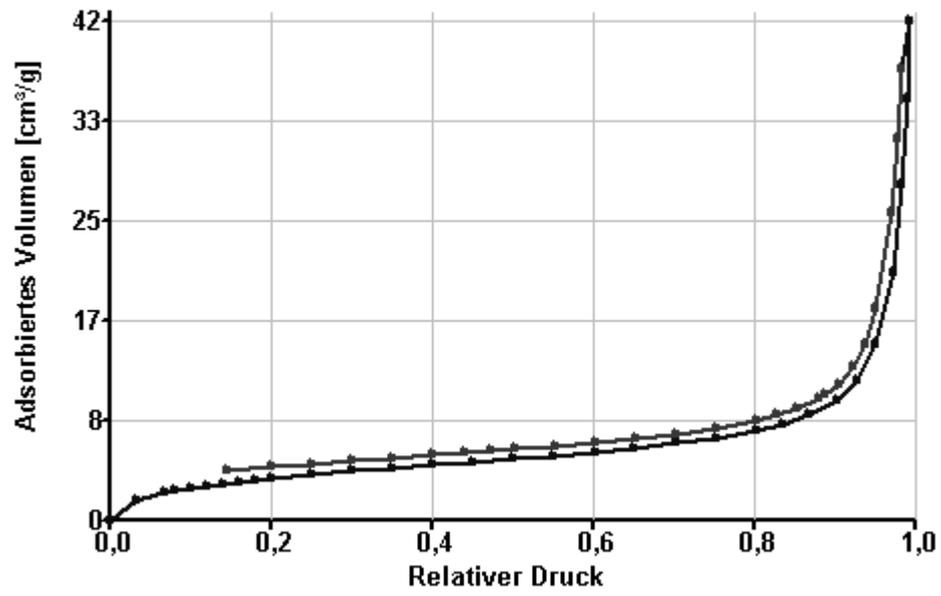
m) 7d



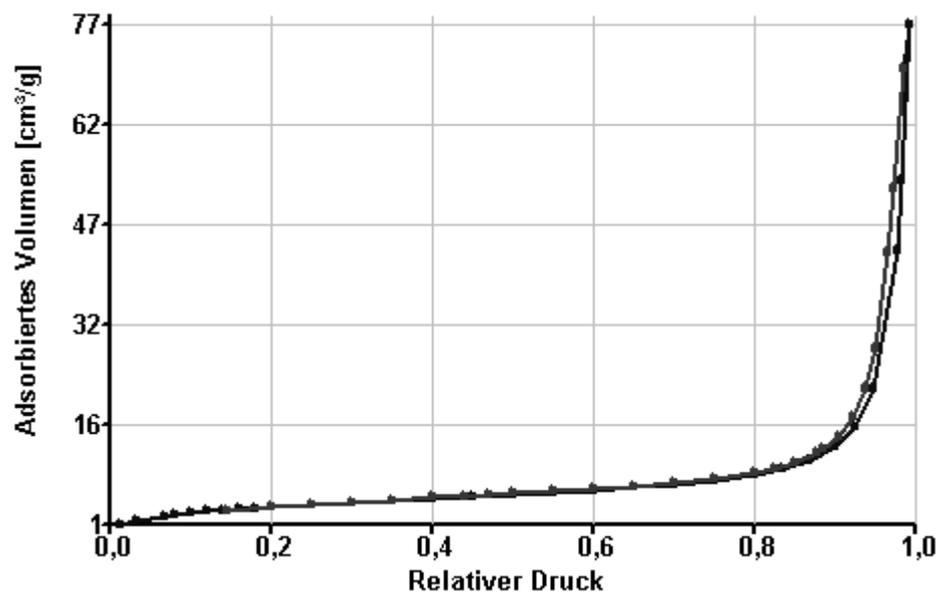
n) 8



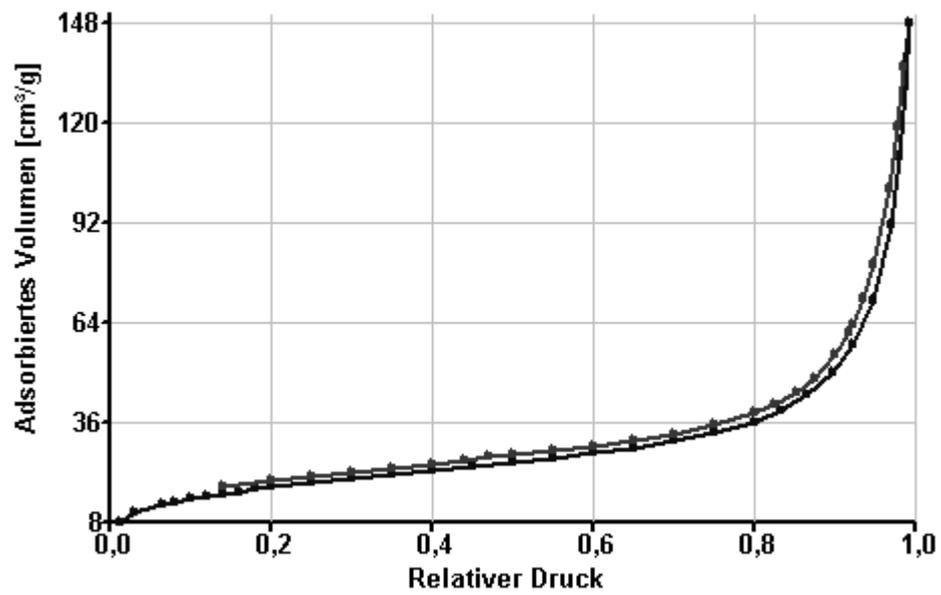
o) 9/1a



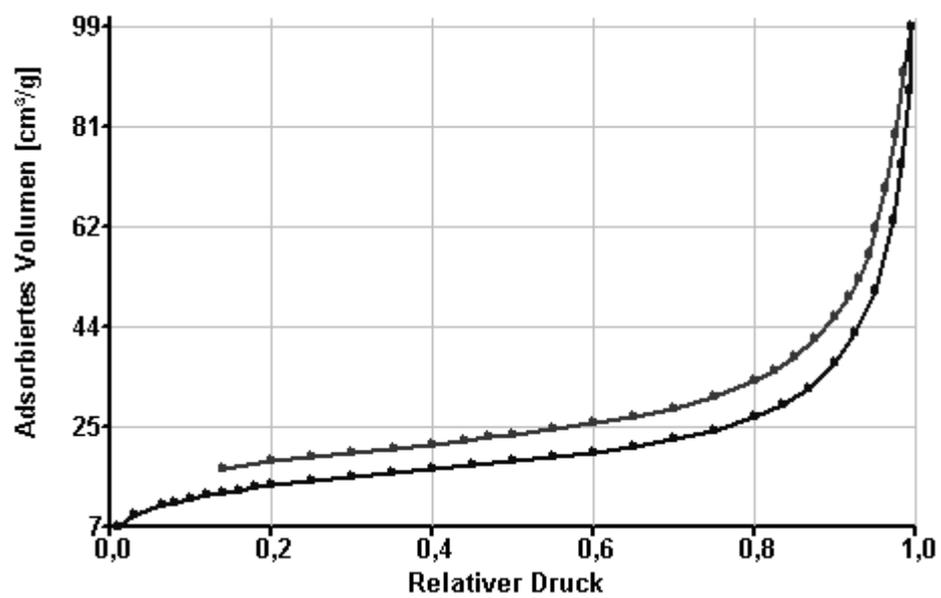
p) 9/1b



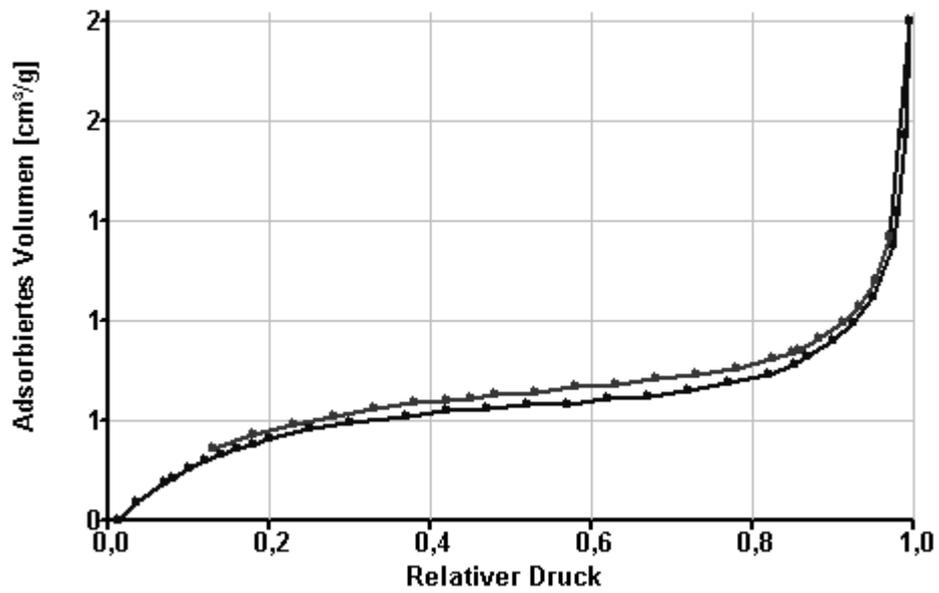
q) 9/1c



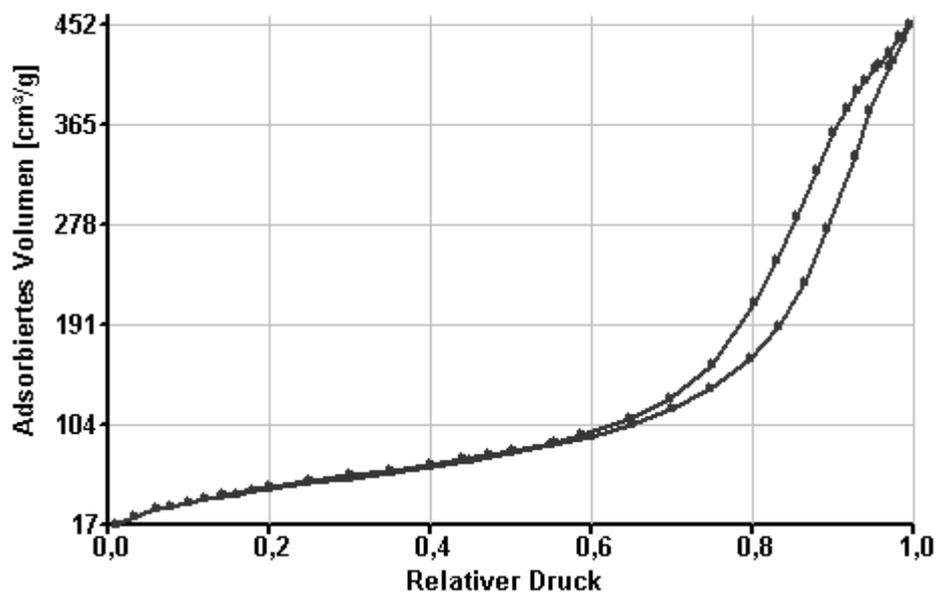
r) 9/2a



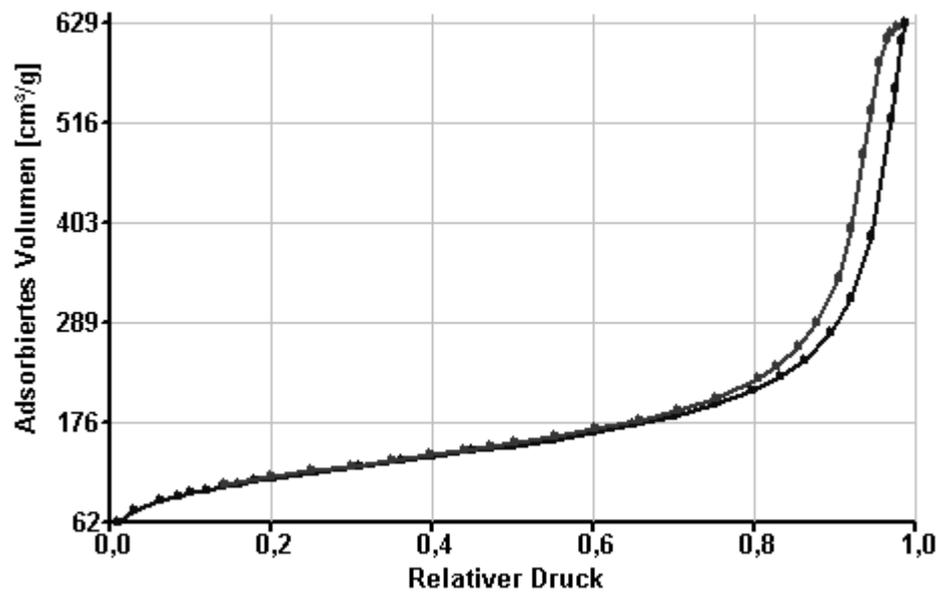
s) 9/2c



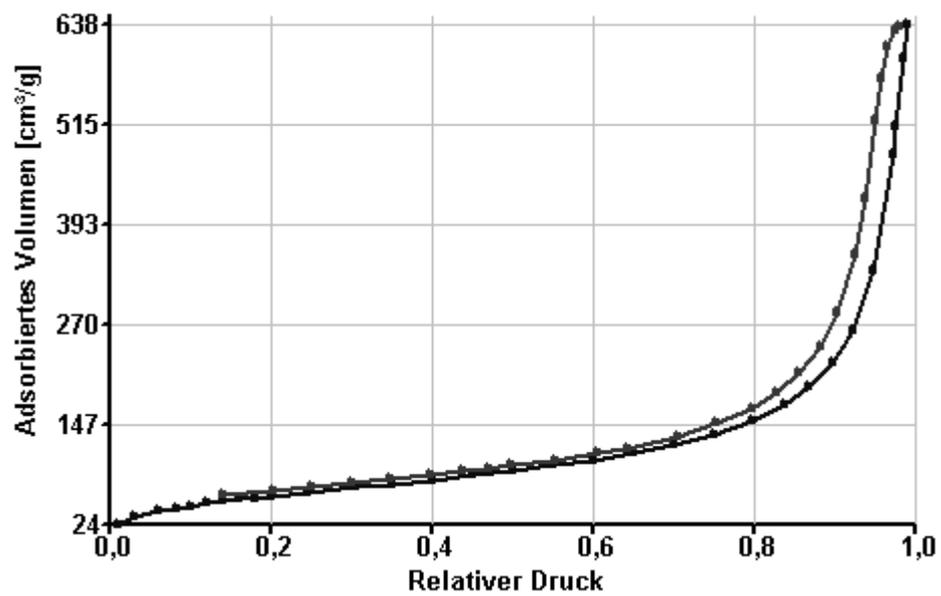
t) 10



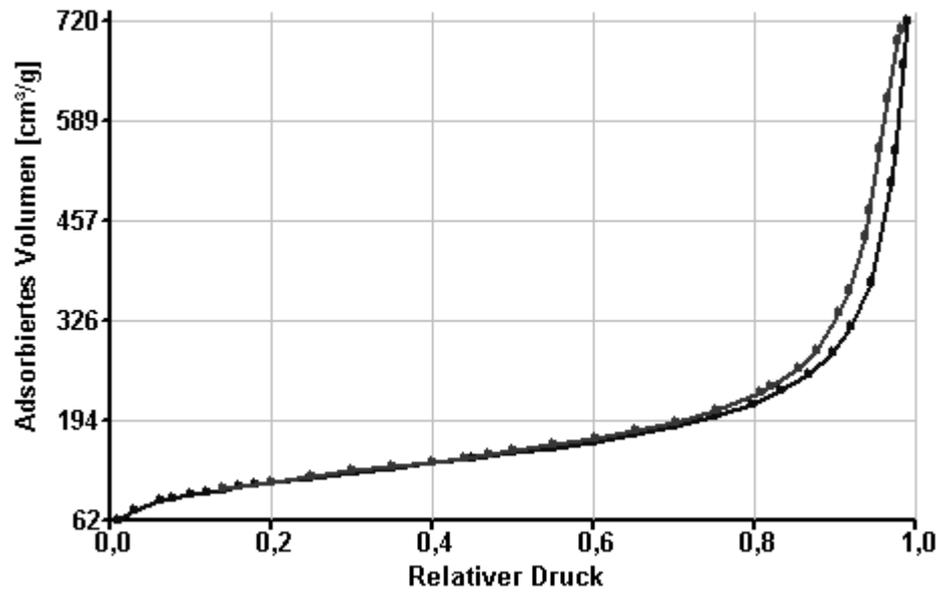
u) 11/1a



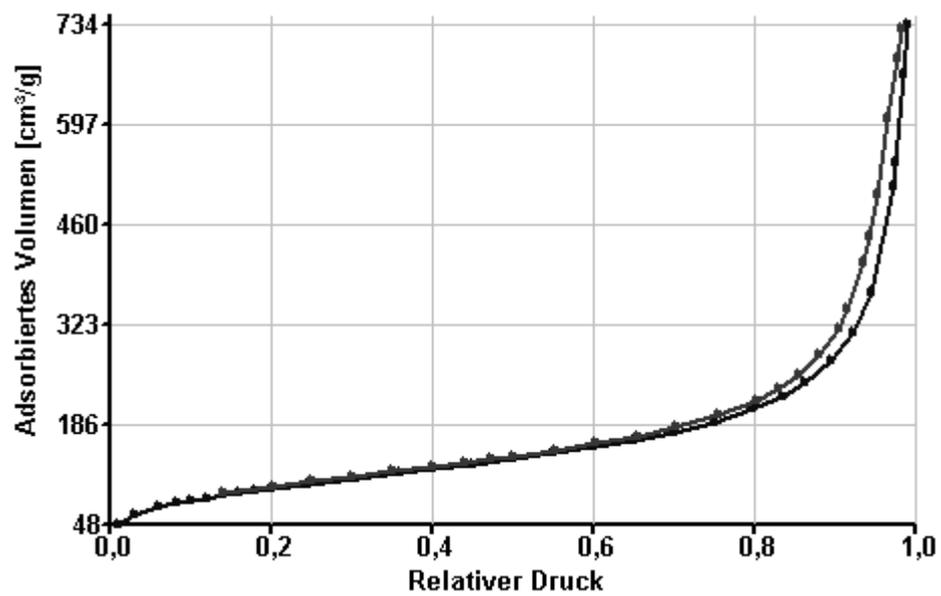
v) 11/1b



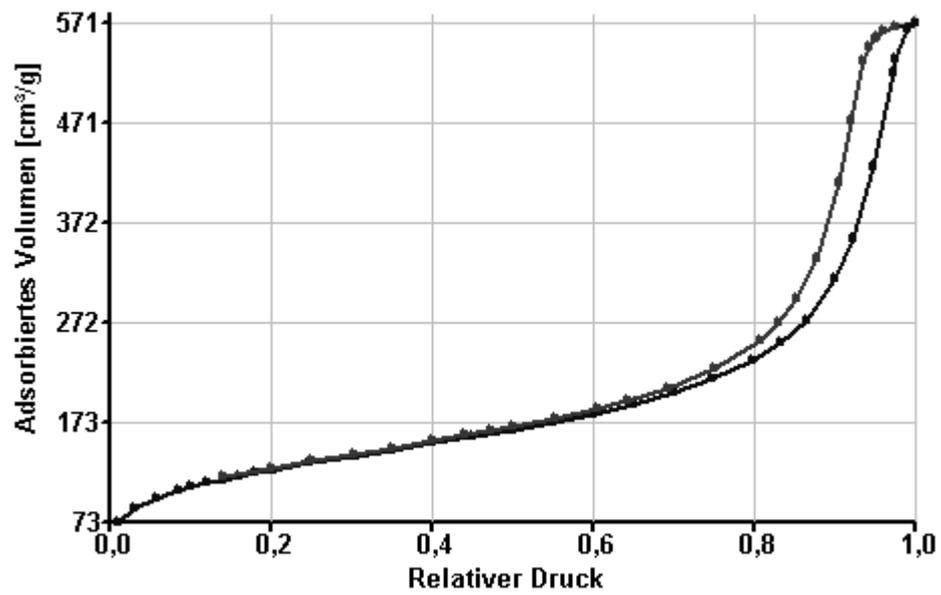
w) 11/2a



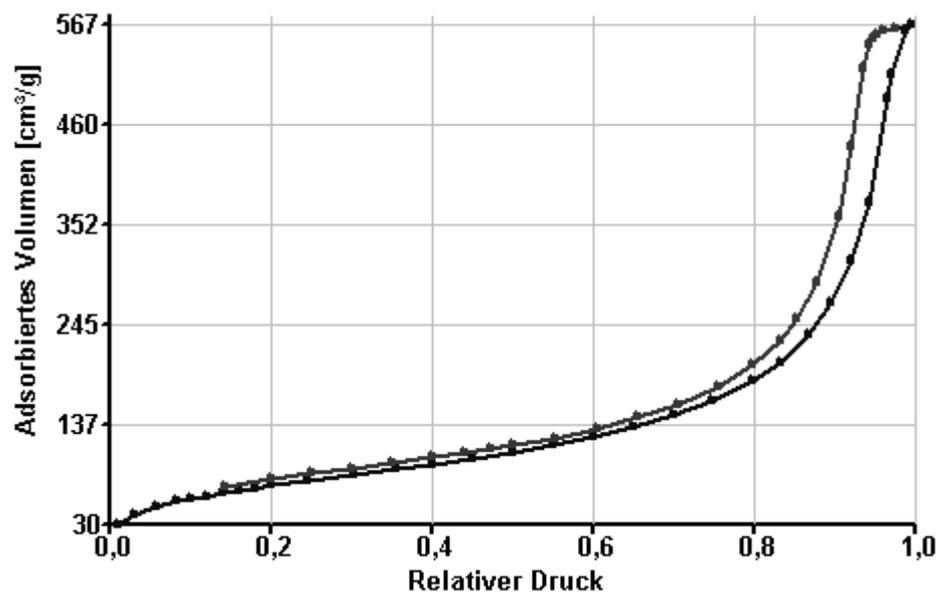
x) 11/2b



