

Metallkomplex-modifizierte Kieselgelpartikel

-

Synthese und Charakterisierung von Stöber-SiO₂- Materialien und Co-Schiff-Basen-Komplexen für deren Modifizierung

DIPLOMARBEIT

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

vorgelegt von

Adrian Ruff

Juni 2008

Metallkomplex-modifizierte Kieselgelpartikel

-

Synthese und Charakterisierung von Stöber-SiO₂- Materialien und Co-Schiff-Basen-Komplexen für deren Modifizierung

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Tübingen, im Juni 2008

Adrian Ruff

DANKSAGUNG

- Bei **Prof. Dr. Bernd Speiser** bedanke ich mich für die Bereitstellung des wissenschaftlich sehr interessanten Themas, für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie die Betreuung dieser Forschungsarbeit.

- Dem ganzen Arbeitskreis, **Judith Schäfer, Bernhard Sandig, Tina Wener, Steffi Benthin, Thomas Reißig, Carlos Muñoz Hernando, Nicolas Plumeré** und **Britta Rochier**, danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank geht an **Carlos Muñoz Hernando** für die Aufnahmen der Cyclovoltammogramme, **Steffi Benthin** für das Korrekturlesen dieser Arbeit und **Nicolas Plumeré** für seine ständige Hilfsbereitschaft und seine Geduld bei den Diskussionen meiner nicht enden wollenden wissenschaftlichen Fragen an ihn.

- **Dr. Thomas Wendel** danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der BET-Messungen. **David Ruiz Abad** möchte ich für die Einführung am BET-Gerät danken und für die Hilfe bei den ersten Messungen.

- **Prof. Dr. Oliver Eibl** und **Leopoldo Molina-Luna** danke ich für die interessante Einführung in die Theorie der Elektronenmikroskopie und für die Hilfe bei der Auswertung der REM-Daten. Bei Frau **Dorothea Adam** möchte ich mich für die Aufnahmen der REM-Bilder bedanken.

INDEX

1. Einleitung	-5-
2. Problemstellung	-7-
2.1 Stöber-Partikel.....	-7-
2.2 Co(Salen)-Derivate.....	-8-
3. Analytische Methoden zur Größenbestimmung	-12-
3.1 Rasterelektronenmikroskopie, REM.....	-13-
3.2 Photonenkorrelationspektroskopie, PCS.....	-14-
4. Ergebnisse und Diskussion	-16-
4.1 Synthese und physikalische Charakterisierung der Stöber-Partikel.....	-16-
4.1.1 Synthese.....	-16-
4.1.2 Physikalische Eigenschaften.....	-21-
4.1.2.1 Durchmesser der Partikel.....	-21-
4.1.2.2 Spezifische Oberfläche der Kieselgel-Materialien.....	-29-
4.1.3 Chemische Eigenschaften der Materialien.....	-34-
4.1.3.1 OH-Oberflächen Konzentration.....	-34-
4.1.3.2 Diffusionskoeffizienten der Partikel.....	-35-
4.2 Kobaltkomplexe.....	-37-
4.2.1 <i>N</i> -[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin (SalSi) 6	-37-
4.2.2 Bis[<i>N</i> -[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin]kobalt(II) (Co(SalSi) ₂) 4	-41-
4.2.3 <i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin (Salen) 9	-46-
4.2.4 [<i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin]kobalt(II) (Co(Salen)) 1	-49-
4.2.5 <i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin (SalDAP) 11	-51-
4.2.6 [<i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin]kobalt(II) (Co(SalDAP)) 2	-54-
4.2.7 <i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäuremethylester (SalDAPOMe) 14	-55-
4.2.8 [<i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäuremethylester] kobalt(II)(Co(SalDAPOMe)) 3	-66-
4.3 Untersuchung der Kobaltkomplexe mittels cyclischer Voltammetrie.....	-68-
4.4 Immobilisierung von 4 auf OH-modifizierten Kieselgelpartikeln.....	-74-
4.4.1 Anbindung von 4 an M1cOH in Toluol M1cCo	-76-
4.4.2 Anbindung von 4 an M1aOH in Dioxan M1aCo	-78-
5. Zusammenfassung und Ausblick	-81-

6. Experimenteller Teil.....	-83-
6.1 Arbeitstechniken und Chemikalien.....	-83-
6.2 Analytik.....	-84-
6.3 Synthesen.....	-86-
6.3.1 Präparation der Stöberpartikel der Serie M1	-86-
6.3.2 Rehydroxylierung der Stöberpartikel der Serie M1	-87-
6.3.3 Präparation der Stöberpartikel der Serie M2	-88-
6.3.4 Präparation der Materialien der Serie M3	-89-
6.3.5 Präparation der Materialien der Serie M4	-90-
6.3.6 Darstellung von <i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin (Salen) 9	-91-
6.3.7 Synthese von [<i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin]kobalt(II) (Co(Salen)) 1	-92-
6.3.8 Synthese von <i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin (SalDAP) 11	-92-
6.3.9 Darstellung von [<i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3- diimin]kobalt(II) (Co(SalDAP)) 2	-93-
6.3.10 Darstellung von DL-2,3-Diaminopropionsäuremethylester Dihydrochlorid (DAPOMe·2HCl) 15	-93-
6.3.11 Synthese von <i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3- diiminopropionsäuremethylester (SalDAPOMe) 14	-94-
6.3.12 Synthese von [<i>N,N</i> '-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3- diiminopropionsäuremethylester]kobalt(II) (Co(SalDAPOMe)) 3	-95-
6.3.13 Darstellung von <i>N</i> -[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin (SalSi) 6	-96-
6.3.14 Darstellung von Bis[<i>N</i> -[(2-Hydroxybenzyliden)3triethoxysilyl] propylimin]kobalt(II) (Co(SalSi) ₂) 4	-96-
6.3.15 Anbindung des Co-Komplex 4 an M1cOH in Toluol M1cCo	-97-
6.3.16 Anbindung des Co-Komplex 4 an M1aOH in Dioxan M1aCo	-97-
7. Anhang.....	-98-
7.1 Verwendete Abkürzungen und Akronyme.....	-98-
7.2 Nummerierung der Verbindungen.....	-100-
7.3 Ausgewählte NMR-Spektren.....	-103-
8. Literatur.....	-108-

1. Einleitung

Chemie in Interphasen beschreibt ein Konzept das auf Systemen beruht, in denen sich eine mobile und eine stationäre Komponente auf molekularer Ebene durchdringen. Die stationäre Phase (Substrat) wird durch eine chemisch inerte Polymermatrix verkörpert, auf der über einen Spacer aktive Zentren kovalent angebunden sind. Die mobile Phase besteht aus einem flüssigen oder gasförmigen Medium. Ursprünglich für die Chromatographie eingeführt, sind heute viele Anwendungsgebiete im Bereich Synthese, Katalyse und Analytik bekannt ^{[1], [2]}.

In einem idealen *Interphasen-System* sollte das aktive Zentrum homogen und definiert auf dem Substrat angebracht sein und dabei dennoch eine hohe Mobilität besitzen ^[1]. Als Polymermatrix haben sich deshalb monodisperse, nicht poröse, sphärische Kieselgelpartikel etabliert. Sie sind leicht und kostengünstig über den Stöber-Prozess ^[3] durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxyorthosilicaten darzustellen und weisen eine definierte Geometrie und Oberfläche auf ^[4]. Im Vergleich zu porösen Polymeren ist die mögliche Menge an immobilisierten Molekülen auf der Oberfläche zwar deutlich geringer, jedoch besitzen alle Moleküle durch die sphärische Geometrie den gleichen Zugang zur mobilen Phase ^[5]. Dies bewirkt eine erhöhte Spezifität gegenüber Molekülen, die heterogen auf sehr porösen Materialien verteilt und dadurch zumindest teilweise schwer zugänglich sind ^[1].

Metallorganische Komplexe eignen sich besonders gut für die Immobilisierung auf der Polymermatrix ^{[1], [2]}. Durch gezielte Variation der Liganden können sie leicht an modifizierte Oberflächen angebunden und so in ein Interphasen-System eingeführt werden. Handelt es sich dabei um eine katalytisch aktive Verbindung, können die Vorteile einer homogenen (hohe Selektivität und Aktivität) und heterogenen (leichte Abtrennung) Katalyse optimal kombiniert werden ^{[5], [1]}.

Sind die Oberflächenspezies zudem noch redoxaktiv, kann mit Hilfe elektroanalytischen Methoden das Verhalten der Zentren auf dem Polymer und die katalytische Wirkungsweise der immobilisierten Komplexe studiert werden ^{[5], [6]}.

Hier erweist sich die sphärische Geometrie und die homogene Oberfläche von Stöber-Partikeln ebenfalls als großer Vorteil. So können in porösen Polymeren nicht alle aktiven Zentren durch Elektronentransfer erfasst werden. Bei Stöber-Partikeln treten einige Moleküle in direkten Kontakt mit der Elektrodenoberfläche ^[5]. Durch Übertragung von Ladungen von Molekül zu Molekül auf dem Partikel (*Elektron-hopping*) können sogar die Zentren, die weiter von der Elektrodenoberfläche entfernt sind, erfasst werden. Durch diesen Effekt ist auch eine elektrochemische Aktivierung katalytischer Spezies denkbar ^[5].

Die Verwendung von Stöber-Partikeln bietet einen weiteren Vorteil. Sie können als Bestandteile eines Baukastenprinzips angesehen werden, das durch Anbindungsstrukturen (*Linker, Spacer*) und aktive Zentren ergänzt wird.

Co(Salen)^{[7], [8]} ist katalytisch aktiv und wegen des Gehalts an Kobalt(II) ein redoxaktives System (Co(II)/Co(III)). Der Komplex bindet molekularen Sauerstoff und überträgt diesen auf entsprechende Substrate^{[7], [9]}. Außerdem ist es eine weit verbreitete Modellspezies für biologische Sauerstofftransfer (Oxidasen und Oxygenasen)^{[9], [10]}. Ein neueres Anwendungsgebiet umfasst die polymer gestützte asymmetrische Katalyse mit chiralen Co(Salen)-Derivaten. Jacobson *et al.* immobilisierten beispielsweise chirale Co(Salen)-ähnliche Komplexe auf Gold-Nanopartikeln und stellten eine ausgezeichnete Enantioselektivität bei der Darstellung von terminalen Epoxiden fest^[11]. Der gleiche Effekt wurde auch von Breinbauer *et al.* bei Verwendung von dendrimerischen Co(salen)-Komplexen beobachtet^[12].

Auf Grund des breiten und vielseitigen Anwendungsspektrums von Co(Salen) und dessen Derivaten, stellt die Anbindung eines solchen Komplexes an Stöber-Partikel eine interessante und herausfordernde Aufgabe für den Synthesechemiker dar.

2. Problemstellung

2.1 Stöber-Partikel

Die Beladung der Stöber-Partikel fällt, im Vergleich zu porösen Materialien gering aus. Um dies zu kompensieren sollen in dieser Arbeit Synthesen entwickelt werden, mit denen Stöberpartikel mit Durchmessern < 200 nm dargestellt werden können. Kieselgelpartikel in diesem Größenbereich erlauben eine größere spezifische Beladung, da die Oberfläche der Teilchen umgekehrt proportional zum Durchmesser der Partikel ist. Somit wäre es also möglich, mehr Moleküle auf dem Material zu immobilisieren^[13]. Dabei besteht die Schwierigkeit darin, dass die Partikel ihre Monodispersität, ihre sphärische Geometrie sowie ihre unporöse Oberfläche beibehalten müssen^[14]. Es müssen also Reaktionsbedingungen gefunden werden, die dies gewährleisten.

Für die Synthese soll das Baukastenprinzip der modifizierten Stöber-Partikel speziell bezüglich der Partikelgröße entwickelt werden. Dabei soll von einem leicht kontrollierbaren und gut charakterisierten System ausgegangen werden, in dem der gewünschte Durchmesser der Partikel durch Variation von möglichst wenigen, optimal nur einem Parameter gezielt eingestellt werden kann.

Bogush *et al.*^[15] erstellten mit Hilfe empirischer Daten aus über hundert Versuchen, eine Größenformel (Gl. 2.1), mit der bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und Ethanol als verwendetes Lösemittel, durch Variation der Konzentrationen der eingesetzten Edukte der Durchmesser der entstehenden Partikel vorhergesagt werden kann.

$$d = A[H_2O]^2 \exp[-B[H_2O]^{1/2}] \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$\text{mit: } A = [TEOS]^{1/2} \left\{ (82 - 151[NH_3]) + 1200[NH_3]^2 - 366[NH_3]^3 \right\} \text{ und}$$

$$B = 1,05 + 0,523[NH_3] - 0,128[NH_3]^2$$

Die Abweichung der mit Gl. 2.1 berechneten Werte von experimentellen Ergebnissen ist mit $\pm 20\%$ allerdings relativ groß und wird für kleinere Durchmesser schlechter. Ein weiteres Problem besteht in der komplexen Abhängigkeit der einzelnen Konzentrationen. Für $d \rightarrow 0$, muss A sehr klein und B sehr groß sein. In beiden Termen ist aber die Konzentration von Ammoniak enthalten. Wählt man also die Konzentration von Ammoniak so, dass A klein ist, steigt B gleichzeitig an und man muss dies mit der Variation der Konzentration der restlichen Edukte ausgleichen. Dies ist nicht uneingeschränkt möglich.

Ein Parameter, der sich allerdings auf das gesamte System auswirkt, ist die Temperatur. Epstein *et al.*^[16] untersuchten die Temperaturabhängigkeit des Durchmessers beim Stöberprozess im Bereich von -20° bis 60°C bei sonst konstanten Bedingungen und konnten zeigen, dass mit zunehmender

Temperatur die Partikelgröße abnimmt. Sie führten dies auf eine beschleunigte Kondensationsrate im Stöber-Prozess zurück.

Durch Vorarbeiten ^[4] hat sich ein System herauskristallisiert, das bei einer Reaktionstemperatur von 45° C und Ethanol als Lösemittel Stöber-Partikel mit Durchmessern von $d = 222 \pm 16$ nm und reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Ausgehend von dieser Methode sollen durch eine Erhöhung der Temperatur möglichst kleine Partikel dargestellt werden.