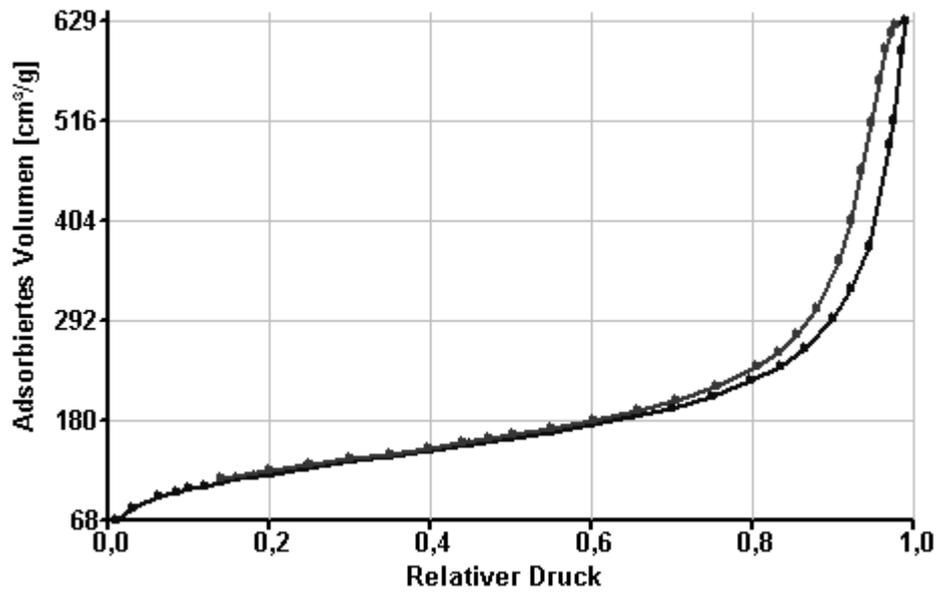
y) 11/3a



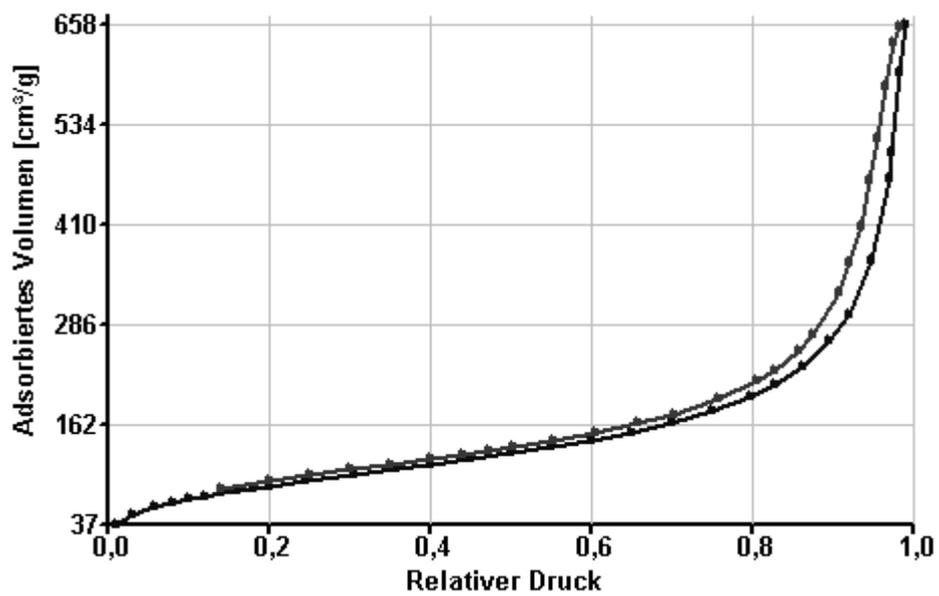
z) 11/3b



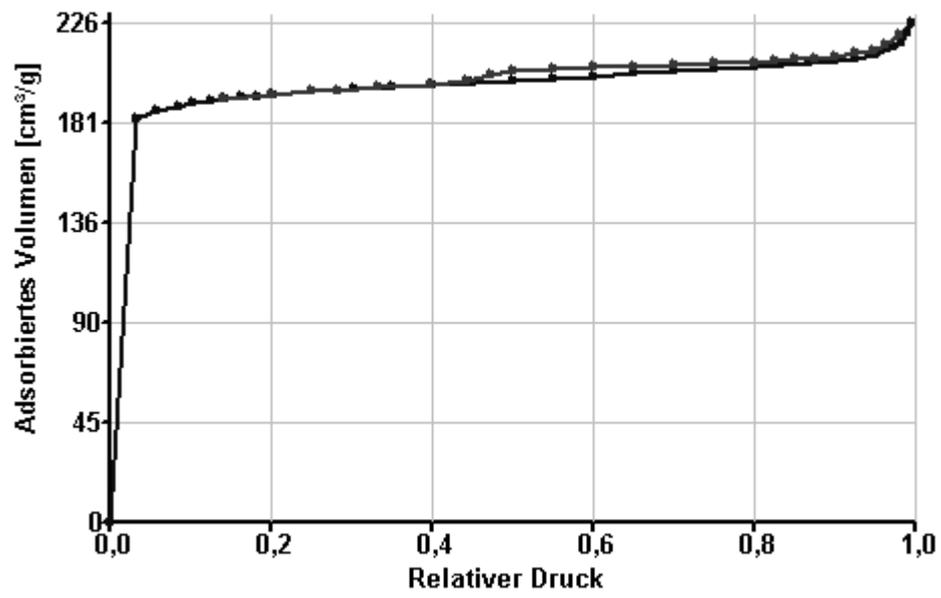
z1) 11/4a



z2) 11/4b



z3) Y200

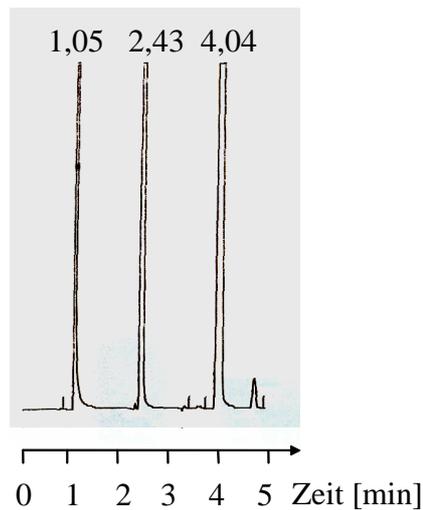


## 8.5 Trennverhalten/Gaschromatographie

Durch mehrmaliges Messen einer Ausgangsmischung von Ethanol, Heptan und THF (zu etwa gleichen Teilen von ungefähr 2 mL) wurde die der Anfangskonzentration entsprechende Größe des relativen Flächenintegrals für jede einzelne Verbindungen bestimmt und gemittelt. Dazu wurden die absoluten Flächenintegrale aller drei Komponenten durch den Integrator addiert und die prozentualen Anteile für jede Verbindung automatisch errechnet. Abbildung 52 zeigt das Gaschromatogramm der Mischung und die für jeden Bestandteil typische Retentionszeit.

Abbildung 52: Gaschromatogramm einer Mischung  
von Ethanol, THF und Heptan

Ethanol THF Heptan



Nach Zugabe der Mischung zu dem zu untersuchenden Material wurde durch GC-Messungen der zeitabhängige Verlauf des materialspezifischen Absorptionsverhaltens dokumentiert. Die graphische Auswertung zeigt die Abweichung der Flächenintegrale für GC-Messungen der überstehenden Lösung in Bezug zu denen der ursprünglichen Lösung in Prozent und für jede Komponente einzeln referenziert.

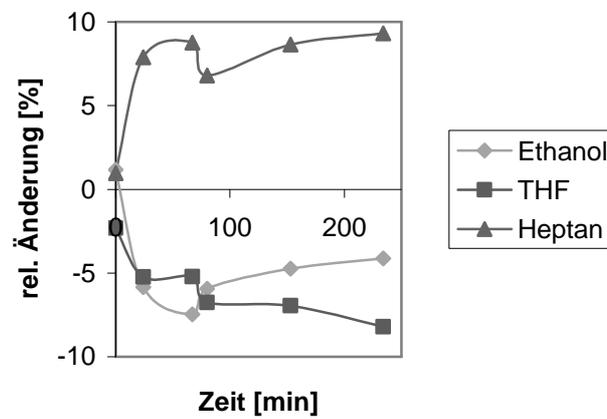
Für die relative Änderung einer Komponente in Abhängigkeit von der Zeit gilt:

$$\text{rel. Änderung (t)} = (F(t) - F_0) / F_0 * 100 \%$$

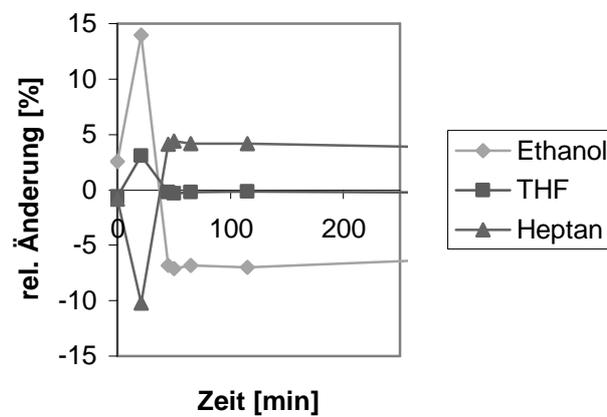
mit  $F_0$ ...relatives Flächenintegral, das dem ursprünglichen Anteil der jeweiligen Komponente entspricht

$F(t)$ ...zur Zeit t bestimmtes relatives Flächenintegral, das dem momentanen Anteil der jeweiligen Komponente entspricht