Durch eine schrittweise Variation der Temperatur um jeweils 5°C, angefangen bei Raumtemperatur ($\approx 24^\circ\text{C}$) bis hin zu 75°C, könnten, unter Voraussetzung der deutlichen Änderung des Durchmessers, sechs Materialien mit unterschiedlichen Partikelgrößen aus dem gleichen System erhalten werden. Dies entspricht dem gewünschten Baukastenprinzip, indem durch Veränderung eines einzigen Parameters der Durchmesser verändert werden kann.

Der Effekt der Temperatur soll mit Photonenkorrelationsmessungen und rasterelektronischen Methoden untersucht werden. Über die Auswertung der Adsorptions-Desorptions-Isotherme nach Brunauer-Emmett-Teller soll die Fläche und die Porosität der Materialien charakterisiert werden.

2.2 Co(Salen)-Derivate

Co(Salen) (Abb. 2.1) ist ein bereits seit langem bekannter Oxygenierungskatalysator für organische Moleküle ^{[9], [10], [17], [18]}. Auch Derivate des C2-verbrückten N_2O_2 -Liganden zeigen katalytische Aktivität und werden in der Katalyse eingesetzt ^{[12][19]}.

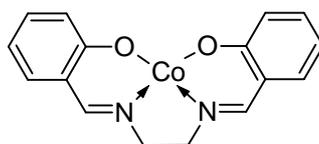
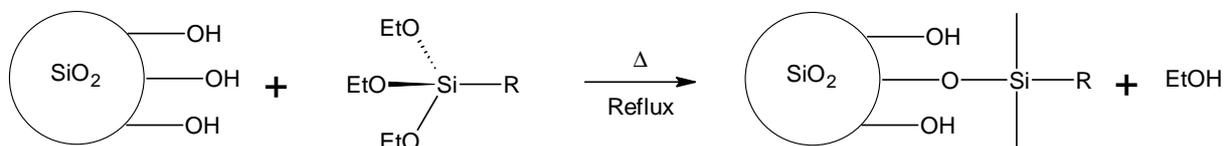


Abb. 2.1: *[N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylen-diimin]kobalt(II)*, Co(Salen).

In dieser Arbeit soll versucht werden, den Salen-Liganden so zu modifizieren, dass eine kovalente Anbindung an eine Kieselgeloberfläche möglich ist. Um den Erhalt der katalytischen Aktivität zu gewährleisten, soll außerdem die dafür nötige Schiffsche Base so wenig wie möglich von der Konformation des Salen-Grundkörpers abweichen.

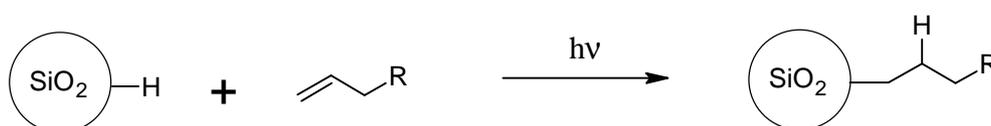
Die Anbindung ist über zwei Wege denkbar. Zum einen soll versucht werden, den Komplex bzw. das entsprechende Derivat, durch die Einführung eines Alkoxysilylsubstituenten am Liganden auf einem mit Hydroxygruppen modifiziertem Kieselgel anzubinden (Schema 2.1) ^{[5], [20]}.



Schema 2.1: Anbindung über Kondensation; R = Co(Salen)-Derivat.

Die dabei gebildete Si-O-Si-Bindung besitzt allerdings den gravierenden Nachteil, dass ihre kinetische Stabilität gegenüber einer Hydrolyse gering und der genaue Grad der Anbindung nicht genau definiert ist, was zu Inhomogenitäten auf der Oberfläche führen kann ^[4].

Eine zweite Art der Anbindung kann man sich über eine photochemische Hydrosilylierung einer Doppelbindung mit hydridmodifizierten Partikeln vorstellen (Schema 2.2) ^{[4], [21], [22]}. Vorarbeiten hierzu, zeigen, dass dieses Konzept realisierbar ist ^[4].



Schema 2.2: Anbindung über eine photochemische Hydrosilylierung; R = Co(Salen)-Derivat.

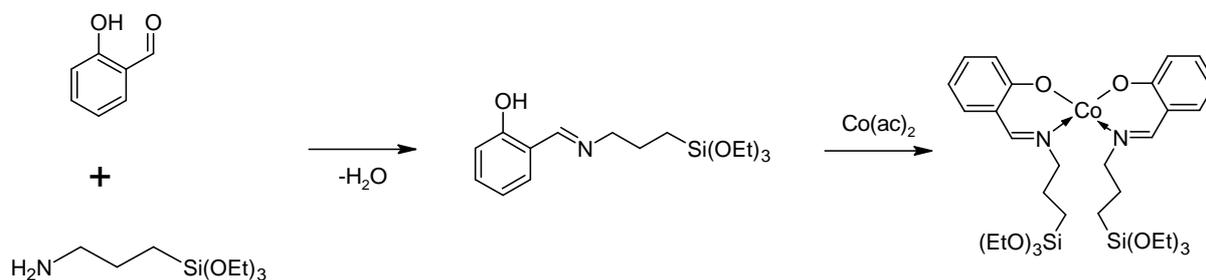
Die Bindungsenergien einer Si-C- und einer Si-O-Bindung (Tab. 2.1), sind fast identisch. Beide Bindungen sind thermodynamisch stabil, allerdings bedingt die unpolarere Si-C-Bindung eine weitaus geringere Reaktivität gegenüber einer Substitution ^[4].

Tab. 2.1 Si-C- und Si-O-Bindungsenergien ^[23].

	E_B/kJmol^{-1}
Si-C	369
Si-O	368

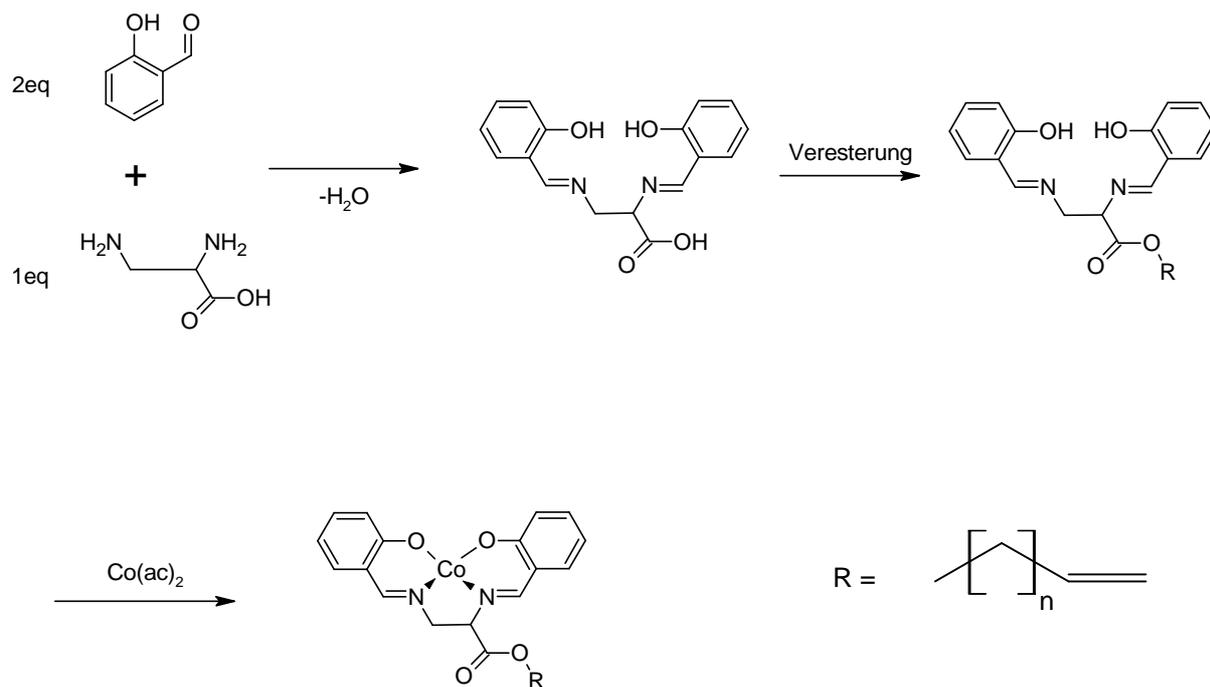
Beide Anbindungsarten sollen in dieser Arbeit berücksichtigt werden. Ziel ist es also (i) einen Komplex zu synthetisieren der einen Alkoxysilylsubstituenten enthält, mit dem die Anbindung nach Schema 2.1 versucht werden soll und (ii) die Darstellung eines Co(Salen)-Derivates, das einen Substituenten mit einer terminalen Doppelbindung trägt, wobei dieser bevorzugt an der C2-Brücke eingeführt werden soll, um so den verbrückten Liganden möglichst wenig zu verändern.

Punkt (i) soll über einen zweizähligen Liganden aus der Kondensation von Salicylaldehyd mit 3-(Triethoxysilyl)propylamin erreicht werden, der mit Kobaltacetat zum entsprechenden Komplex umgesetzt werden soll (Schema 2.3) ^[20].



Schema 2.3: Syntheseweg zur Darstellung eines Komplexes mit Alkoxysilylsubstituent.

Einen Ansatz für Punkt (ii) soll der Ligand aus der Kondensation von Salicylaldehyd mit 2,3-Diaminopropionsäure liefern, der durch eine Veresterung mit einem entsprechenden Alkohol mit einer terminalen Doppelbindung versehen werden soll. Durch die Umsetzung mit Kobaltacetat soll dann der Kobaltkomplex dargestellt werden (Schema 2.4).



Schema 2.4: Syntheseweg für die Darstellung eines Kobaltkomplex mit terminaler Doppelbindung in R.

Die Charakterisierung der Liganden und Komplexen soll mit spektroskopischen und elektrochemischen Methoden erfolgen.

3. Analytische Methoden zur Größenbestimmung

Die Größe der Partikel ist ein wichtiger Bestandteil in der Charakterisierung der Teilchen. Sie ermöglicht die Abschätzung der spezifischen Oberfläche sowie Aussagen über das chemische und physiko-chemische Verhalten der Partikel (Diffusionskoeffizienten, spezifische Oberflächenkonzentrationen an Silanolgruppen).

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) stellt eine wertvolle Methode zur Größenbestimmung der Stöberpartikel im Submikrometerbereich dar. Durch die Aufnahme von Sekundärelektronenbildern ermöglicht das REM eine statistische Auswertung der Durchmesser (d) der Partikel. Somit können zuverlässige Aussagen über die Standardabweichung (σ) des Durchmessers, den Koeffizienten der Variation (cv) und den Polydispersitätsindex (PDI) gemacht werden, was für eine vollständige Charakterisierung der Stöberpartikel bestimmt werden sollten^{[13], [24], [25], [26]}. Auch die Möglichkeit zur Aufnahme von energiedispersiven Röntgenspektren (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) macht das REM zu einem nützlichen Werkzeug zur Untersuchung von oberflächenmodifizierten Kieselgelpartikeln. Dies wird in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht genutzt.

Um Kollisionen der emittierten Sekundärelektronen (SE) mit Molekülen in der Gasphase zu vermeiden, was die Aufnahmen von SE-Bildern unmöglich machen würde, muss das REM im Ultrahochvakuum betrieben werden. Somit reduziert sich die Art der zu untersuchenden Proben auf solche im festen Zustand. Für die hier zu Grunde liegende Problemstellung bedeutet dies, dass mit dem REM keine Aussagen über Agglomerationseffekte der Partikel gemacht werden können, denn allein aus den SE-Bildern ist nicht zu entnehmen ob die Partikel nur auf Grund von elektrostatischen Wechselwirkungen oder über kovalente Bindungen zusammengehalten werden, was letztendlich ihr Verhalten in Lösung und den *Zugang* zur Oberfläche entscheidend bestimmt.

Die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS), basierend auf der Theorie der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), bietet dagegen die Möglichkeit den Durchmesser der Partikel in Lösung zu bestimmen. Die Bestimmung von d und σ besitzt nicht die gleiche Aussagekraft wie die Auswertung mittels SE-Bildern (siehe hierzu Kap. 4.1.2.1, S. 22), jedoch kann festgestellt werden ob die Partikel in Lösung einzeln oder in größeren Clustern vorliegen^{[13], [27]}. Außerdem sind Aussagen über den Diffusionskoeffizienten der Partikel erhältlich, was ebenfalls Rückschlüsse auf ihr Verhalten in Lösung möglich macht. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, *in situ* Messungen durchzuführen, mit denen schon während der Reaktion eine Abschätzung über die zu erwartende Größe der Partikel getroffen werden kann.

Die DLS und die Rasterelektronenmikroskopie sind in der Literatur gängige Methoden zur Bestimmung der Partikeldurchmesser. Dies bietet die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit diesen^{[14], [28], [29]}.

In den folgenden zwei Abschnitten wird kurz auf die theoretischen Grundlagen beider Methoden, REM und DLS, eingegangen werden.

3.1 Rasterelektronenmikroskopie, REM

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe mit Elektronen bestrahlt, die eine typische Beschleunigungsspannung von 2-30 kV erfahren. Beim Auftreffen auf die Probe finden mehrere Prozesse statt (Abb. 3.1). Die Elektronen können elastisch und unelastisch gestreut werden (Rückstreuielektronen RE, mit $E_{kin} > 50$ eV) oder sie können spezifische Verluste durch Stöße mit den Elektronenhüllen oder Atomkernen der Probe erleiden. Diese Elektronen werden als Sekundärelektrone (SE) bezeichnet und besitzen eine kinetische Energie < 50 eV. Durch das Abrastern der Probe mit dem Primärelektronenstrahl ($d \sim 5 - 50$ nm) und gleichzeitiger Detektion der SE, kann ein Kontrastbild der Oberfläche der Probe erstellt werden. Die Auflösung von heutigen Elektronenmikroskopen liegt bei ca. 10 nm^[30].