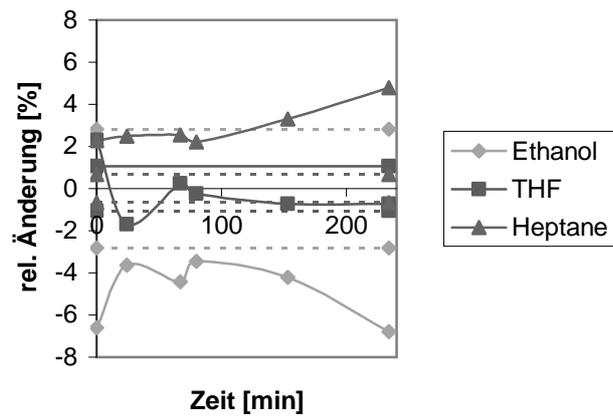
a) 3



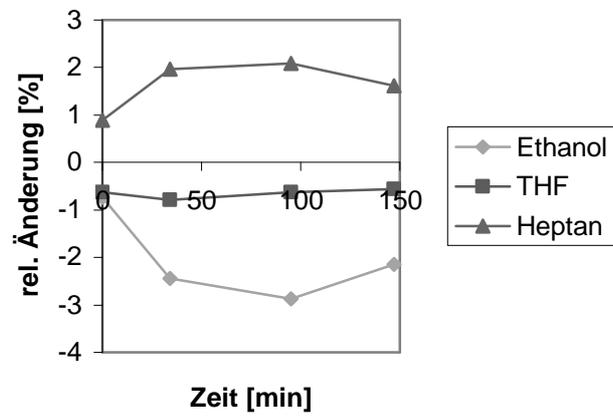
b) 4



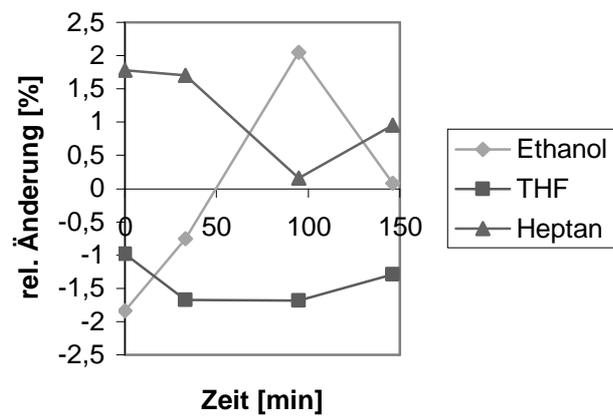
c) 8



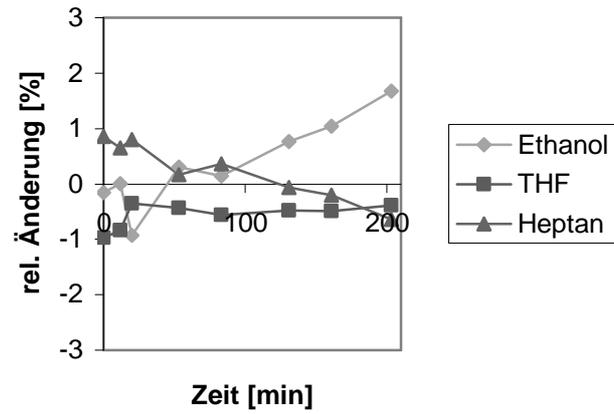
d) 9/1a



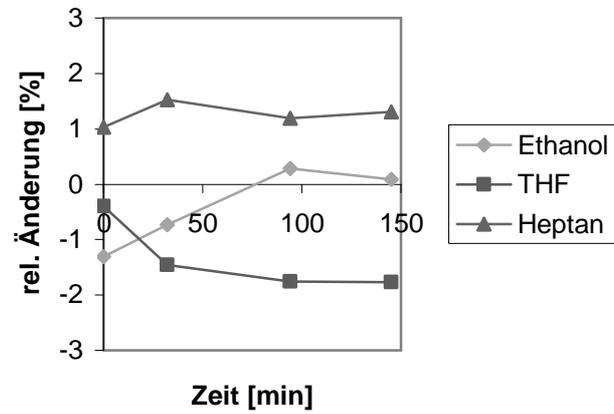
e) 9/1b



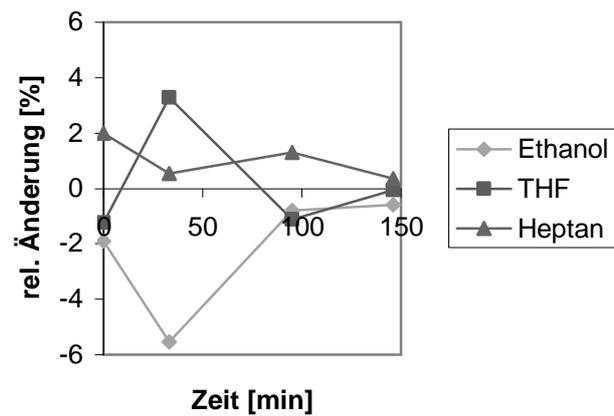
f) 9/1c



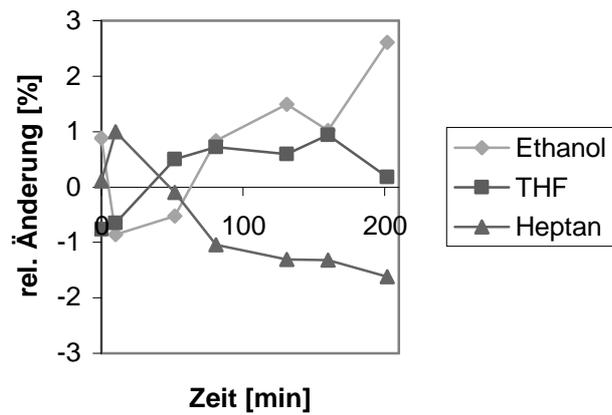
g) 9/2a



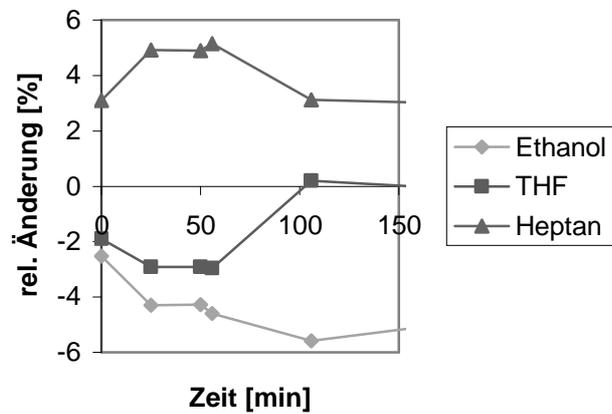
h) 9/2b



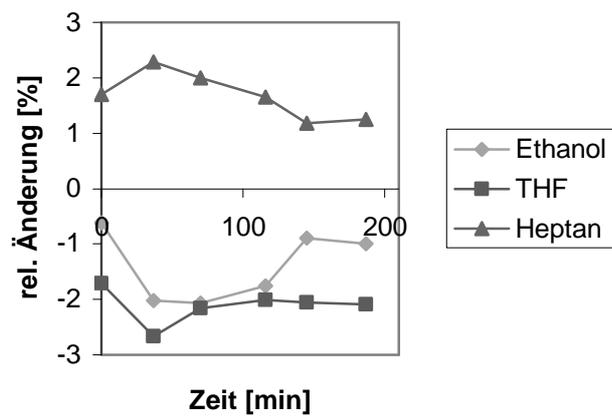
i) 9/2c



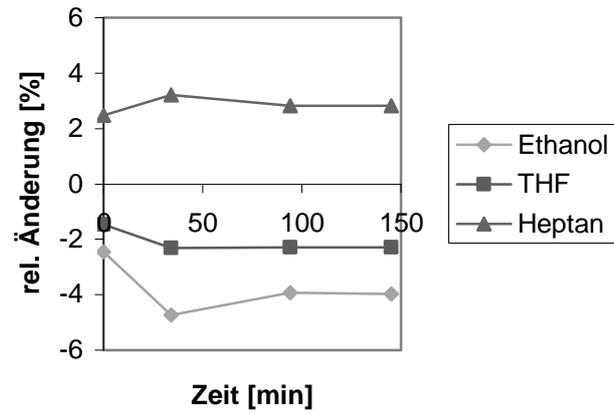
j) 11/1a



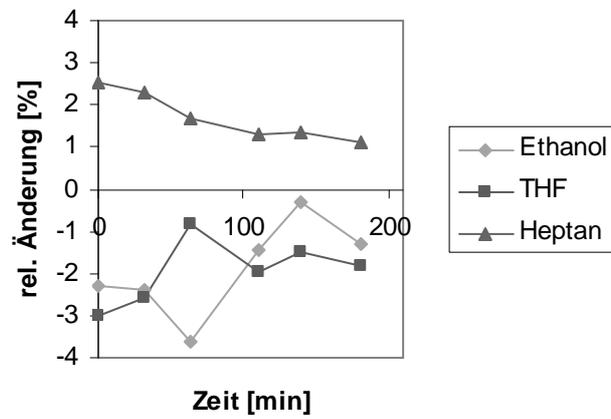
k) 11/1b



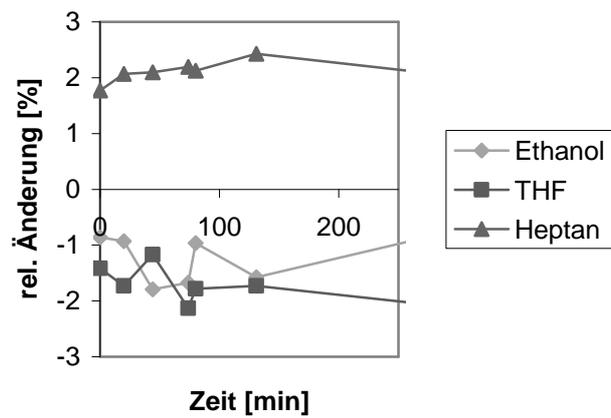
l) 11/2a



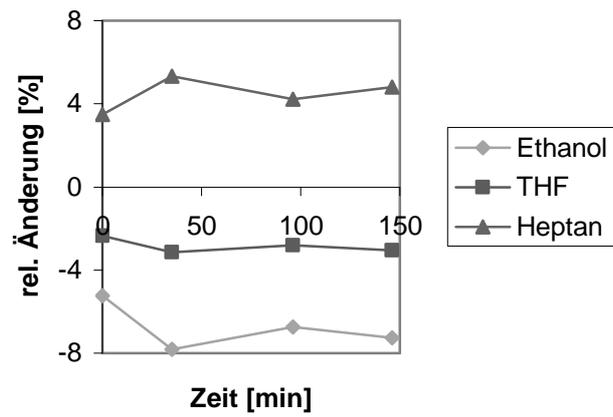
m) 11/2b



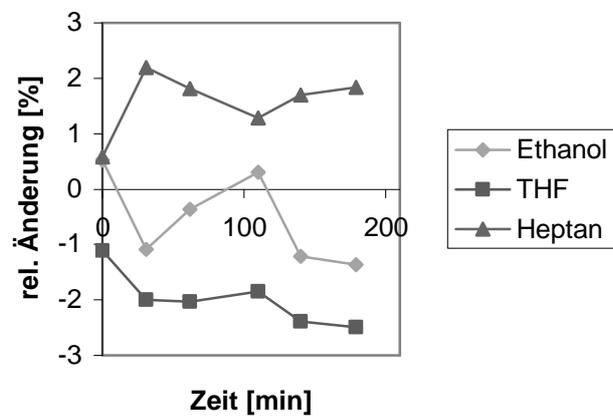
n) 11/2b nach BET (27 h bei 50 °C getrocknet)



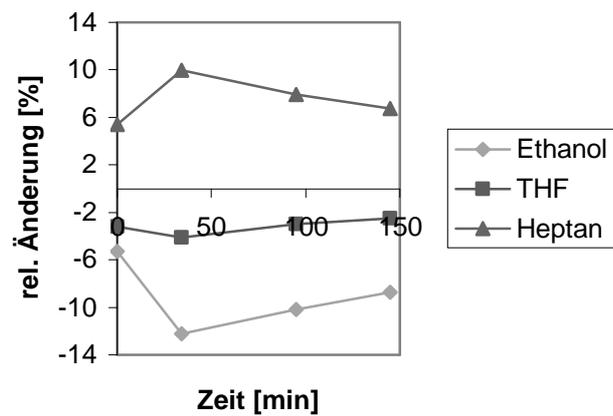
o) 11/3a

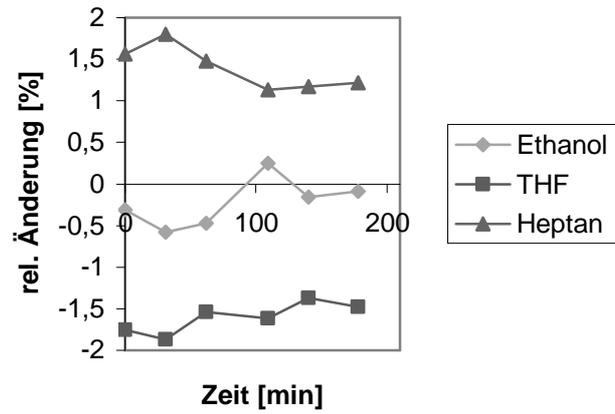
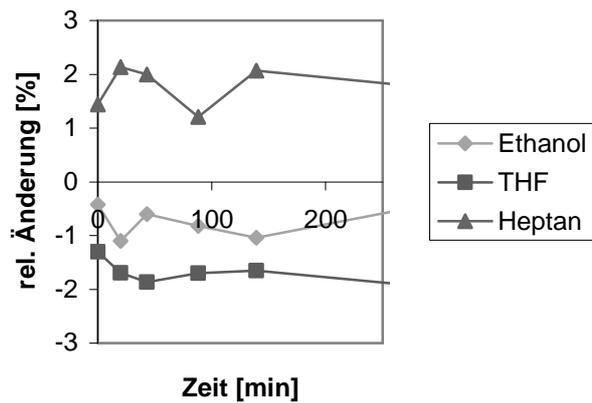


p) 11/3b

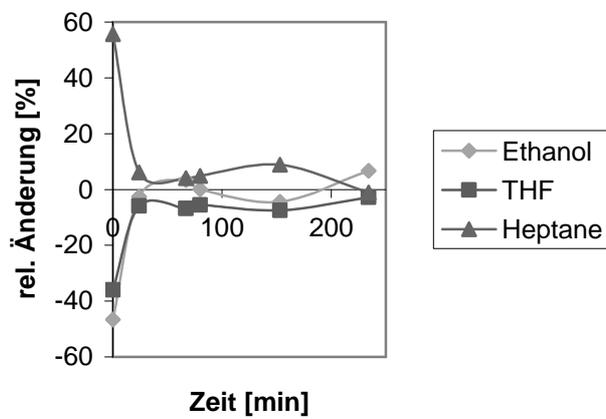


q) 11/4a



r) **11/4b**s) **11/4b** nach BET (8h bei 50 °C im Vollvakuum getrocknet)

t) Y200



## 8.6 Physikalische Daten

$$R = 83,415 \text{ bar cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_L = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ mol}^{-1}$$

Kritische Daten<sup>67</sup>:

	<b>Methanol</b>	<b>Ethanol</b>	<b>n-Hexan</b>	<b>n-Heptan</b>	<b>THF</b>
<b>p<sub>k</sub> [bar]</b>	80,97	61,48	30,25	27,40	51,90
<b>T<sub>k</sub> [K]</b>	512,64	513,92	507,60	540,20	540,20
<b>V<sub>k</sub> [cm<sup>3</sup>/mol]</b>	118,00	167,00	368,00	428,00	224,00

Dielektrische Konstanten<sup>76</sup> für

Ethanol 24,55

n-Hexan 1,89

THF 7,58

Viskositäten bei 20 °C von flüssigem

Ethanol 1,3 cP

n-Hexan 0,3 cP

n-Heptan 0,4 cP

THF 0,3 cP

(berechnet nach Orrick und Erbar)<sup>67</sup>

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$$

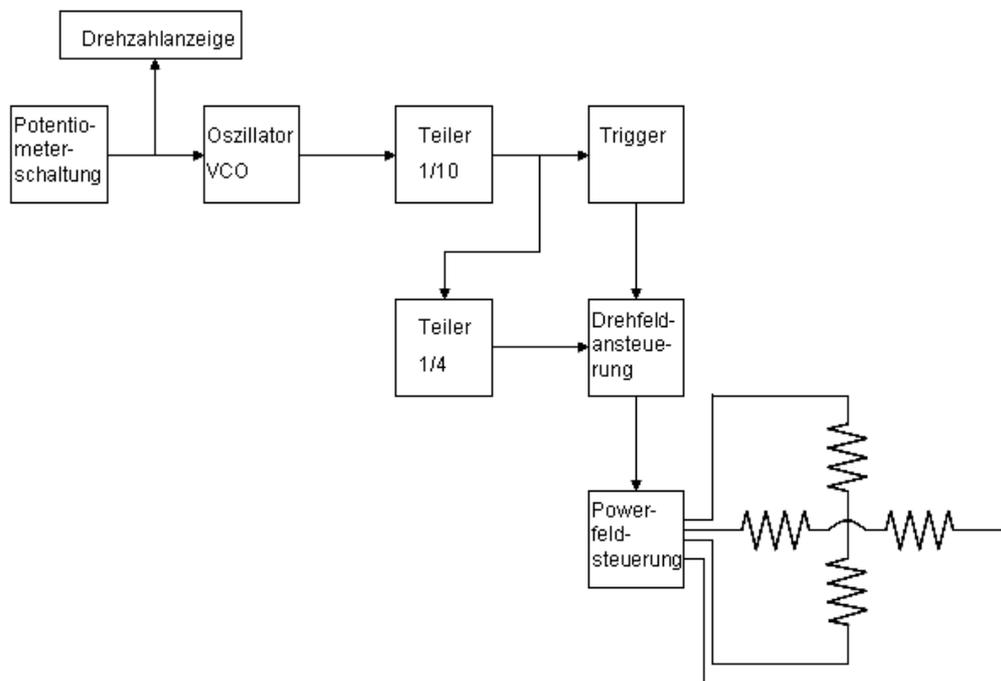
$$1 \text{ cp} = 0,01 \text{ Poise} = 0,01 \text{ dyn s/cm}^2 = 0,1 \text{ N s/m}^2$$

Eigenschaften von Y200<sup>78</sup>: Faujasit-Zeolit, Fd3m, Einheitszelle mit 8 Superkäfigen (zugänglich für H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>), 8 Sodalitkäfigen (unzugänglich für H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>), 16 Doppel-6 Ring-Einheiten, 12 Ringfenstern von 7,4 Å freiem Durchmesser.