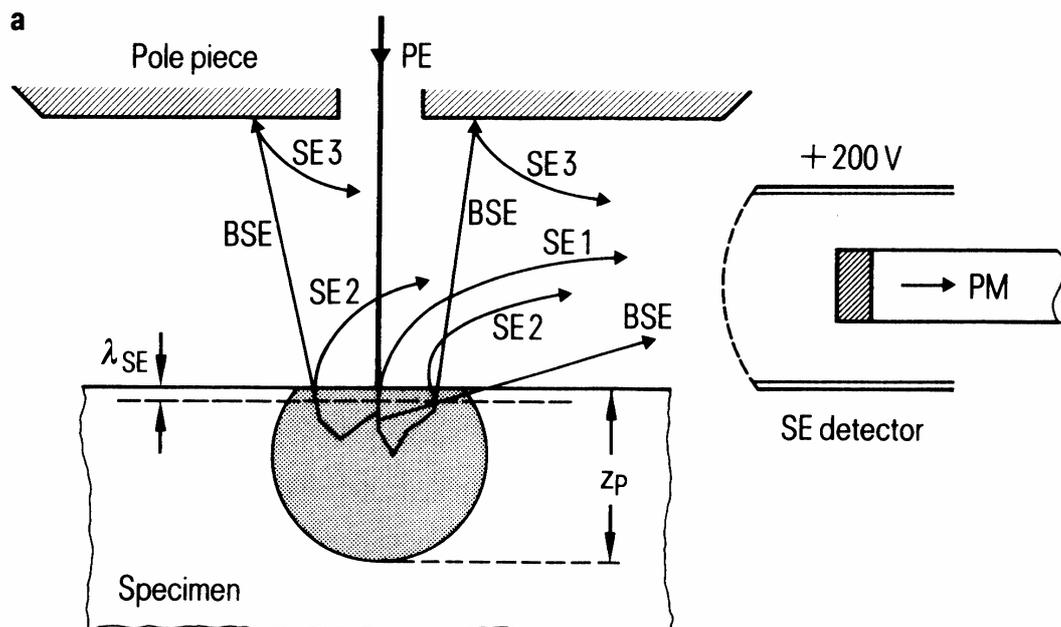


Abb. 3.1: Auftreffen der Primärelektrone (PE) auf die Probe. SE1: spezifische Sekundärelektronen aus oberflächennahem Bereich (verantwortlich für Bildgebung); SE2: Sekundärelektrone aus Streubirne, die durch Stoßprozesse emittiert werden; SE3: Sekundärelektrone aus Apparatur, die von Rückstreuielektronen (BSE back scattered electrons) ausgelöst werden^[30].

Da die Proben im REM mit Elektronen beschossen werden, müssen nicht leitende Proben, wie die in dieser Arbeit vorliegenden Kieselgelpartikel, mit einem leitfähigen Material überzogen werden um Aufladungseffekte zu vermeiden. Dazu werden meist Gold-, Platin- oder Palladiumschichten verwendet^[30]. Da im REM keine absoluten Intensitäten gemessen werden, sondern nur ein

Topographiekontrastbild aufgenommen wird, in dem der Kontrast zwischen den unterschiedlichen Materialien detektiert wird, hat das Bedampfen der Probe keinen Einfluss auf den Durchmesser der Probe ^[31].

3.2 Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS

Bei der Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird der hydrodynamische Radius der Partikel bestimmt. Da dieser abhängig vom verwendeten Lösemittel ist, spielen die physikalischen Eigenschaften des Solvens' eine entscheidende Rolle. Einen Zusammenhang zwischen diesen und dem Radius eines Teilchens stellt die *Stokes-Einstein* Gleichung 3.1 her ^{[14], [27]}.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

mit: D ...Diffusionskoeffizient
 k_B ...Boltzmann-Konstante [$1.380 \cdot 10^{-23}$ J/K]
 T ...Temperatur [K]
 η ...Viskosität [Pa·s]
 R_h ...hydrodynamischer Radius [m]

Bei der Messung wird die Probe mit einem Laser bestrahlt. Die Partikel erzeugen dabei ein Interferenzmuster auf Grund der Brownschen Molekularbewegung. Die Diffusion eines Teilchens ist abhängig von der Temperatur, der Viskosität und seinem Radius. Da bei der Messung Temperatur und Viskosität konstant gehalten werden, kann durch die Auswertung des Interferenzmusters mittels einer Autokorrelationsfunktion (AKF) der Radius der Partikel bestimmt werden ^[27].

Der Radius wird dabei nicht direkt gemessen. Vielmehr ist die AKF nach Gl. 3.2 mit dem Diffusionskoeffizienten D verknüpft ^[27].

$$AKF \propto \sum_i a_i \exp^{-2D_i K^2 \tau_i} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

mit: Streuvektor: $K = \frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ und τ ...Relaxationszeit

n ...Brechungsindex des Solvens
 λ ...Wellenlänge des Lasers
 θ ...Detektionswinkel/Streuwinkel

Gl. 3.2 gilt für polydisperse Stoffe. Für monodisperse Materialien, wie im Falle der Stöber-Partikel, vereinfacht sie sich zu Gl. 3.3 ^[27]:

$$AKF \propto \exp^{-2DK^2\tau} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Kennt man D , so kann durch Umstellen der *Stokes-Einstein* Gleichung der hydrodynamische Radius der Partikel berechnet werden:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 diskutierten Methoden werden im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung des Durchmessers der Partikel eingesetzt. Ein Vergleich der beiden Methoden wird in Kap 4.1 ausführlich anhand der erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und physikalische Charakterisierung der Stöber-Partikel

4.1.1 Synthese

In der vorliegenden Arbeit wurden vier unterschiedliche Kieselgelmaterial-Serien präpariert (**M1** - **M4**). Alle Materialien wurden über einen *Sol-Gel-batch*-Prozess dargestellt, dabei werden alle Edukte (Precursor, Lösemittel, Katalysator) nacheinander in einer Portion zugegeben. Im Gegensatz dazu werden im so genannten *seed*-Prozess die einzelnen Komponenten, meist aber nur der Precursor, über eine bestimmte Zeitspanne hinweg dosiert, wodurch normalerweise Partikel mit relativ großem Durchmesser (Mikrometerbereich) entstehen ^{[29], [32]}.

Für die Serien **M1** - **3** wurde als Precursor Tetraethylorthosilicat (TEOS), für die Serie **M4** Tetramethylorthosilicat (TMOS) verwendet. Das Lösemittel entspricht jeweils dem korrespondierenden Alkohol des Precursors. Als Katalysator wurde für jede Serie Ammoniak in Form einer wässrigen Ammoniumhydroxid-Lösung eingesetzt (**M1**: 12,7 M; **M2** – **4**: 13,4 M). Eine basische Katalyse ist nötig, da nur so monodisperse, sphärische Partikel entstehen ^{[2], [32], [33]}.

In Tabelle 4.1.1 werden die Materialbezeichnungen, die Edukte und die jeweils benutzten Reaktionsbedingungen für die Synthese der einzelnen Materialien zusammengefasst. In den jeweiligen Serien wurde bei jedem Ansatz auf möglichst äquivalente Bedingungen geachtet. Da die Precursor-Lösung zu Polymerbildung neigt und die Ammoniumhydroxid-Lösung durch Verdampfen ihre Konzentration verändert, wurden die Synthesen der einzelnen Materialien einer Serie in möglichst kurzen Zeitabständen durchgeführt.

Tab. 4.1.1: Reaktionsbedingungen der Serien **M1** – **M4**.

Material	Precursor	Katalysator	Lösemittel	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	v_R/rpm^a	t/h
M1a-d	TEOS ^b	NH ₃	EtOH	45 - 75	5	~ 850	2
M2a-f	TEOS ^b	NH ₃	EtOH	RT ^d - 75	5	~ 1000	2,5 ^e
M3a-b	TEOS ^b	NH ₃	EtOH	RT ^d - 45	20	~ 600	~ 16
M4a-b	TMOS ^c	NH ₃	MeOH	RT ^d - 45	20	~ 800	2

^a Rührgeschwindigkeit

^b Tetraethylorthosilicat

^c Tetramethylorthosilicat

^d RT \approx 24°C

^e bei RT 4 h.

Innerhalb einer Serie wurden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten (Tab. 4.1.2) sowie die Rührgeschwindigkeit jeweils konstant gehalten, wobei die Temperatur bei jedem einzelnen Ansatz um ΔT variiert wurde. Der in der Materialbezeichnung nachgestellte Kleinbuchstabe steht für diese Temperatur (siehe Kap 6.3).

Tab. 4.1.2: Verwendete Konzentrationen der Einzelkomponenten.

	c/M		
	[Precursor]	[NH ₃]	[H ₂ O]
M1	0,26	0,50	11,07
M2	0,26	0,51	9,12
M3	0,16	0,32	0,90
M4	0,34	0,69	12,2

Die Konzentrationen in Tab. 4.1.2 beziehen sich auf die Gesamtvolumina der einzelnen Serien, die durch Addition aller Einzelvolumina berechnet wurden.

Kritisch ist insbesondere die Konzentration der Ammoniumhydroxid-Lösung. Wie oben angeführt, verändert diese über die Zeit durch Verdampfen des Ammoniaks ihre Konzentration. Deshalb sollte die Lösung nach längerem Nichtgebrauch stets titriert werden. Bei der Ammoniumhydroxid-Lösung in Serie **M1** konnte durch eine Titration gegen Phenolphthalein festgestellt werden, dass nicht die erwartete 13,4 M-Lösung (25 %) sondern eine 12,7 M-Lösung vorlag. Dies führt auch zu einer Veränderung der Wasserkonzentration, die starken Einfluss auf die Partikelgröße und Porosität hat ^[14], ^[15], ^[34]. Dabei gilt allgemein, dass geringere Wasserkonzentrationen kleinere Durchmesser liefern und sehr hohe Konzentrationen die Porosität der Partikel verringern ^[14]. Allerdings müssen immer die gleichzeitigen Veränderungen der restlichen Konzentrationen berücksichtigt werden, da jene möglicherweise diesen Effekten entgegenwirken können (siehe auch Gl. 2.1). Dies zeigt die Komplexität im Zusammenspiel der Konzentrationen. Es ist also schwierig, allein über deren Variation die Partikelgröße in eine bestimmte Richtung zu steuern.

Für die Materialien der Serie **M4** wurde als Precursor TMOS verwendet. Der sterische Anspruch der Methoxygruppen in TMOS ist im Vergleich zu den Ethoxygruppen in TEOS geringer und sollte eine schnellere Hydrolyse des Precursors favorisieren. Auch Methanol, das verwendete Lösemittel bei **M4**, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Beide Effekte zusammen sollten demnach zu kleineren Teilchen führen ^[3], ^[32], ^[35].

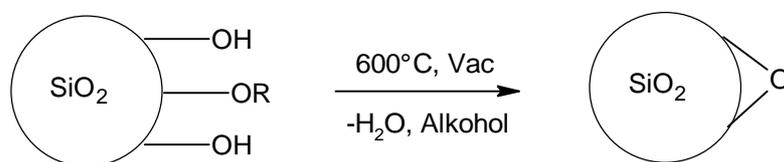
Im Experiment bildet sich nach dem Zusammengeben der Komponenten das Sol schon nach wenigen Minuten. Dies äußert sich in der Entstehung einer opaken Lösung. Bei höheren Temperaturen und bei der Verwendung von TMOS/MeOH (**M4**) bildet sich das Sol schon nach wenigen Sekunden. Sind die Partikel < 200 nm, tritt eine bläuliche Färbung des Sols auf. Es kann also schon während der Synthese eine grobe Abschätzung gemacht werden, ob Partikel mit Durchmessern unter ~ 200 nm

vorliegen. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die *Rayleigh*-Streuung, die einsetzt, wenn der Durchmesser des Streuers unter der Wellenlänge des einfallenden Lichtes liegt ^[36]. Bei größeren Partikeln (> 400 nm) ist, je nach Lichteinfall, eine schwache rötliche Färbung des Sols zu erkennen. Im Gegensatz zu kleinen Partikeln gewinnt hier die *Mie*-Streuung an Bedeutung, die eintritt, wenn die Größe der Partikel im Wellenlängenbereich des einfallenden Lichtes liegt ^[36].

Die Partikel wurden mittels einer Ultrazentrifuge abgetrennt. Dabei werden je nach Teilchengröße Rotationsgeschwindigkeiten von 10.000 bis 40.000 rpm benötigt (siehe Kap. 6.3). Die maximal erreichbare Rotationsgeschwindigkeit der verwendeten Zentrifuge stellt den entscheidenden Faktor für die Isolierbarkeit des Materials dar ^[34].

Um das Material nach der Abtrennung von nicht umgesetzten Edukten und Restlösemitteln zu befreien, ist eine gründliche Aufarbeitung nötig ^[37]. Dabei wird das Kieselgel mehrmals in verschiedenen Solventien (Wasser, Alkohol) mittels eines Ultraschallbads dispergiert und durch Abzentrifugieren wieder isoliert. Es sollte hier erwähnt werden, dass die Abtrennung aus reinem Ethanol bzw. Methanol im Reinigungsprozess gegenüber der Separation aus dem Reaktionsgemisch und Wasser erheblich erleichtert wird. Vermutlich spielt hier die geringere Polarität der beiden Alkohole die entscheidende Rolle. Um adsorbiertes Lösemittel von der Oberfläche zu entfernen, wird das Material schließlich bei 100°C unter Vakuum getrocknet.

Die auf diese Weise isolierten Partikel enthalten in ihrem Inneren noch Restalkoxygruppen sowie Wasser-, Lösemittel- und Katalysatormoleküle ^{[14], [15], [32], [38]}. Außerdem besitzen die Partikel noch keine chemisch homogene Oberfläche, da auf ihr noch Alkoxy- sowie Silanolgruppen vorhanden sind. Um die Verunreinigungen innerhalb der Partikel zu entfernen, wird das Material bei 600°C getempert. Dabei laufen auch Kondensationsreaktionen, bei denen die Alkoxy- bzw. Silanolgruppen den entsprechenden Alkohol oder Wasser freisetzen (Schema 4.1.1) ^{[13], [32], [38]}. Dieser Effekt macht sich durch einen Gewichtsverlust beim Tempern bemerkbar. Tabelle 4.2.3 zeigt den prozentualen Gewichtsunterschied bei der thermischen Behandlung der Materialien **M2**.



Schema 4.1.1: Thermische Behandlung der Partikel bei 600°C.

Tab. 4.1.3: Gewichtsverlust beim Tempern bei Materialien der Serie M2.

	M2a	M2b	M2c	M2d	M2e	M2f
$\Delta/\%$	- 10,7	- 11,9	- 9,8	- 15,6	- 15,9	-20

Einen qualitativen Nachweis für den Verlust der an der Oberfläche gebundenen Alkoxy- und Hydroxygruppen liefert die DRIFT (*diffuse reflectance infrared fourier transform*)-Spektroskopie (siehe Abbildung 4.1.1 für das Beispiel von M2b vor (A) und nach (B) dem Temperprozess).

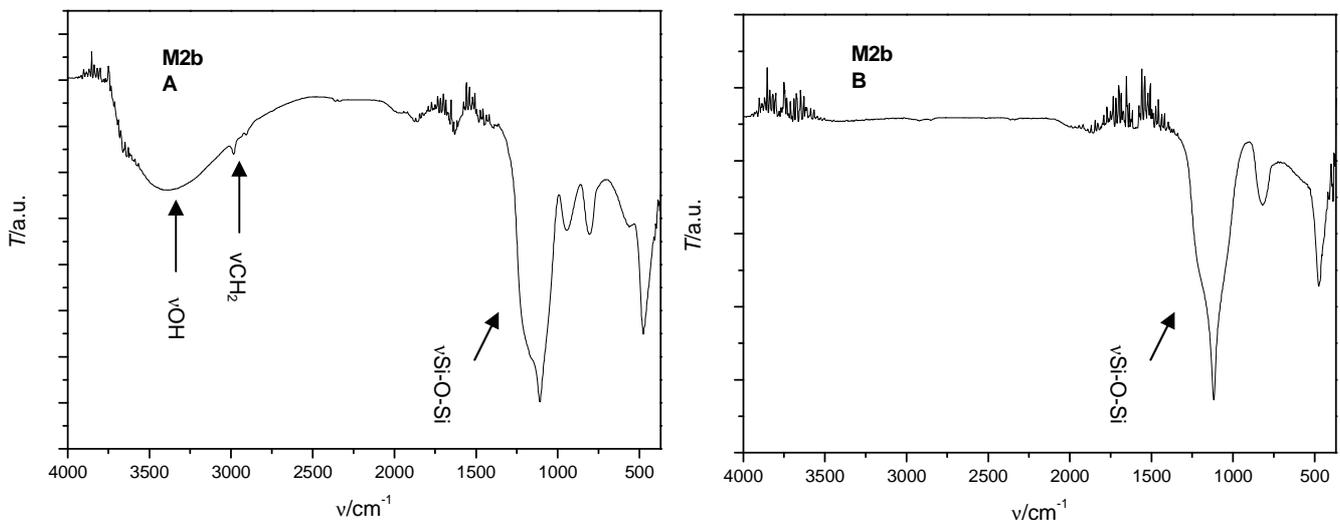


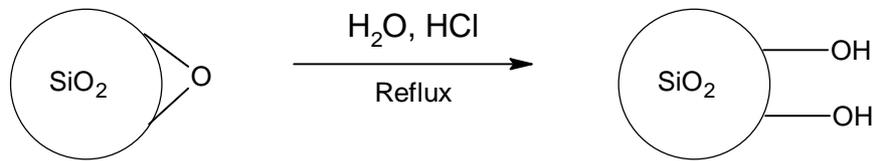
Abb. 4.1.1: DRIFT-Spektren von M2b vor (A) und nach (B) thermischer Behandlung bei 600°C.

In Spektrum B verschwinden die Signale der OH- und CH₂-Schwingung völlig, was auf eine Eliminierung der Alkoxy- und Silanolgruppen schließen lässt. Die breite Bande um 1116 cm⁻¹ resultiert aus der Si-O-Si-Schwingung^[5]. Die Spektren der anderen Materialien verhalten sich analog.

Das Tempern bewirkt außerdem eine Zunahme in der Dichte der Partikel^{[32], [38]}. Da durch die thermische Behandlung auch innerhalb eines Partikels Kondensationsreaktionen ablaufen können, verdichtet sich das Netzwerk aus Si-O-Si-Bindungen. Die Dichtezunahme ist dabei proportional der Temperatur^[32]. Stöber-Partikel weisen normalerweise eine geringere Dichte als amorphes Kieselgel auf, dessen Wert bei 2,2 g/cm³ liegt. Ein in der Literatur gängiger Wert ist ~ 2,0 g/cm³^[32]. Van Helden *et al.* bestimmten sogar einen Wert von 1,61 g/cm³^[34]. Die Dichte spielt vor allem bei der Berechnung der spezifischen Oberfläche der Materialien eine wichtige Rolle (siehe hierzu Kap 4.1.2.2).

Um die Immobilisierung von Zielmolekülen auf den Materialien zu ermöglichen, wurden die Partikel der Serie M1 rehydroxyliert (Schema 4.1.2)^[5]. Dabei wird eine verdünnte wässrige Salzsäurelösung als Katalysator eingesetzt. Bei diesem Prozess werden nur die auf der Oberfläche zugänglichen Siloxanbindungen angegriffen. Das interne Netzwerk der Partikel bleibt bei Einsatz einer verdünnten

HCl-Lösung erhalten ^[13]. Bei der Verwendung einer stark konzentrierten Lösung würde das Material zerstört. Die in dieser Weise modifizierten Partikel werden im weiteren Verlauf mit **M1aOH** - **M1dOH** abgekürzt.



Schema 4.1.2: Rehydroxylierung von **M1**.

Abb. 4.1.2 zeigt das DRIFT-Spektrum von **M1b** (A) und **M1bOH** (B). In B ist deutlich eine breite Bande bei 2600-3800 cm^{-1} zu erkennen, die auf OH-Schwingungen zurückzuführen ist. Die DRIFT-Spektroskopie liefert allerdings nur einen qualitativen Nachweis für das Vorhandensein von Silanolgruppen. Ein quantitativer Wert für die Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen muss über die Fläche der Partikel abgeschätzt werden (siehe hierzu 4.1.2.2, S. 29)

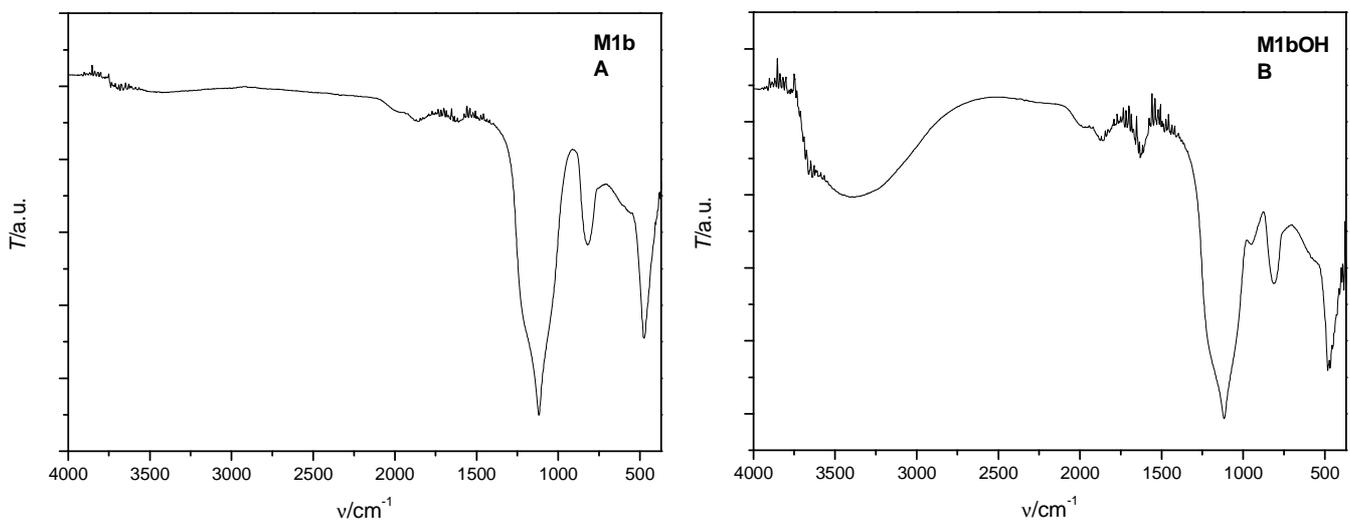


Abb. 4.1.2: DRIFT-Spektren von **M1b** (A) und **M1bOH** (B).

Der Stöber-Prozess liefert allgemein gute Ausbeuten. Dies konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. Allerdings muss mit sinkenden Durchmessern der Partikel immer ein möglicher Verlust durch Bruch von Zentrifugenröhrchen einkalkuliert werden. Dies war in der vorliegenden Arbeit bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten (> 25.000 rpm) mehrfach der Fall (siehe Kap. 6.3).

In den folgenden Kapiteln sollen nun die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Materialien diskutiert und miteinander verglichen werden.

4.1.2 Physikalische Eigenschaften

4.1.2.1 Durchmesser der Partikel

Dynamische Lichtstreuung

Einen schnellen und einfachen Zugang zur Bestimmung der Durchmesser der Partikel bietet die Methode der dynamische Lichtstreuung (DLS). Sie liefert Aussagen über das Verhalten der Partikel in Lösung. Vor allem kann mit der DLS schnell bestimmt werden, ob isolierte Partikel oder Agglomerate vorliegen. Da die Modifizierung der Partikel in Lösung durchgeführt wird, ist dies eine wichtige Information. Durch die Bildung von Agglomeraten könnte ein Grossteil der Oberfläche für Moleküle unzugänglich werden und bei Modifikationen daher ungenutzt bleiben. Außerdem würden die Partikel ihre definierte Geometrie und ihre homogene Oberfläche verlieren.

Da die Messungen in einem kurzen Zeitraum durchgeführt werden können, lässt sich mit der DLS der Einfluss der Temperaturvariation innerhalb einer Serie leicht verfolgen. In den Tabellen 4.1.4 - 4.1.7 sind die Ergebnisse der DLS-Messungen der einzelnen Serien in Wasser und Ethanol nach Tempern abgebildet. Zur Übersichtlichkeit wird jeweils die Reaktionstemperatur der einzelnen Materialien mit angegeben. Die Werte für die Durchmesser wurden aus einer SDP-Analyse (*size distribution processor analysis*) ermittelt ^[27].

Tab. 4.1.4: Durchmesser von **M1a-b** nach thermischer Behandlung.

	M1a	M1b	M1c	M1d
$T/^\circ\text{C}$	45	55	65	75
d_{DLS} in $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}$	198 ± 8	222 ± 8	145 ± 43	134 ± 26
d_{DLS} in EtOH/nm	231 ± 3	249 ± 12	188 ± 5	182 ± 10

Tab. 4.1.5: Durchmesser von **M2a-f** nach thermischer Behandlung.

	M2a	M2b	M2c	M2d	M2e	M2f
$T/^\circ\text{C}$	RT	35	45	55	65	75
d_{DLS} in $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}$	566 ± 31	573 ± 133	428 ± 25	242 ± 9	172 ± 28	183 ± 7
d_{DLS} in EtOH/nm	616 ± 9	583 ± 9	442 ± 22	287 ± 19	228 ± 14	215 ± 19

Tab. 4.1.6: Durchmesser von **M3a,b**
nach thermischer Behandlung.

	M3a	M3b
$T/^\circ\text{C}$	RT	45
d_{DLS} in $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}$	149 ± 33	-*
d_{DLS} in EtOH/nm	188 ± 26	-*

Tab. 4.1.7: Durchmesser von **M4a,b**
nach thermischer Behandlung.

	M4a	M4b
$T/^\circ\text{C}$	RT	45
d_{DLS} in $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}$	233 ± 58	-*
d_{DLS} in EtOH/nm	-*	-*

* Agglomerationseffekte, keine SDP möglich.

Die Bestimmung der Standardabweichung von Daten aus der dynamischen Lichtstreuung ist nicht sehr zuverlässig, sie gibt lediglich einen Anhaltspunkt über die Qualität der Messung ^[27]. Sie wird direkt aus der Autokorrelationsfunktion ermittelt und nicht wie bei den rasterelektronischen Experimenten über eine statistische Auswertung von Einzelpartikeln ^[13]. Auch Schwankungen im hydrodynamischen Radius, der bei der DLS gemessen wird, könnten die Standardabweichung verfälschen. Außerdem nimmt der Messfehler des Gerätes mit abnehmendem Durchmesser der Partikel zu ^[27]. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden alle Werte auf ganze Nanometer gerundet.

Bei den Serien **M1** und **M2** kann der Effekt der Temperatur T auf den Durchmesser deutlich beobachtet werden (Abb. 4.1.3).

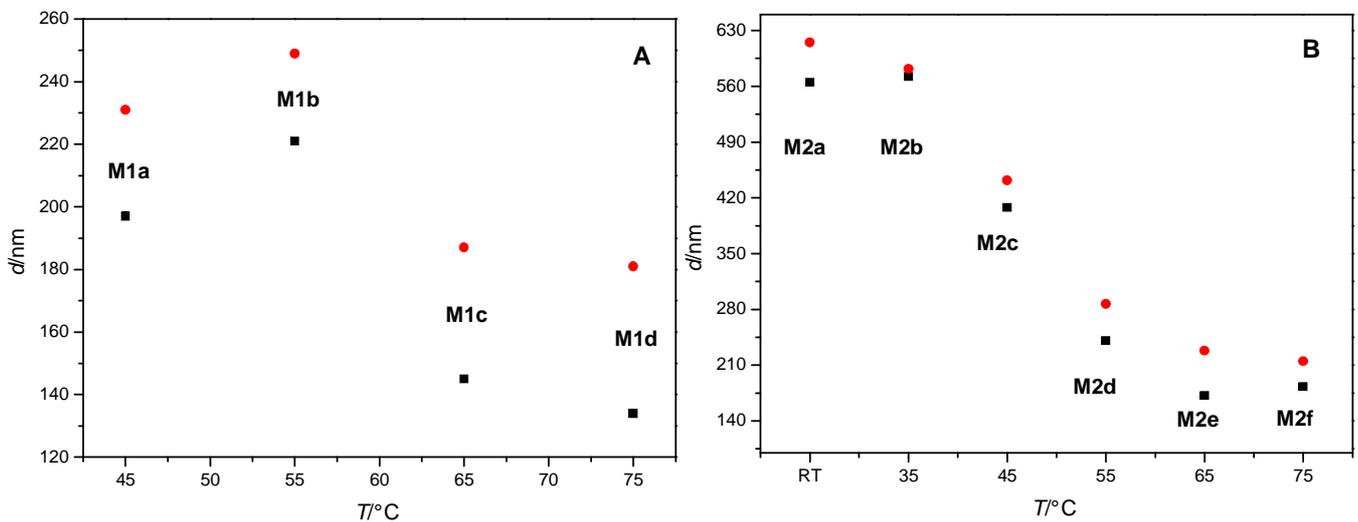


Abb. 4.1.3: Durchmesser der Partikel aufgetragen gegen die Temperatur. A: **M1a-b**; B: **M2a-f**. Punkte: Werte aus EtOH; Quadrate: Werte aus H_2O .