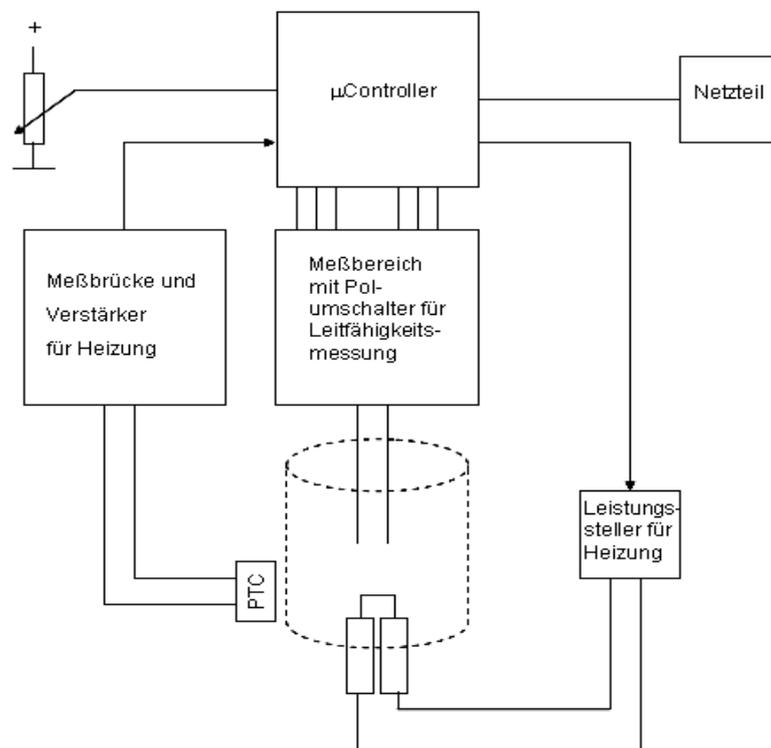
Abbildung 53: Blockschaltbilder des Sol-Gel-Automaten

- a) Drehfeldsteuerung für die induktive Magnetrührereinheit,  
 b) Heizung und Leitfähigkeitsmessung

a)



b)



## 9 Abkürzungen

A	Ampere
Å	Angström
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Hallenda
c	Konzentration
CP	Kreuzpolarisation
D	Strukturelement von $\text{Si}(\text{RR}')\text{O}_2^{2-}$
Db	Debye
d1	Recycle delay
e	Euler Konstante
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
f	Frequenz
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HPDEC	Highpower Decoupling
Hz	Hertz
i	imaginäre Einheit
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
K	Kelvin
L	Liter

---

Lb	Linebroadening
m	Meter
M	Strukturelement von $\text{Si}(\text{RR}'\text{R}'')\text{O}^-$
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl
min	Minuten
N	Newton
$N_L$	Loschmidtzahl (Avogadrokonstante)
ns	number of scans
$O_{\text{BET}}$	BET-Oberfläche
P	Poise
Pa	Pascal
ppm	parts per million
PTC	temperaturabhängiger Widerstand mit positivem Temperaturkoeffizient
$p_1$	direkter Anregungspuls für HPDEC/MAS
$p_3$	Protonenanregungspuls für CP/MAS
Q	Strukturelement von $\text{SiO}_4^{4-}$
$Q_8M_8$	Octakis-(trimethylsiloxy)-octasilsesquioxan
R	allgemeine Gaskonstante
R	organischer Rest
rad	Bogenmaß
Rf	Rotationsfrequenz
s	Sekunde
T	Tesla
T	Strukturelement von $\text{Si}(\text{R})\text{O}_3^{3-}$
TEOS	Tetraethoxysilan

THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethoxysilan
UV	Ultraviolett
V	Volt
VCO	Spannungsabhängiger Oszillator (voltage controlled oscillator)
w. E.	willkürliche Einheiten
Y200	Zeolith vom Faujasit-Typ
Z	Kompressibilitätsfaktor

griechische Buchstaben:

$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta v_{1/2}$	Linienbreite bei halber Linienhöhe
$\varepsilon$	Elektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\omega$	Frequenz

## 10 Literatur

1. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Schlögl, R.; Wong, C.-H. (eds.): *Catalysis from A to Z, A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH Weinheim, **2003**, 2<sup>nd</sup> corevised and enlarged edition.
2. (a) Kaim W.; Schwederski B.: *Bioanorganische Chemie*, Teubner Stuttgart, **1995**, 2. Auflage. (b) Comba, P.: *Coordination compounds in the entatic state*, Coordination chemistry reviews, **2000**, 200-202, 217-245.
3. (a) Lu, Z. I.; Lindner, E.; Mayer, H. A.: Chem. Rev., **2002**, 102 (10), 3543-3577. (b) Lindner, E; Schneller, T; Auer, F.; Mayer, H. A.:Angew. Chemie International edition, **1999**, 38 (15), 2155-2174. (c) Brugger, S: *Dissertation* Tübingen, **2001**. (d) Höhn, F.: *Dissertation* Tübingen, **2001**.
4. „Platingruppenelemente in der Umwelt“: Alt, F.; Messerschmidt, J.; Ballach, H.-J.; Zereini, F. in *Chemie in unserer Zeit*, **1998**, 2, 105-107.
5. Schüth, F.; Sing, K. S. W.; Weitkamp, J.: *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Weinheim, **2002**.
6. Chakraborty, A. (ed.): *Molecular Modeling and Theory in Chemical Engineering*, Academic Press San Diego, **2001**.
7. (a) Miller, C. T.; Gray, W. G.: *Thermodynamic constrained averaging theory approach for modeling flow and transport phenomena in porous medium systems: 1. Motivation and Overview*, Advances in Water Resources, **2005**, 28, 161-180; (b) (a) Miller, C. T.; Gray, W. G.: *Thermodynamic constrained averaging theory approach for modeling flow and transport phenomena in porous medium systems: 2. Foundation*, Advances in Water Resources, **2005**, 28, 181-202; (c) Puibasset, J.:*Grand Potential, Helmholtz Free Energy, and Entropy Calculation in Heterogeneous Cylindrical Pores by the Grand Canonical Monte Carlo Simulation Method*, J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 480-487. (d) Blunt, M. J.; Piri, M.: *Three-dimensional mixed-wet random pore-scale network modeling of two- and three-phase flow in porous media: Model description*, Physical Review E 71, **2005**, 026301. (e) Blunt, M. J.; Piri, M.: *Three-dimensional mixed-wet random pore-scale network modeling of two- and three-phase flow in porous media: Results*, Physical Review E 71, **2005**, 026302. (f) Blunt, M. J.; Al-Gharbi, M. S.: *Dynamic network modeling of two-phase drainage in porous media*, Physical Review E 71, **2005**, 016308. (g) Okabe, H.; Blunt, M. J.: *Prediction of permeability for porous media reconstructed using multiple-point statistics*, Physical Review E 70, **2004**, 066135. (h) Zhang, B.; Liu,

- X.: *Effects of Fractal Trajectory on Gas Diffusion in Porous Media*, *AIChE Journal*, **2003**, 49, 12, 3037-3047. (i) De Grandis, V.; Gallo, P.; Rovere, M.: *Computer simulation of the phase diagram for a fluid confined in a fractal and disordered porous material*, *Physical Review E* 70, **2004**, 061505. (j) Brennan, J. K.; Lisal, M.; Gubbins, K. E.; Rice, B. M.: *Reaction ensemble molecular dynamics: Direct simulation of the dynamic equilibrium properties of chemically reacting mixtures*, *Physical Review E* 70, **2004**, 061103. (k) Duplay, R.; Sen, P. N.: *Influence of local geometry and transition to dispersive regime by mechanical mixing in porous media*, *Physical Review E* 70, **2004**, 066309. (l) Datsevich, L. B.: *Oscillation theory Part I. Temperature difference between the center of a catalyst particle and its surface: contradiction to Thiele/Zeldovich model*, *Applied Catalysis A*, **2004**, General 262, 149-153. (m) Benard, J.; Eymard, R.; Nicolas, X.; Chavant, C.: *Boiling in Porous Media: Model and Simulations*, *Transp. Porous Med.*, **2005**, 60, 1-31. (n) Wood, J.; Gladden, L. F.: *Modelling diffusion and reaction accompanied by capillary condensation using three-dimensional pore networks. Part I. Fickian diffusion and pseudo-first-order reaction kinetics*, *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, 3033-3045. (o) Szukiewicz, M. K.: *An approximate model for diffusion and reaction in a porous pellet*, *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, 1451-1457. (p) Netz, P.; Dorfmueller, T.: *Computer simulation studies of diffusion in gels: Model structures*, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107 (21), 9221-9233.
8. Fidalgo, A.; Rosa, M. E.; Ilharco, L. M.: *Chemical Control of Highly Porous Silica Xerogels. Physical Properties and Morphology*, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2186-2192.
  9. (a) Ebeling, W.; Freund, J.; Schweitzer, F.: *Komplexe Strukturen, Entropie und Information*, Teubner Stuttgart, **1998**. (b) Richter, K.; Rost, J.-M.: *Komplexe Systeme*, Fischer Taschenbuch, Frankfurt am Main, **2002**.
  10. Mann, S.: *Biom mineralization*, Oxford University Press New York, **2001**.
  11. Vojta, G.; Vojta, M.: *Teubner-Taschenbuch der statistischen Physik*, Teubner Stuttgart, **2000**.
  12. Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **2004**.
  13. (a) Laue, T.; Plagens, A.: *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, Teubner Stuttgart, **1995**, 2. Auflage. (b) Brückner, R.: *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **1996**.
  14. Littke, A. F.; Fu, G. C.: *A Versatile Catalyst for Heck Reactions of Aryl Chlorides and Aryl Bromides under Mild Conditions*, *JACS*, **2001**, 123, 6989-7000.