Der Durchmesser hängt in komplizierter Weise von T ab. Dabei verhält sich $d = f(T)$ in beiden Serien weder linear noch exponentiell. Vielmehr zeichnet sich eine unregelmäßige Abnahme des Durchmessers mit zunehmender Temperatur ab. Dieser allgemeine Verlauf gilt für Wasser und

Ethanol als Suspensionsmedium. Der gleiche Effekt der Temperatur auf den Durchmesser wurde auch von Epstein *et al.* beobachtet, die die Auswirkung der Temperaturvariationen in unterschiedlichen Solventien untersuchten ^[16].

Bei den Materialien **M3b** sowie **M4a** und **M4b** konnte auch nach einer längeren Behandlung der Proben im Ultraschallbad keine auswertbaren Ergebnisse erzielt werden. Dies lässt vermuten, dass keine Einzelpartikel vorliegen sondern ein Konglomerat. Bei **M4f** wurde eine *in situ* Messung vorgenommen, die einen Durchmesser von 54 ± 22 nm lieferte. Nach dem Tempern konnte dieser Wert allerdings nicht mehr erreicht werden. Möglicherweise setzen bei hohen Temperaturen Kondensationsreaktionen zwischen den Partikeln ein. Dabei bilden sich möglicherweise kovalente Bindungen, die mittels Ultraschallbad nicht mehr gebrochen werden können.

Interessant ist der Wert für **M1b** (222 bzw. 249 nm), dieser liegt in Wasser und Ethanol trotz höherer Reaktionstemperatur höher als der Durchmesser von **M1a** (198 bzw. 231 nm). Ein ähnlicher Effekt tritt bei **M2e** und **M2f** auf. Hier ist d von **M2f** (183 nm) in Wasser größer als der Wert von **M2e** (172 nm). In Ethanol ist es umgekehrt. Allerdings ist der Effekt hier gering und die Werte von **M2e** und **M2f** liegen noch innerhalb der Standardabweichung.

M1 und **M2** wurden unter fast identischen Bedingungen dargestellt. Nur die Wasserkonzentration wich signifikant ab. Die Durchmesser der Partikel, die bei gleichen Temperaturen synthetisiert wurden, unterscheiden sich jedoch zum Teil erheblich. Vergleicht man **M1a** und **M2c**, die beide bei 45° C dargestellt wurden, weisen diese Materialien einen Unterschied von über 250 nm auf. Bei höheren Temperaturen ist der Unterschied der Partikeldurchmesser der beiden Serien zwar geringer, fällt aber immer noch deutlich aus. Eine mögliche Erklärung besteht im höheren Wasseranteil bei der Synthese von **M1**. Durch diesen wird die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Precursors erhöht, wodurch kleinere Partikel entstehen ^{[14], [15], [34]}.

Ebenfalls auffällig ist der Unterschied zwischen den gemessenen Werten in Wasser und Ethanol. Der in Ethanol bestimmte Wert ist meistens immer größer als der Wert, der in Wasser ermittelt wurde. Da bei der DLS der hydrodynamische Radius und nicht der tatsächliche Partikeldurchmesser detektiert wird, ist eine Veränderung bei verschiedenen Lösemitteln auch zu erwarten. Vermutlich können die stark polaren Wassermoleküle die negativ polarisierte Oberfläche ^[28] der Partikel besser abschirmen als die schwächer polaren Ethanolmoleküle. Dies könnte möglicherweise zu einer kleineren Solvatationshülle der Partikel in Wasser führen wodurch sie bei der DLS-Messung kleiner erscheinen.

Im Vergleich zu den getemperten Proben **M1** ändert sich der Partikeldurchmesser der rehydroxylierten Materialien **M1OH** nur wenig (Tab 4.1.8). Dies ist auch zu erwarten, da die verdünnte Salzsäurelösung nur die Oberfläche angreift und das interne Siloxannetzwerk nicht beschädigt ^[13]. Auffällig sind die relativ großen Werte der Standardabweichungen im Vergleich zu **M1**. Möglicherweise führt die veränderte Oberfläche der Partikel zu größeren Schwankungen des hydrodynamischen Radius, was zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führen könnte.

Tab. 4.1.8: Durchmesser der Partikel **M1aOH** - **M1dOH**.

	M1aOH	M1bOH	M1cOH	M1dOH
d_{DLS} in H ₂ O/nm	197 ± 18	231 ± 34	159 ± 41	137 ± 15
d_{DLS} in EtOH/nm	204 ± 48	288 ± 27	218 ± 57	178 ± 40

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop bietet durch die Aufnahme von SE-Bildern die Möglichkeit einer statistischen Auswertung des Partikeldurchmessers. Durch die Bestimmung der Größen der Einzelpartikel kann eine verlässliche Standardabweichung von d berechnet werden. Außerdem zeigt sich offenkundig, ob eine monodisperse Verteilung der Teilchen vorliegt. Überdies können durch die Standardabweichung quantitative Aussagen über die Polydispersität der Teilchen in Form des Variationskoeffizienten cv bzw. den Polydispersitätsindex PDI gemacht werden. Beides sind Werte die zu einer vollständigen Charakterisierung eines Polymers beitragen^{[24], [25], [26]}. Des Weiteren bietet das REM im Gegensatz zur DLS-Methode die Möglichkeit zur Bestätigung der sphärischen Geometrie der Teilchen.

Von den Materialien **M1c** und **M1d** (Abb. 4.1.4) sowie von **M2a** - **M2d** (Abb. 4.1.6) wurden SE-Bilder aufgenommen. In allen Aufnahmen ist die nahezu ideale sphärische Geometrie der Teilchen gut zu erkennen. Auf Grund der Zeitbegrenzung dieser Arbeit konnten nicht alle Proben mittels REM untersucht werden.

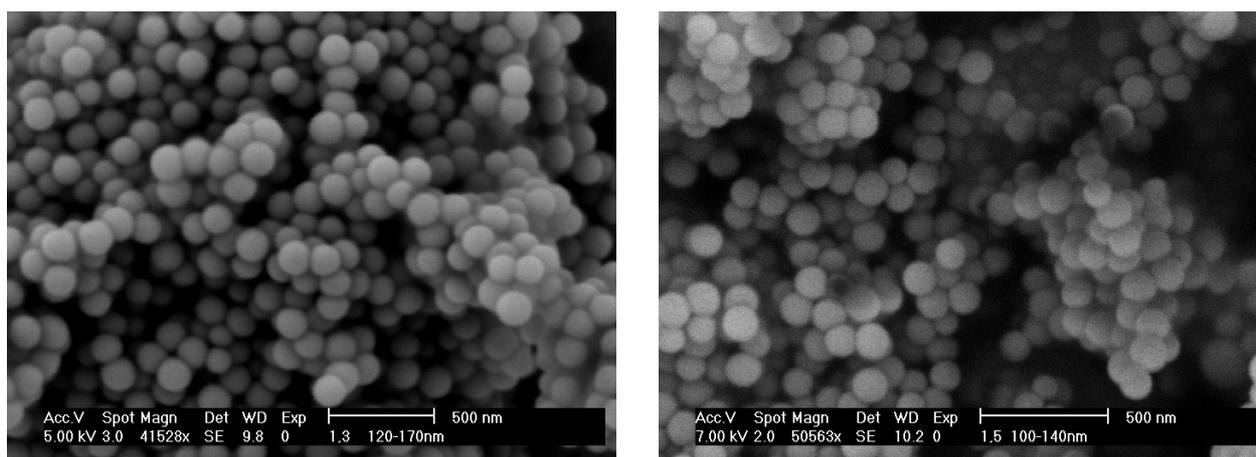


Abb. 4.1.4: SE-Aufnahmen von **M1c** (rechts) und **M1d** (links).

Die quantitative Analyse der Aufnahmen beruht auf dem Ausmessen der Größen der einzelnen Partikel. Dabei wurden Stichproben aus mehreren SE-Bildern entnommen, aus denen der Mittelwert d_{REM} und die Standardabweichung σ des Durchmessers berechnet wurde. Dabei wurden Stichproben

der Einzeldurchmesser aus mehreren SE-Bildern entnommen. Daraus lassen sich cv und PDI nach Gl. 4.1 bzw. 4.2 berechnen ^{[13], [24], [25], [26]}. In Tabelle 4.1.9 wurden die Ergebnisse zusammengefasst.

$$cv = \frac{\sigma}{d} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$PDI = 1 + cv^2 \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Tab. 4.1.9: Auswertung der SE-Bilder von **M1c** und **d**

	M1c	M1d
Anzahl vermessener Partikel	201	190
Anzahl SE-Bilder	5	3
$d_{\text{REM}} / \text{nm}$	158	137
$\sigma_{\text{REM}} / \text{nm}$	± 12	± 10
cv_{REM}	0,076	0,073
PDI_{REM}	1,0058	1,0053

Die mittleren Durchmesser aus den REM-Daten korrespondieren gut mit den Werten der DLS-Messungen in Wasser. Dadurch liegt die Vermutung nahe, dass das Material in Wasser nicht quillt. Die DLS-Durchmesser aus Ethanol hingegen weisen jeweils einen höheren Wert auf. Ein möglicher Grund wurde bereits diskutiert (S. 23). Die Standardabweichung der REM-Daten ist mit ± 12 (**M1c**) und ± 10 (**M1d**) deutlich kleiner als entsprechende Werte für Stöber-Kieselgelpartikel, die in der Literatur diskutiert werden ^{[14], [28], [29], [38]}.

Der cv - und der PDI -Wert sollten für monodisperse Materialien exakt 0 bzw. 1 betragen. Für **M1c** und für **M1d** liegen diese Werte nahe an diesem Idealfall.

In Abbildung 4.1.5 ist die Verteilung der Einzeldurchmesser der Partikel von **M1d** als Histogramm wiedergegeben. Alternativ kann durch Auswertung einer Gaussverteilung der Mittelwert des Durchmessers und die Standardabweichung erhalten werden (Tabelle 4.1.10). Die Verteilung der Durchmesser folgt tatsächlich ungefähr einer Gauß-Kurve, was bedeutet, dass die Größenverteilung näherungsweise einer Normalverteilung entspricht. **M1c** verhält sich analog.

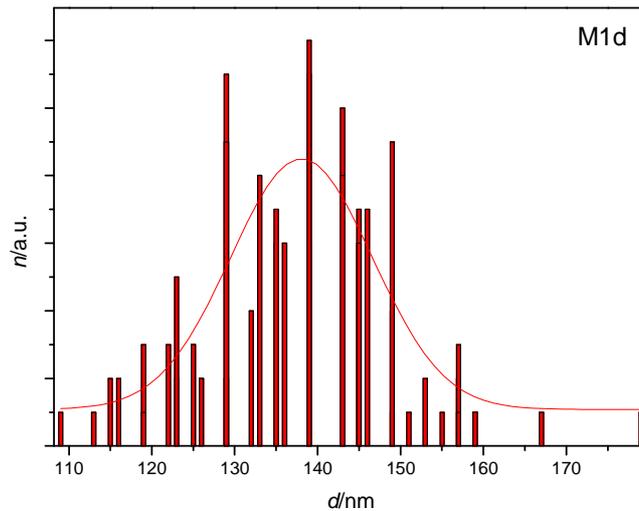


Abb. 4.1.5: Histogramm der Größenverteilung von **M1d**.

Tab. 4.1.10: Durchmesser von **M1c** und **d**,
ermittelt über Gaußkurve.

	M1c	M1d
$d_{\text{Gauss}}/\text{nm}$	158	138
$\sigma_{\text{Gauss}}/\text{nm}$	± 10	± 9

Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmen gut mit den Durchmessern überein, die durch direkte statistische Analyse der Daten aus den SE-Bildern ermittelt wurden. Es sollte hier erwähnt werden, dass die Häufigkeit der ermittelten Durchmesser der einzelnen Partikel stark von der Genauigkeit der Messskala der für das Ausmessen verwendeten Software abhängt (hier Photoshop 6.0).

Abbildung 4.1.6 zeigt die SE-Bilder von **M2a**, **M2b**, **M2c** sowie **M2d**. Auch bei dieser Serie liegen praktisch ideal sphärische, monodisperse Teilchen vor.