15. Eberhard, M. R.; Wang, Z.: *Insights into the Heck Reaction with PCP Pincer Palladium(II) Complexes*, Organic Letters ACS, received March 26, **2004**.
16. Yu, K.; Sommer, W.; Richardson, J. M.; Weck, M.; Jones, C. W.: *Evidence that SCS Pincer Pd(II) Complexes are only Precatalysts in Heck Catalysis and the Implications for Catalyst Recovering and Reuse*, Adv. Synth. Catal., **2005**, 347, 161-171.
17. Moller, K.; Koningsberger, D. C.; Bein, T.: *Stabilization of Metal Ensembles at Room Temperature: Palladium Clusters in Zeolites*, J. Phys. Chem., **1989**, 93, 6116-6120.
18. Amatore, C.; Jutand, A.: *Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions*, Accounts of Chemical Research, **2000**, 33, 314-321.
19. Schüth, C.; Mayer, H. A.: DFG-Antrag.
20. Büchele, J.: *Dissertation* Tübingen, 1999.
21. Wright, J. D.; Sommerdijk, N. A. J. M.: *Sol-Gel Materials, Chemistry and Applications*, Taylor & Francis Books Ltd., **2001**.
22. (a) Brinker, C. J.; Scherer, G. W.: *Sol-Gel-Science*, Academic Press, **1990**. (b) Iler, R. K.: *The chemistry of silica*, Wiley and Sons New York, **1979**.
23. „Das Sol-Gel-Verfahren“: Schmidt, H. K. in *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 3, 176-184.
24. Tanaka, T.: *Gele*, Spektrum der Wissenschaft, Verlagsgesellschaft Heidelberg, **1981**, März, 79-93.
25. Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C.: *Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates - Nanoscopic Reactors Coming of Age*, Adv. Mat., **2000**, 12, 19, 1403-1419.
26. „Silicon-29 NMR“: Marsmann, H. C. in Grant, D. M.; Harris, R. K. (eds.-in-chief): *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons Chichester, **1996**, 4386-4398.
27. Zeigler, J. M.: *Silicon-based polymer science*, ACS, **1990**.
28. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M.: *Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy*, Chem. Eur. J., **2004**, 10, 392-398.
29. Elanany, M.; Selvam, P.; Yokosuka, T.; Takami, S.; Kubo, M.; Imamura, A.; Miyamoto, A.: *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1518-1524
30. „Wenn die Rührgeschwindigkeit die Produktverteilung bestimmt“: Roessler, A.; Rys, P. in *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 5, 314-323.
31. Laufhütte, H. D.: *Dissertation* München, **1985**.
32. Legrand, A. P.: *The Surface Properties of Silicas*, Wiley and Sons Chichester (England), **1998**.
33. Latzel, W.: *Dissertation* Erlangen, **1986**.

- 
34. (a) Dumas, R. L.; Tejedor-Tejedor, I.; Anderson, M. A.: *Dependence of SiO<sub>2</sub> Gel Structure on Gelation Conditions and Sol Reaction Temperature as Followed by FTIR and Nitrogen Adsorption Measurements*, *Journal of Porous Materials*, **1998**, 5, 95-101. (b) Haranath, D.; Pajonk, G. M.; Wagh, P. B.; Rao, A. V.: *Effect of sol-gel processing parameters on thermal properties of silica aerogels*, *Materials Chemistry and Physics*, **1997**, 49, 129-134.
35. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; Ghosh, S.; Mutin, H. P.: *Hybrid materials and silica: drastic control of surfaces and porosity of xerogels via ageing temperature, and influence of drying step on polycondensation at silicon*, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3021-3026.
36. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.: *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press London, **1999**.
37. (a) Armatas, G. S.; Salmas, C. E.; Louloudi, M.; Androutsopoulos, G. P.; Pomonis, P. J.: *Relationships among Pore Size, Connectivity, Dimensionality of Capillary Condensation, and Pore Structure Tortuosity of Functionalized Mesoporous Silica*, *Langmuir*, **2003**, 19, 3128-3136. (b) Plischke, M.; Vernon, D. C.: *Model for gelation with explicit solvent effects: Structure and dynamics*, *Physical Review E*, **2003**, 67, 011401. (c) Huang, W. L.; Cui, S. H.; Yuan, Z. F.; Liang, K. M.: *Multifractal characteristics of silica xerogels gelled in various evaporation conditions*, *Physica A*, **2002**, 312, 70-78. (d) Pereira, J. C. G.; Catlow, C. R. A.; Price, G. D.: *Molecular Dynamics Simulation of Liquid H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH, Si(OMe)<sub>4</sub>, and Si(OEt)<sub>4</sub>, as a Function of Temperature and Pressure*, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 1909-1925. (e) Pereira, J. C. G.; Catlow, C. R. A.; Price, G. D.: *Molecular Dynamics Simulation of Methanolic and Ethanolic Silica-Based Sol-Gel Solutions at Ambient Temperature and Pressure*, *J. Phys. Chem A*, **2002**, 106, 130-148.
38. (a) Gouyet, J.-F.: *Physics and Fractal Structures*, Masson Springer-Verlag, **1996**. (b) ben-Avraham, D.; Havlin, S.: *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*, Cambridge University Press, **2004**. (c) Kallala, M.; Jullien, R.; Cabane, B.: *Crossover from gelation to precipitation*, *J. Phys. II France*, **1992**, 2, 7-25.
39. Hütt, M.-T.: *Datenanalyse in der Biologie*, Springer-Verlag Berlin, **2001**.
40. Hartmann, A. K.; Rieger, H.: *Optimization Algorithms in Physics*, Wiley-VCH Weinheim, **2002**.
41. (a) Hafskjold, B.: *Computer Simulations of Thermal Diffusion in Binary Fluid Mixtures*, *Lecture Notes in Physics*, **2002**, 584, 3-23. (b) Luettmmer-Strathmann, J.: *Thermodiffusion in the Critical Region*, *Lecture Notes in Physics*, **2002**, 584, 24-37. (c) Kempers, L. J. T.

- M.: *A Comprehensive Theory of the Soret Effect in a Multicomponent Mixture*, Lecture Notes in Physics, **2002**, 584, 74-92. (d) Sengers, J. V.; Ortiz de Zarate, J. M.: *Nonequilibrium Concentration Fluctuations in Binary Liquid Systems Induced by the Soret Effect*, Lecture Notes in Physics, **2002**, 584, 121-145. (e) Costeseque, P.; Fargue, D.; Jamet, P.: *Thermodiffusion in Porous Media and Its Consequences*, Lecture Notes in Physics, **2002**, 584, 389-427. (f) Ouarzazi, M. N.; Joulin, A.; Bois, P.-A.; Platten, J. K.: *Soret Effect and Mixed Convection in Porous Media*, Lecture Notes in Physics, **2002**, 584, 428-447.
42. Babiano, A.; Cartwright, J. H. E.; Piro, O.; Provenzale, A.: *The Transport of Small Particles by a Fluid*, Lecture Notes in Physics, **2001**, 567, 114-124.
43. (a) MacKenzie, K. J. D; Smith, M. E.: *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, Pergamon, Elsevier Science, **2002**. (b) Casanovas, J.; Illas, F.; Pacchioni, G.: *Ab initio calculations of  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica*, *Chemical Physics Letters*, **2000**, 326, 523-529. (c) Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K.: *Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect Spin-Spin Coupling Constants*, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 293-352. (d) Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A.-R.: *Structural Studies of Silicates by Solid State High-Resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4889-4893. (e) Kinrade, S. D.; Knight, C. T. G.; Pole, D. L.; Syvitski, R. T.: *Silicon-29 NMR Studies of Tetraalkylammonium Silicate Solutions. 1. Equilibria,  $^{29}\text{Si}$  Chemical Shifts and  $^{29}\text{Si}$  Relaxation*, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4272-4277.
44. (a) Hänsel, H.; Neumann, W.: *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **1993**. (b) Barrow, G. M.: *Physikalische Chemie*, Bohmann Wien, Vieweg Braunschweig, **1984**. (c) Paus, H. J.: *Physik in Experimenten und Beispielen*, Hanser Wien, **1995**.
45. Breiter, M. W.; Fafilek, G: *Studies of changes of pH,  $\text{H}^+$  ion limiting current, conductivity and temperature during sol-gel processes in a TMOS system*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 433, 107 – 111.
46. Wasiucioneck, M: *Ion Transport Changes in the early stages of the Sol-Gel Process in the Silicate System*, *Molecular Physics Reports*, **1999**, 27, 122 – 125.
47. (a) McMillan, G. K.: *Advanced pH measurement and control*, ISA - The Instrumentation, Systems, and Automation Society, **2005**. (b) Oehme, F.: *Ionenselektive Elektroden*, Hüthig Buch Verlag GmbH Heidelberg, **1991**.
48. Roth, H. J.; Hirsch, A. in Meyer, R. J.; Pietsch, E. H. E.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie - Band Antimon*, Verlag Chemie Weinheim, **1950**, 8. Auflage.

49. Persönliche Mitteilung Dr. Filip Novak
50. Mou, C. Y.; Lin, H.-P.: *Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica*, *Accounts of Chem. Research*, **2002**, 35, 11.
51. Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Weinheim, 2. Auflage, **1992**.
52. "Silicon-29 NMR of solid silica": Engelhardt, G. in Grant, D. M.; Harris, R. K. (eds.-in-chief): *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons Chichester, **1996**, 4398-4407.
53. Williams, E. in Rappoport, Z.; Patai, S.: *The chemistry of organic silicon compounds*, John Wiley & Sons, Part 1, S. 546, **1989**.
54. "Silica Surfaces: Characterization": Maciel, G. E. in Grant, D. M.; Harris, R. K. (eds.-in-chief): *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons Chichester, **1996**, 4370-4386.
55. (a) Slichter, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Berlin, **1996**, 3<sup>rd</sup> enlarged and updated edition, 3<sup>rd</sup> corrected printing. (b) Abragam, A.: *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press New York, **2002**, reprinted.
56. (a) Kolodziejcki, W.; Klinowski, J.: *Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists*, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 613-628. (b) Memory, J. D.; Stejskal, E. O.: *High resolution NMR in the solid state*, Oxford University Press New York, **1994**.
57. Maricq, M. M.; Waugh, J. S.: *NMR in rotating solids*, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 7, 3300-3316.
58. Lösche, A.: *Kerninduktion*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1957**.
59. (a) Hollemann, A. F.; Wiberg, N.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **1985**.  
(b) Petzold, A.: *Physikalische Chemie der Silikate*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, **1991**.
60. Cowan, B. P.: *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*, Cambridge University Press, **1997**.
61. Lever, A. B. P. (ed.); Bertini, I.; Luchinat, C.: *NMR of paramagnetic substances*, *Coordination Chemistry Rev.*, **1996**, 150.
62. Bryar, T. R.; Daughney, C. J.; Knight, R. J.: *Paramagnetic Effects of Iron(III) Species on Nuclear Magnetic Relaxation of Fluid Protons in Porous Media*, *Journal of Magnetic Resonance*, **2000**, 142, 74-85.
63. Günzler, H.; Böck, H.: *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie Weinheim, 2. Auflage, **1983**.

- 
64. Smith, A. L.: *Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds*, Spectrochimica Acta, **1960**, Vol. 16, 87 - 105.
  65. Heilweil, E. J.; Casassa, M. P.; Cavanagh, R. R.; Stephenson, J. C.: *Vibrational deactivation of surface OH chemisorbed on SiO<sub>2</sub>: Solvent effects*, J. Chem. Phys, **1985**, Vol. 82, No 11, 1 June.
  66. Socrates, G.: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, John Wiley & Sons, **2001**.
  67. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P.: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill International Editions, 5. Auflage, **2001**.
  68. Rowlinson, J. S.; Widom, B.: *Molecular Theory of Capillarity*, Dover Publications New York, **2002**.
  69. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press London, **1982**.
  70. Barnes, G. T.; Gentle, I. R.: *Interfacial Science*, Oxford University Press, **2005**.
  71. Rügner, H.: *Dissertation Tübingen*, **1998**.
  72. Chapter 9, S. 212 ff.  $\sigma = A (1 - T/T_c)^n$
  73. Winter, R.; Noll, F.: *Methoden der biophysikalischen Chemie*, Teubner Stuttgart, **1998**.
  74. Birenbaum, H.; Avnir, D.; Ottolenghi, M.: *Surface Geometry and Pore Size Effects on Photoinduced Charge-Transfer Interactions between Pyrene and Diethylaniline on Silica Surfaces*, Langmuir **1989**, 5, 48-54.
  75. Lakowicz, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer New York, 2. ed., **1999**.
  76. Weber, J.: *Dissertation Tübingen*, **2005**.
  77. Danzer, K.; Hobert, H.; Fischbacher, C.; Jagemann, K.-U.: *Chemometrik*, Springer Berlin, **2001**.
  78. Auerbach, S. M.; Carado, K. A.; Dutta, P. K.: *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Dekker New York, **2003**.
  79. Göpel, W.; Ziegler, C.: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner Stuttgart, **1994**.

## 11 Zusammenfassung

Das Thema dieser Arbeit, die Automatisierung und Optimierung des Sol-Gel-Prozesses, wurde dahingehend erweitert, dass nicht nur die Synthese von Sol-Gel-Materialien, sondern auch die Analytik während und nach dem Sol-Gel-Prozess eine große Herausforderung darstellt und das eine ohne das andere nicht sinnvoll ist. Während einerseits in der Festkörper-Chemie mittels Röntgenstrukturaufklärung und andererseits in der Metallorganik durch molekulspektroskopische Methoden prinzipiell eine ausreichende Menge an analytischen Werkzeugen zur Verfügung steht, ist die Informationsgewinnung an Sol-Gel-Materialien durch emergente Eigenschaften wie amorphe Porosität oder polaritätsabhängige Wechselwirkungen wesentlich komplexer. Die Untersuchungsmethoden, die zur Aufklärung oder Abschätzung der Eigenschaften eines Sol-Gel-Materials eingesetzt werden, müssen sinnvoll korreliert werden. Dabei kommt auch den Grenzen der Modelle, die bei der Abschätzung oder Berechnung Verwendung finden, eine wichtige Rolle zu, da ohne deren Kenntnis keine verlässlichen und vergleichbaren Daten erhalten werden.

Die Einbindung der im Rahmen dieser Arbeit geschilderten Analysemethoden, namentlich Festkörper-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Kontrolle der Verdampfungsraten nach Hagen und Poiseuille, BET (einschließlich BJH und ähnliche), Gaschromatographie und UV/-Vis-Spektroskopie erfolgte bewusst auf möglichst einfachem Niveau, um von vornherein die Verwendung von Routineexperimenten zu ermöglichen. Dabei zeigten sich sehr schnell Grenzen, die durch die mangelnde Systematik in der Darstellung der Sol-Gel-Materialien noch enger gezogen wurden. Eine vergleichende Interpretation der Daten oder eine Korrelation unter statistischen Aspekten, wie sie in der Chemometrik durchgeführt wird, ist schlechterdings nur sehr eingeschränkt möglich. Da die Entwicklung des Sol-Gel-Automaten parallel zu der Darstellung der Materialien und der Erarbeitung der Analysemethoden verlief, konnten im Rahmen dieser Arbeit nur bedingt reproduzierbare Bedingungen geschaffen werden, zudem die Entwicklung des Automaten noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Eine Unterteilung der Analytik in Methoden, die während der Darstellung eingesetzt und solche, die für die fertigen Sol-Gel-Materialien verwendet werden, zeigt, dass es wesentlich schwieriger ist, Sol-Gel-Prozesse routinemäßig in Echtzeit zu verfolgen. Dies wäre aber eine wesentliche Hilfe bei der Erstellung von mathematischen Modellen zur Simulation des Sol-Gel-

Prozesses, da jeder Abbruch einer Synthese zu Verfälschungen führen kann, welche erhöhten Aufwand und Unsicherheit bei der Dateninterpretation nach sich zieht. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, trotz Misserfolgen Methoden wie die *in situ*-pH-Wert-Bestimmung oder Leitfähigkeitsmessung weiter zu entwickeln oder leicht zugängliche Alternativen zu suchen. Die Echtzeitanalytik bietet zudem die Möglichkeit, anhand kritischer Parameter den Sol-Gel-Prozess dynamisch oder interaktiv durchzuführen, so dass Veränderungen eines Systems nicht nur verfolgt sondern auch beeinflusst werden können. Nach der Wahl des pH-Wertes, der Lösungsmittel und der Anfangskonzentrationen der Edukte liessen sich auf diese Art zeitabhängige Eingriffe vornehmen.

Die Rolle der Festkörper-NMR-Spektroskopie als Informationsquelle für strukturelle Eigenschaften der Sol-Gel-Materialien ist noch nicht völlig geklärt. Durch den partikulären Aufbau der Siloxane und die damit verbundenen fraktalen Eigenschaften liegt die Vermutung nahe, dass es eine Grenze gibt, ab der Q-Gruppen-Verhältnisse für das makroskopische Verhalten der Materialien keine wesentliche Aussagekraft besitzen. Für weitere Untersuchungen und die Einbindung dieser Daten in ein Modell, das alle Daten miteinander korreliert und für vergleichende Experimente zugänglich macht, ist die Entwicklung von rechnergestützten Methoden und Simulationen unumgänglich. Zwar hängt die Aussagekraft eines solchen Modells essentiell von der Menge und Qualität der zur Verfügung stehenden Daten ab, doch wäre es unter Umständen eine Hilfe bei der Konzeption und Entwicklung von Sol-Gel-Materialien, damit deren Eigenschaften nicht auf die als Träger von funktionalisierten bzw. katalytisch aktiven Gruppen reduziert werden. Dabei sind die IR-Spektroskopie in erweiterter Verwendung sowie separate Polaritäts- und Zugänglichkeitsstudien (UV/Vis, Chromatographie) unverzichtbar, um die Effizienz des Materials und seine Schwachpunkte zu bestimmen. Dass die Art der Aufarbeitung einen wesentlichen Beitrag zur Ausbildung von Materialeigenschaften besitzt, konnte durch die nach Hagen und Poiseuille kontrollierte Verdampfung bewiesen werden. Die Thermodynamik spielt auch in Sol-Gel-Prozessen eine wichtige Rolle und kann eventuell durch Schaffung geeigneter Modelle erweiterte Horizonte bei der Homogenisierung der Materialeigenschaften eröffnen.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert - G. Becker - H. Bertagnolli - D. Christen - M. Dolg - H. Eckstein - G. Gauglitz - G.  
Häfelinger - H. P. Hagenmaier - M. Hanack - H. D. Hausen - V. Hoffmann - W. Jäger - G.  
Jung - W. Kaim - E. Klemm - W. Koch - E. Lindner - N. Kuhn - H. A. Mayer - M. E. Maier -  
M. Mehring - H.-J. Meyer - U. Nagel - D. Oelkrug - F. Seelig - H. Schott - V. Schurig - B.  
Speiser - H. Stoll - M. Straub - W. Uhl - U. Weimar - Ch. Ziegler.

# Lebenslauf

geboren am 01.07.1969	Eltern Edeltraud (geb. Fischer) und Willi Marzini
1975 bis 1979	Besuch der Pliensau-Grundschule in Esslingen
1979 bis Mai 1988	Besuch des Theodor-Heuss-Gymnasiums in Esslingen (Abitur)
August 1988 bis Juni 1990	Ausbildung als Bankkaufmann bei der Kreissparkasse Esslingen-Nürtingen (IHK-Abschluß)
Juli 1990 bis September 1991	Zivildienst (Juli 1990 bis Oktober 1990 beim Bürgerhospital Stuttgart, Alten- und Pflegeheim Isny, von Oktober 1990 bis September 1991 beim Ev. Krankenpflegeverein St. Bernhard-Hohenkreuz in Esslingen)
Wintersemester 1991/1992	Immatrikulation an der Universität Stuttgart im Studiengang Diplom-Chemie  Vordiplomprüfungen in Anorganik, Physik und Physikalischer Chemie
Sommersemester 1995	Wechsel an die Universität Jena (Thüringen), Abschluss des Vordiploms (Organik)
Wintersemester 1995	Exmatrikulation, Angestelltenverhältnis bei der Kreissparkasse Esslingen
Sommersemester 1996	Fortsetzung des Studiums im Studiengang Diplom-Chemie an der Universität Tübingen
Wintersemester 1999/2000	Abschluß des Diploms im Studiengang Chemie an der Universität Tübingen am 27.03.2000
April 2000 bis Januar 2006	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. A. Mayer, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, über das Thema „Automatisierung und Optimierung des Sol-Gel-Prozesses“, ab Oktober 2000 Mitglied im Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“