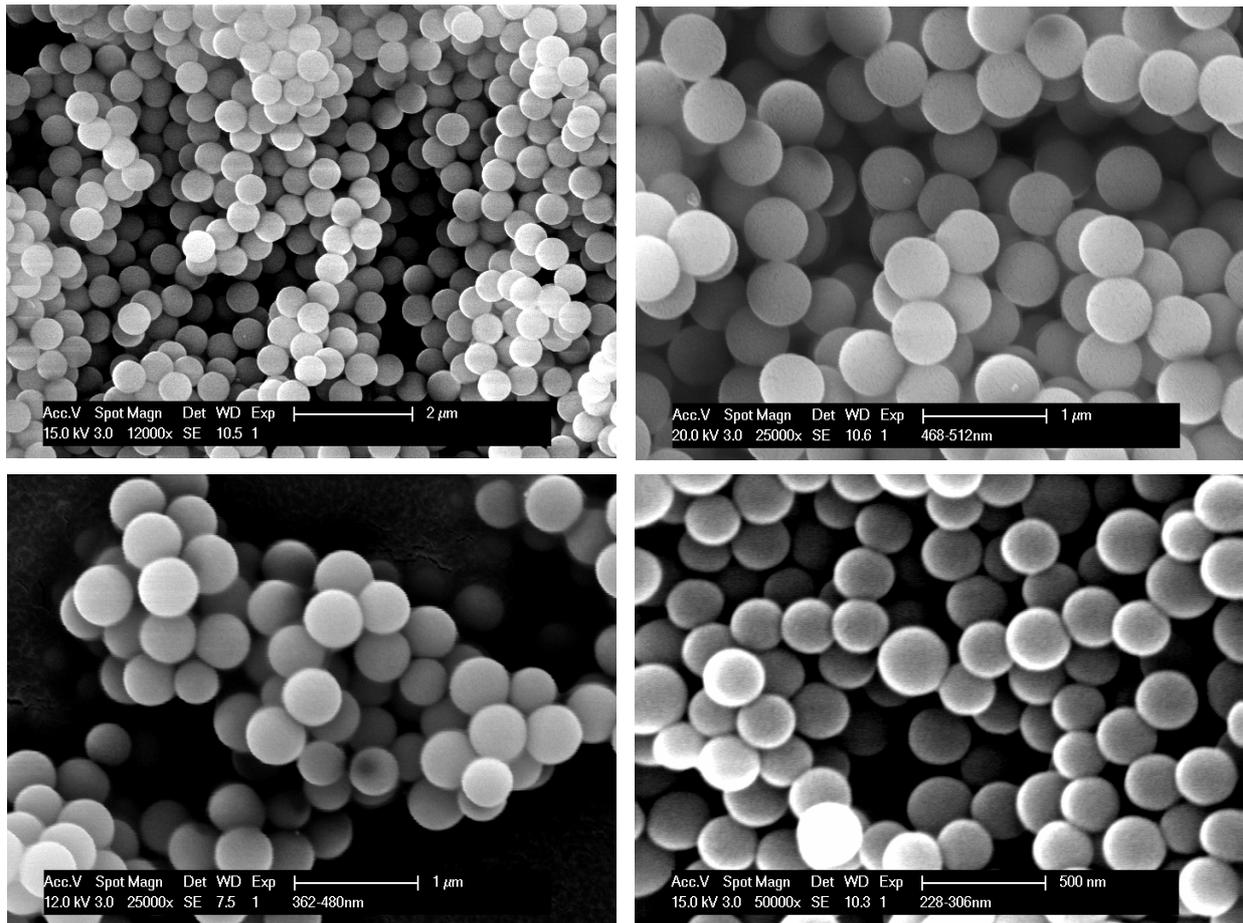


Abb. 4.1.6: SE-Aufnahmen von **M2a** (oben links), **M2b** (oben rechts), **M2c** (unten links) und **M2d** (unten rechts).

Die ermittelten Werte für den Durchmesser, die Standardabweichung, den Variationskoeffizienten und den Polydispersitätsindex sind in Tabelle 4.1.11 wiedergegeben.

Tab. 4.1.11: Größenparameter der Partikel der Serie **M2**.

	M2a	M2b	M2c	M2d
Anzahl gemessener Partikel	195	208	160	204
Anzahl SE-Bilder	3	4	4	3
d_{REM}/nm	566	550	492	266
σ_{REM}/nm	± 21	± 22	± 32	± 23
CV_{REM}	0,037	0,040	0,065	0,086
PDI_{REM}	1,0014	1,0016	1,0042	1,0075

Die Durchmesser von **M2a**, **M2b** und **M2d** weisen eine geringere Differenz zu den Werten der DLS-Messungen auf als die Werte von **M2c** (Abb. 4.1.7). Die DLS liefert für **M2c** sowohl in Wasser (428 nm) als auch in Ethanol (442 nm) einen deutlich kleineren Durchmesser als der ermittelte Wert aus

den REM-Daten ($d_{\text{REM}} = 492 \text{ nm}$). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Abhängigkeit der Streuintensität von der Partikelgröße sein. Bei einem Detektionswinkel von 90°C besitzt die Intensität der messbaren Streuung ein lokales Minimum zwischen 400 und 500 nm ^[27].

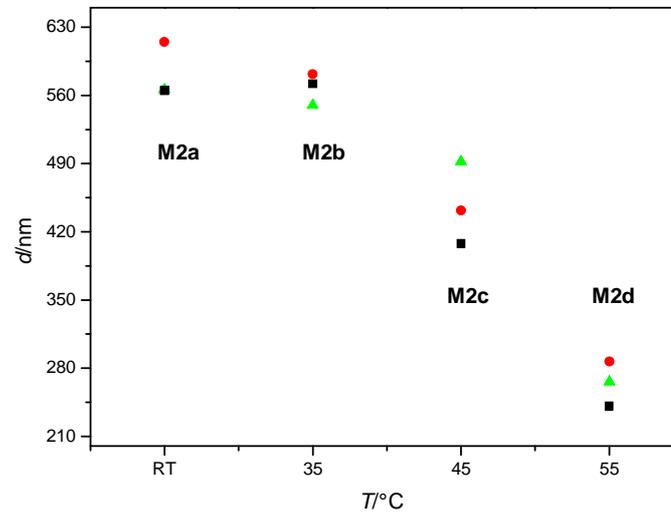


Abb. 4.1.7: d vs. T ; Daten aus Serie **M2**. Dreiecke d_{REM} ; Quadrate d_{DLS} in H_2O ; Kreise d_{DLS} in EtOH.

Auch bei **M2** wurde eine Bestimmung des Durchmessers mittels einer Gaussverteilung versucht. Bei **M2** weicht die Verteilung der Größen der einzelnen Partikel jedoch stark von einer Normalverteilung ab. Daher ist eine Auswertung nicht möglich (siehe Abb. 4.1.8 für **M2c** als Beispiel)

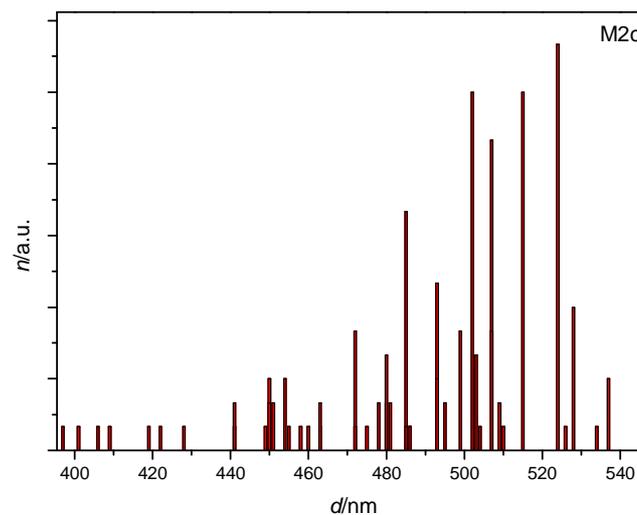


Abb. 4.1.8: Histogramm der Größenverteilung von **M2c**.

Die ermittelten Werte für die Durchmesser aus der dynamischen Lichtstreuung und der Rasterelektronenmikroskopie zeigen, dass mit einer Variation der Temperatur starken Einfluss auf den Durchmesser genommen werden kann.

4.1.2.2 Spezifische Oberfläche der Kieselgel-Materialien

Die spezifische Oberfläche A von Materialien wird üblicherweise in der Einheit m^2/g angegeben. Sie ist proportional zum reziproken Wert des Durchmessers und berechnet sich nach ^[13]

$$A = \frac{6}{d \cdot \rho_{\text{SiO}_2}} \quad [\text{m}^2/\text{g}] \quad (\text{Gl. 4.3}).$$

d ...Durchmesser [m]

ρ ...Dichte des Materials [g/cm^3]

Nach Gl. 4.3, ist die Oberfläche zudem umgekehrt proportional zur Dichte. Benutzt man zur Berechnung von A den Literaturwert von $2,0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ($A_{2,0}$) fällt die Fläche im Vergleich zu amorphen Kieselgel ($2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$, $A_{2,2}$) kleiner aus ^[32]. In den Tabellen 4.1.12 - 4.1.14 sind die spezifischen Oberflächen der Materialien der Serien **M1** - **M4** für beide Werte angegeben. Für d wurden die Werte der DLS-Messungen in Wasser verwendet, da sie meist näher an d_{REM} liegen und somit gegenüber den Durchmessern in Ethanol als verlässlicher eingeschätzt werden.

Tab.4.1.12: Spezifische Oberfläche A der Materialien der Serie **M1**.

	M1a	M1b	M1c	M1d
d_{DLS} in $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}$	198	222	145	134
$A_{2,0}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	15,15	13,51	20,69	22,39
$A_{2,2}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	13,77	12,29	18,81	20,35

Tab.4.1.13: Spezifische Oberfläche A der Materialien der Serie **M2**.

	M2a	M2b	M2c	M2d	M2e	M2f
d_{DLS} in $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}$	566	573	428	242	172	183
$A_{2,0}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	5,30	5,24	7,01	12,40	17,44	16,39
$A_{2,2}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	4,82	4,76	6,37	11,27	15,86	14,90

Tab.4.1.14: Spezifische Oberfläche A
der Materialien **M3a** und **M4a**.

	M3a	M4a
d_{DLS} in H ₂ O/nm	149	233
$A_{2,0}/m^2g^{-1}$	20,13	12,88
$A_{2,2}/m^2g^{-1}$	18,30	11,71

Man erkennt wie A mit kleiner werdendem Durchmesser zunimmt. $A_{2,0}$ liefert jeweils den größeren Wert, wie nach Gl. 4.3 zu erwarten ist. In Abbildung 4.1.9 wurden die verschiedenen Werte von A der Serien **M1** und **M2** gegen den Durchmesser aufgetragen. Vor allem bei M2 ist der hyperbolische Zusammenhang $A \sim 1/d$ gut ersichtlich.

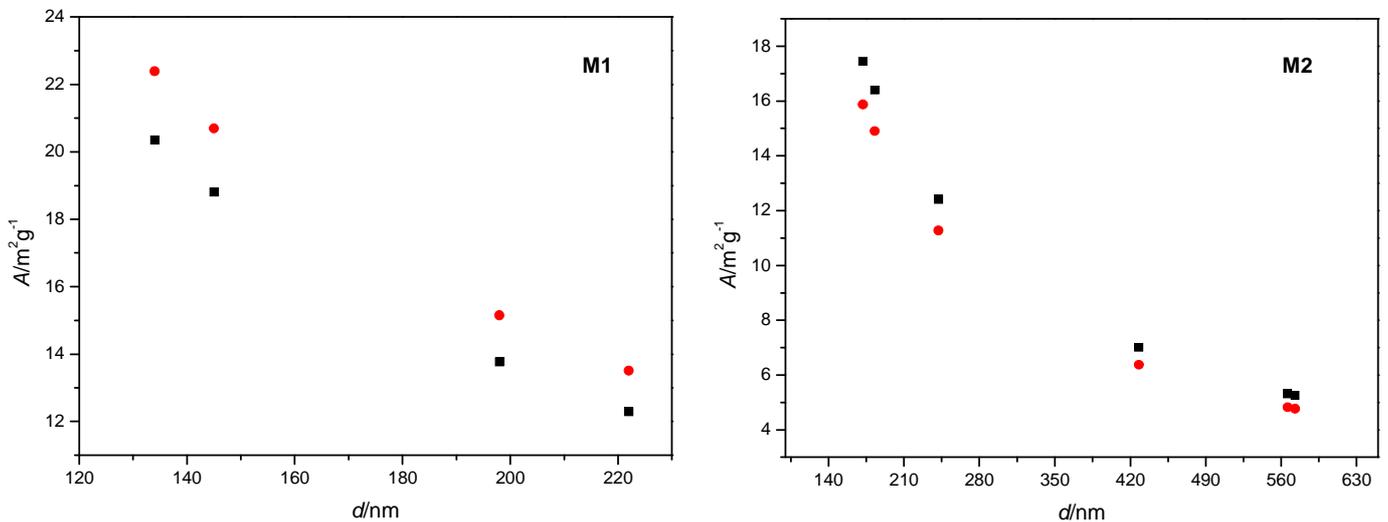


Abb. 4.1.9: A vs. d. Links: **M1**; Kreise $A_{2,0}$; Quadrate $A_{2,2}$.

In Tab. 4.1.15 sind die Werte von A für die Materialien **M1aOH** - **M1dOH** wiedergegeben. Auch hier wurden für die Werte der Durchmesser die Daten der DLS-Messungen in Wasser verwendet.

Tab.4.1.15: Spezifische Oberfläche A der Materialien **M1aOH** - **M1dOH**.

	M1aOH	M1bOH	M1cOH	M1dOH
d_{DLS} in H ₂ O/nm	197	231	159	137
$A_{2,0}/m^2g^{-1}$	15,23	12,99	18,87	21,90
$A_{2,2}/m^2g^{-1}$	13,84	11,81	17,15	19,91

Der Unterschied zu den nicht hydroxylierten Materialien **M1** ist nur gering.

Die Durchmesser, die mittels REM bestimmt wurden, liefern naturgemäß kleinere oder fast gleich große Werte wie die Oberfläche, die über die Daten aus den DLS-Messungen bestimmt wurden (Tab. 4.1.16).

Tab.4.1.16: Spezifische Oberfläche der Materialien **M1c** und **M1d** sowie **M2a - b**. Ermittelt über d_{REM} .

	M1c	M1d	M2a	M2b	M2c	M2d
d_{REM}	158	137	566	573	428	242
$A_{2,0}/m^2g^{-1}$	18,99	21,90	5,30	5,45	6,10	11,28
$A_{2,2}/m^2g^{-1}$	17,26	19,91	4,82	4,96	5,54	10,25

Einen experimentellen Zugang zur spezifischen Oberfläche bietet die Messung der Adsorption-Desorptions-Isotherme nach Brunauer-Emmett-Teller (BET). Dabei wird bei konstanter Temperatur die Menge an adsorbiertem Stickstoff auf der Probe in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Auch Porengrößen können über diese Methode bestimmt werden. Dabei wird das Desorptionsverhalten der zuvor adsorbierten Stickstoffmoleküle über die Druckänderung in der Probenkammer gemessen. Sind Poren im Material vorhanden, äußert sich dies durch eine Hysterese in der Isotherme.

Abbildung 4.1.10 zeigt die BET-Isothermen von **M1cOH**, **M2b** und **M4a**. Die Daten für die spezifische Oberfläche A_{BET} , die mittlere Porengröße d_p , die Gesamtporenfläche A_p sowie die externe Oberfläche A_{ex} sind in Tabelle 4.1.17 angegeben. Zum Vergleich sind nochmals die berechneten Werte von $A_{2,0}$ und $A_{2,2}$ mit angegeben. Auf Grund der begrenzten Zeit konnten nicht alle Proben mittels BET-Messungen untersucht werden.

Tab. 4.1.17: Oberflächenparameter für **M1cOH**, **M2b** und **M4a** aus BET-Messungen.

	M1cOH	M2b	M4a
A_{BET}/m^2g^{-1}	27,7 ± 0,1	8,79 ± 0,07	146,3 ± 0,5
d_p/nm	20,2	8,04	24,8
A_p/m^2g^{-1}	3,6	1,89	15,5
A_{ex}/m^2g^{-1}	24,1	6,90	130,9
$A_{2,0}/m^2g^{-1}$	18,87 ^a	5,24 ^a (5,45) ^b	12,88 ^a
$A_{2,2}/m^2g^{-1}$	17,15 ^a	4,76 ^a (4,96) ^b	11,71 ^a

^a A über d_{DLS} in H_2O

^b A über d_{REM} .

Die spezifische Oberfläche A_{BET} und die externe Oberfläche A_{ex} aus den BET-Messungen liegen jeweils deutlich über den nach Gleichung 4.3 berechneten Werten. Dies ist jedoch zu erwarten, da Gl. 4.3 perfekt sphärische und auf der Oberfläche ebene Teilchen ohne Poren voraussetzt. Bei der BET-Messung werden die Poren und auch die Unebenheiten auf der Partikeloberfläche mit gemessen. Aus den Daten wird auch ersichtlich, dass es sich bei Material **M4a** nicht um Stöber-Partikel handeln kann. Der extrem hohe Wert für A deutet vielmehr auf eine poröse Struktur hin. Die Adsorptions-Desorptions-Isotherme bestätigt dies. Die Menge an adsorbiertem Stickstoff ist um ein Vielfaches größer als bei den Materialien **M1cOH** und **M2b**. Dies unterstreicht auch das Ergebnis der DLS Messungen. Da es sich bei **M4a** vermutlich um ein Konglomerat handelt, in dem normalerweise polydisperses Material vorliegt, misst die DLS eine sehr breite Verteilung, die mit der verwendeten SDP-Analyse nicht auswertbar ist. Für die Materialien **M4b** und **M3b** gelten analoge Überlegungen, da hier die SDP-Analyse ebenfalls zu keinem auswertbaren Ergebnis führte.

Vergleicht man die durchschnittliche Porendurchmesser von **M1cOH** und **M4a** fällt auf, dass die Werte fast identisch sind. Die Porenfläche A_p von **M4a** ist jedoch wesentlich höher als von **M1cOH**. Dies deutet auf sehr tiefe Poren hin und zeigt ebenfalls, dass es sich bei **M4a** im Vergleich zu Stöber-Partikeln um ein poröses Material handelt.

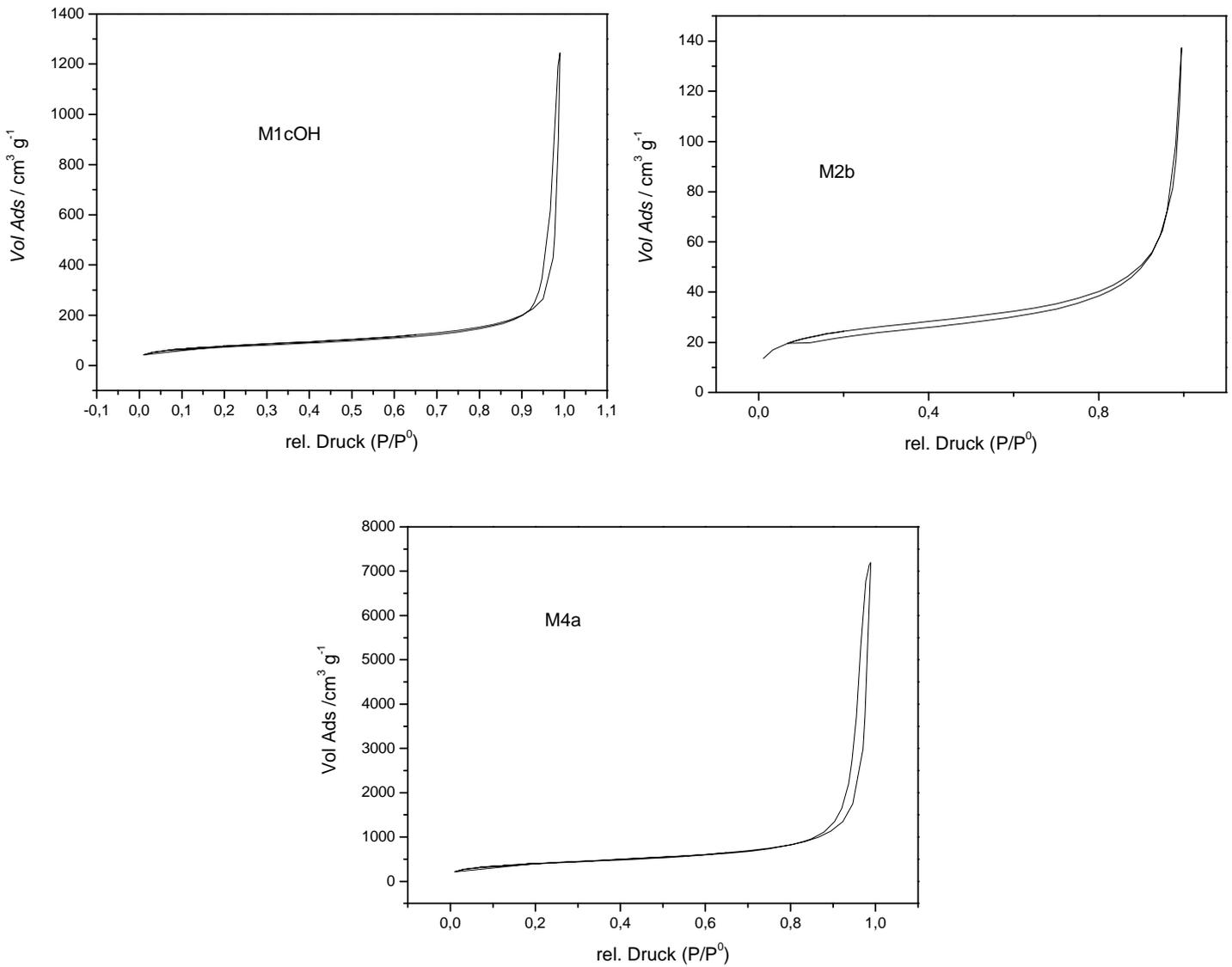


Abb. 4.1.10: BET-Isotherme von **M1cOH** (oben links), **M2b** (oben rechts) und **M4a**.

Der Vergleich der berechneten und experimentellen Werte aus den BET-Messungen bestätigt, dass die spezifische Oberfläche der Materialien mit kleiner werdendem Durchmesser der Partikel wie erwartet stark ansteigt. Die physikalischen Oberflächeneigenschaften der Partikel ändern sich also nicht signifikant mit dem Durchmesser. Damit wird der Nachteil der geringeren spezifischen Beladung bei Modifikation der Stöber-Materialien im Vergleich zu amorphen bzw. porösem Kieselgel verringert.

4.1.3 Chemische Eigenschaften der Materialien

4.1.3.1 OH-Oberflächen Konzentration und spezifische Stoffmenge an OH-Gruppen

Nach dem Zhuravlev-Model ^[39] liegt bei Kieselgel-Materialien der durchschnittliche Wert für die Oberflächenkonzentration von OH-Gruppen bei 4,9 OH/nm² oder 8,14 μmol OH/m². Dieser Wert ist in der Literatur als Kieselev-Zhuravlev-Konstante bekannt ^[39]. Mit ihr lässt sich die maximal erreichbare spezifische Konzentration Γ_{\max} der Silanolgruppen bei bekannter spezifischer Oberfläche abschätzen. Die erhaltenen Daten für Material **M1OH** (berechnet aus $A_{2,0}$ und $A_{2,2}$) sind in Tabelle 4.1.18 wiedergegeben.

Tab. 4.1.18: Spezifische Oberflächenkonzentration Γ_{\max} der Silanolgruppen der Materialien **M1aOH** - **M1dOH**.

	M1aOH	M1bOH	M1cOH	M1dOH
d_{DLS} in H ₂ O/nm	197	231	159	137
$A_{2,0}/m^2 \cdot g^{-1}$	15,23	12,99	18,87	21,90
$\Gamma_{\max}^{2,0} / \mu mol \cdot g^{-1}$	123,96	105,71	153,58	178,25
$A_{2,2}/m^2 \cdot g^{-1}$	13,84	11,81	17,15	19,91
$\Gamma_{\max}^{2,2} / \mu mol \cdot g^{-1}$	112,69	96,10	139,62	162,04

Man erkennt, dass Γ_{\max} mit sinkendem Partikeldurchmesser ansteigt. Dies ist durch den Anstieg von A bedingt.

Im Falle der Immobilisierung eines Katalysators auf der Oberfläche heißt dies, dass mit sinkendem Durchmesser für die gleiche Menge an Katalysator weniger Kieselgel modifiziert werden muss. Umgekehrt enthält 1 g modifiziertes Material mit sinkendem Partikeldurchmesser zunehmend mehr Katalysator. In der Praxis muss allerdings das Problem der Abtrennung der Partikel aus dem Reaktionsgemisch berücksichtigt werden. Extrem kleine Teilchen (< 100 nm) können nur mit sehr hohen Rotationsgeschwindigkeiten separiert werden. Es muss daher immer ein Kompromiss zwischen maximal erreichbarer Beladung und leichter Abtrennung der Stöber-Partikel gefunden werden.

Die in Tabelle 4.1.18 berechneten Konzentrationen gelten für perfekte sphärische, völlig unporöse Teilchen. Wie man aus den BET-Messungen erkennt, besitzen jedoch auch die Stöber-Partikel ein gewisses Maß an Porosität. Da die Poren sehr klein sind (**M1cOH** $d_p = 20,2$ nm; Mesoporen 2-50 nm ^[35]), bleiben diese für die aktiven Moleküle bei einer Immobilisierung unzugänglich ^[5]. Aus A_{ex} sollte demnach die maximal erreichbare Oberflächenkonzentration der einer Reaktion zugänglichen Silanolgruppen erhältlich sein ($\Gamma_{\max}^{A_{ex}}$ und $\Gamma_{\max}^{A_{BET}}$ für **M1cOH**:Tab. 4.1.19).

Tab. 4.1.19: Γ_{\max} von **M1cOH**,
berechnet aus Daten der BET-Messung.

M1cOH	
$\Gamma_{\max}^{A_{\text{ex}}}$ / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	196,2
$\Gamma_{\max}^{A_{\text{BET}}}$ / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	225,5

Selbst $\Gamma_{\max}^{A_{\text{ex}}}$ weicht noch stark von $\Gamma_{\max}^{2,0}$ und $\Gamma_{\max}^{2,2}$ ab. Diese Abweichung wird auf Unebenheiten auf der Partikeloberfläche zurückgeführt, deren Radius so groß ist, dass diese bei der Messung nicht als Poren gewertet werden. Auch eine Dichte $< 2,0 \text{ g/cm}^3$ kann die große Abweichung zu $\Gamma_{\max}^{A_{\text{ex}}}$ erklären.

4.1.3.2 Diffusionskoeffizienten der Partikel

Bei der DLS wird der hydrodynamische Radius der Teilchen gemessen. Daraus kann über die *Stokes-Einstein* Gleichung 3.1 der Diffusionskoeffizient (Kap 3.2) berechnet werden. Alle DLS-Experimente wurden bei einer Temperatur von 20° C (293 K) durchgeführt, so dass nur die Viskosität des Lösemittels als weitere Größe benötigt wird (Ethanol $\eta = 1,200 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; Wasser $\eta = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [27]). Die Diffusionskoeffizienten der Materialien, für die ein Durchmesser bestimmt werden konnte, sind in den Tabellen 4.1.20 - 4.1.23 angegeben.

Tab. 4.1.20: Diffusionskoeffizienten der Partikel der Materialien **M1**.

	M1a	M1b	M1c	M1d
$D_0^{H_2O}$ / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-12}$	$1,92 \cdot 10^{-12}$	$2,94 \cdot 10^{-12}$	$3,19 \cdot 10^{-12}$
D_0^{EtOH} / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-12}$	$1,44 \cdot 10^{-12}$	$1,90 \cdot 10^{-12}$	$1,96 \cdot 10^{-12}$

Tab. 4.1.21: Diffusionskoeffizienten der Partikel der Materialien **M1OH**.

	M1aOH	M1bOH	M1cOH	M1dOH
$D_0^{H_2O}$ / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$2,17 \cdot 10^{-12}$	$1,85 \cdot 10^{-12}$	$2,69 \cdot 10^{-12}$	$3,12 \cdot 10^{-12}$
D_0^{EtOH} / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-12}$	$1,24 \cdot 10^{-12}$	$1,64 \cdot 10^{-12}$	$2,01 \cdot 10^{-12}$

Tab. 4.1.22: Diffusionskoeffizienten der Partikel der Materialien **M2**.

	M2a	M2b	M2c	M2d	M2e	M2f
$D_0^{H_2O} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$7,54 \cdot 10^{-13}$	$6,24 \cdot 10^{-13}$	$8,35 \cdot 10^{-13}$	$1,48 \cdot 10^{-12}$	$2,08 \cdot 10^{-12}$	$1,95 \cdot 10^{-12}$
$D_0^{EtOH} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$5,80 \cdot 10^{-13}$	$6,13 \cdot 10^{-13}$	$8,09 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-12}$	$1,59 \cdot 10^{-12}$	$1,66 \cdot 10^{-12}$

Tab. 4.1.23: Diffusionskoeffizienten der Partikel der Materialien **M3a** und **M4a**.

	M3a	M4a
$D_0^{H_2O}$	$2,87 \cdot 10^{-12}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$
D_0^{EtOH}	$1,90 \cdot 10^{-12}$	-

Der Diffusionskoeffizienten ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel gegen einen Konzentrationsgradienten bewegen. In Tabelle 4.1.33 sind zum Vergleich einige Werte für D von Makromolekülen angegeben.

Tab. 4.1.33: Diffusionskoeffizienten in Wasser bei 20°C ^[40].

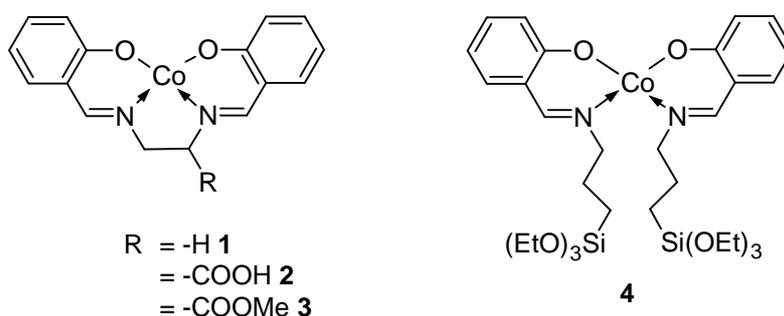
	$M/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Saccharose	0,342	$4,586 \cdot 10^{-10}$
Hämoglobin	68	$6,9 \cdot 10^{-11}$
Urease	480	$3,46 \cdot 10^{-11}$
Collagen	345	$6,9 \cdot 10^{-12}$

Die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten der Partikel liegt im Bereich von sehr großen Proteinen wie Collagen. Ein Vergleich der Werte ist jedoch schwierig, da die Partikel ein starres, nicht deformierbares System darstellen. Dies bedeutet, dass der Durchmesser der Teilchen konstant ist, wohingegen biologische Stoffe eine relativ hohe interne Beweglichkeit aufweisen, wodurch sie ihre Form verändern können und dadurch der Durchmesser stark fluktuieren kann. Auch die Quelleigenschaften der Proteine können den Diffusionskoeffizienten beeinflussen.

4.2 Kobaltkomplexe

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Synthesen der Kobaltkomplexe zur Modifikation der Stöber-Partikel diskutiert werden.

Die Kobaltkomplexe Co(Salen) **1**, Co(SalDAP) **2**, Co(SalDAPOMe) **3** und Co(SalSi)₂ **4** (Schema 4.2.1) wurden durch Umsetzung mit den entsprechenden organischen Liganden und Co(ac)₂·4H₂O **5** dargestellt.

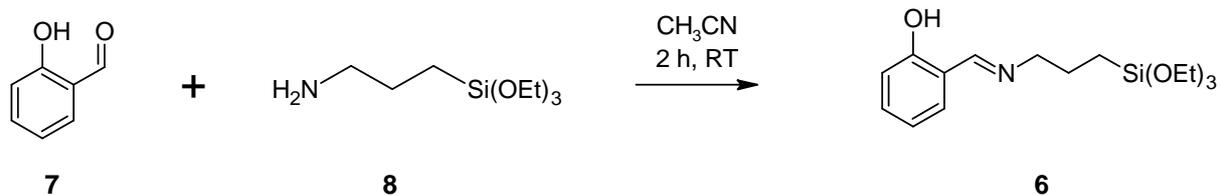


Schema 4.2.1

Dabei diente Co(Salen) **1** als Modells substanz für die Komplexe **2**, **3** und **4**. Komplex **4**, ohne Brücke zwischen den koordinierenden N-Atomen, könnte auf Grund der Triethoxysilylgruppen direkt auf einer mit Hydroxygruppen modifizierten Oberfläche eines Kieselgelpartikels immobilisiert werden ^{[5], [41]}. Durch die Komplexe **2** und **3** wurde eine funktionelle Gruppe eingeführt, die in weiteren Arbeiten so modifiziert werden soll, dass eine Anbindung des verbrückten Co(Salen)-Komplexes, an eine Si-H-Oberfläche ermöglicht wird. Dies könnte z. B. durch eine terminale Doppelbindung in R und photochemische Hydrosilylierung erfolgen ^[4].

4.2.1 N-[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin (SalSi) **6**

Die Synthese des zweizähligen Liganden **6** erfolgt in einem Schritt über die Kondensation von Salicylaldehyd **7** und 3-(Triethoxysilyl)propylamin **8** in Acetonitril (Schema 4.2.2) ^[41].



Schema 4.2.2

Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur glatt und liefert sehr gute Ausbeuten. Durch genaue Einwaage der Edukte erhält man direkt ein reines Produkt und es kann auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet werden.

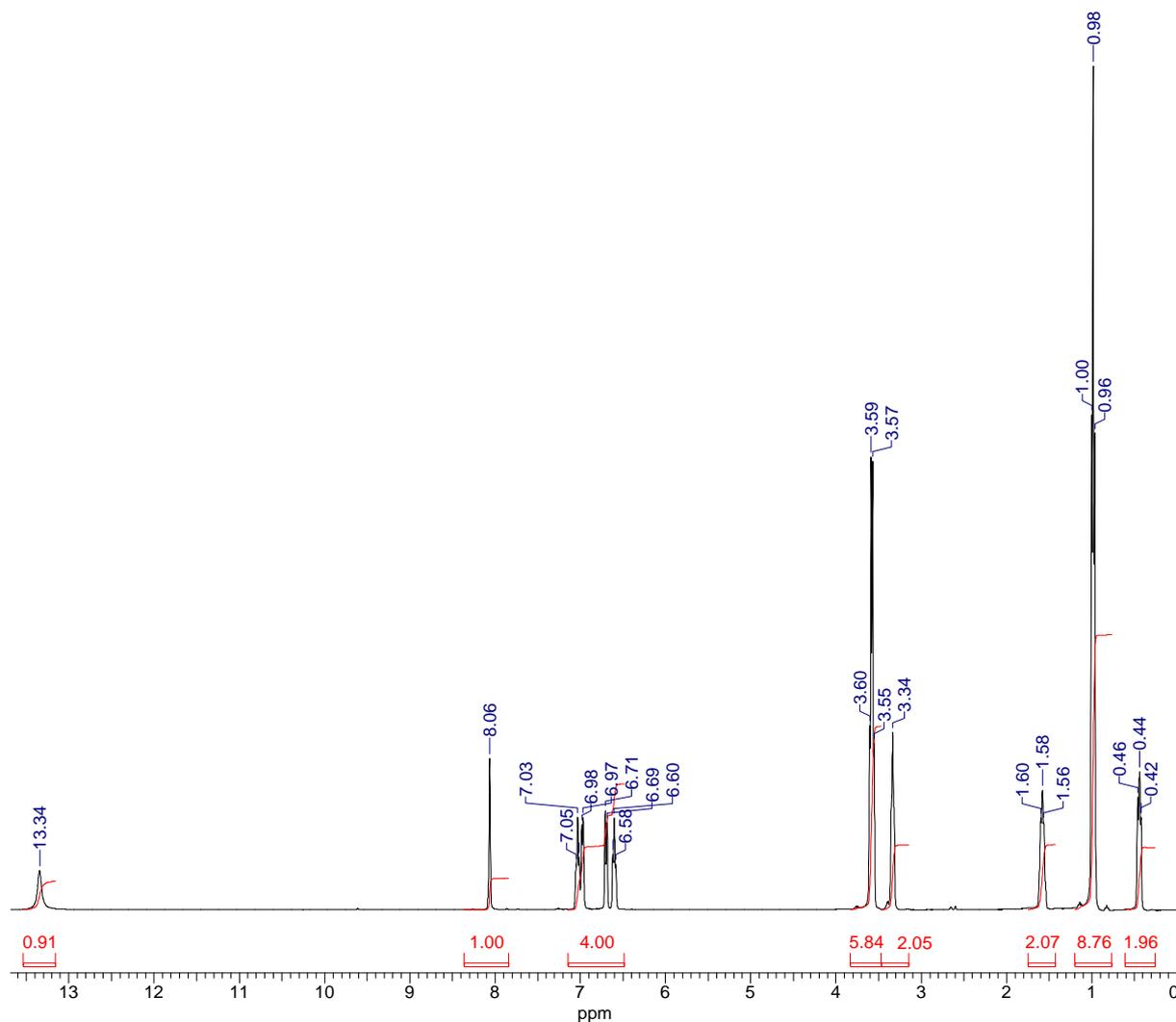


Abb. 4.2.1: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400,16 MHz) des Produktes der Umsetzung von Salicylaldehyd mit 3-(Triethoxysilyl)propylamin.

Die Methylenprotonen des zum Siliziumkern benachbarten Kohlenstoffatoms erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum bei 0,44 ppm ein Multipllett (Abb. 4.2.1). Das intensitätsstarke Triplet bei 0,98 ppm wird von den Methylprotonen der Ethoxygruppen erzeugt. Die Kopplungskonstante beträgt 6,99 Hz, was einer $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ Kopplung zu den Protonen der CH_2 Gruppe (Quartett bei 3,59 ppm, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6,95$ Hz) der Ethoxyreste entspricht. Die Signale der Protonen der Propylkette treten bei 1,58 (Quintett) und 3,34 (Triplet) ppm in Erscheinung, wobei das tieffeldverschobene Signal der Methylengruppe am Stickstoff zugeordnet werden kann. Zwischen 6,60 und 7,05 ppm erscheinen die aromatischen Protonen. Das Proton der Hydroxygruppe ist stark tieffeldverschoben (13,34 ppm).

Charakteristisch für die erfolgreiche Umsetzung ist das Singulett bei 8,06 ppm. Es wird vom Proton der Imingruppe erzeugt und kann somit eindeutig dem Produkt zugeschrieben werden, da die C=N-Bindung erst durch die Kondensation des Amins mit dem Aldehyd entsteht.

Auch im ^{13}C -NMR Spektrum (Abb. 4.2.2) hebt sich die Imingruppe durch ihr charakteristisches Signal im Tieffeld (164,6ppm) hervor ^[42a].

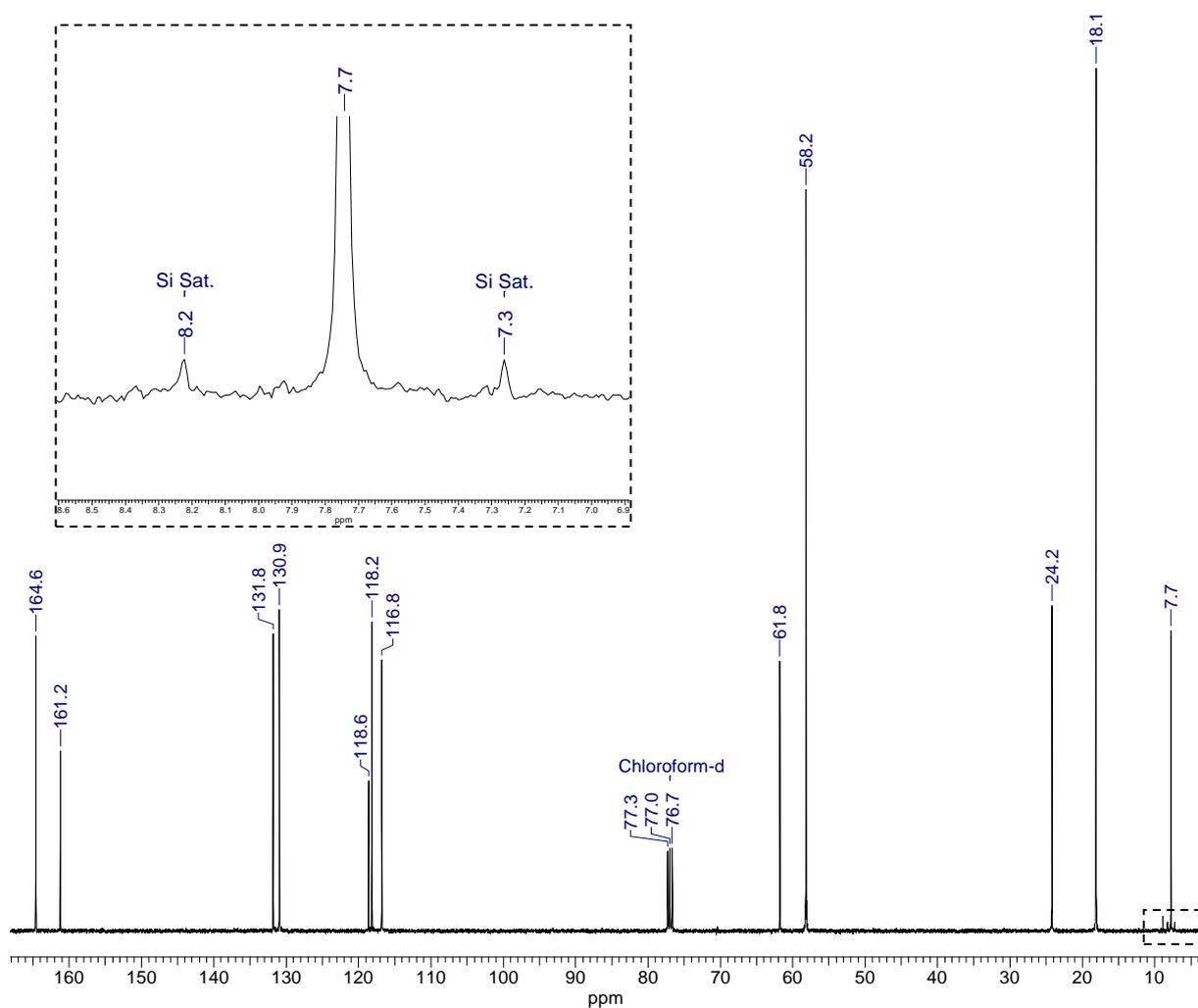


Abb. 4.2.2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von **6**. ^{29}Si Satelliten wurden vergrößert dargestellt.

Das Signal bei 7,7 ppm stammt von der Methylengruppe am Si-Atom. Die Hochfeldverschiebung ist typisch für Kohlenstoffatome, die direkt an Silizium gebunden sind ^[42a]. Die beiden intensivsten Signale bei 18,1 und 58,2 ppm werden durch die CH₃- bzw. die CH₂-Gruppen der Ethoxyreste am Silizium hervorgerufen. Bei 24,2 ppm erscheint das Signal des mittleren Kohlenstoffatoms der Propylkette. Die am Stickstoff gebundene CH₂-Gruppe kann dem Signal bei 61,8 ppm zugeordnet werden.

Die aromatischen C-Atome erscheinen im typischen Bereich zwischen 116,8 - 131,8 ppm. Das Signal bei 118,6 ppm stammt vom quartären C-Atom des Aromaten, welches mit dem Kohlenstoffatom der Iminfunktionalität verbunden ist. Bei 161,2 ppm erkennt man das Signal des zweiten quartären C-Atoms im Ring. Dass es sich hierbei um quartäre C-Atome handelt, kann mittels des ^{13}C -dept-NMR Spektrums (Anhang; Abb. 7.3.1) bestätigt werden, dort entfallen diese Signale.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 4.2.2 Insert) sind außerdem die ^{29}Si -Satelliten der Methylengruppe am Silizium zu sehen. Sie erscheinen bei 7,3 und 8,2 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 96,60 Hz.

Im Infrarot (IR) Spektrum (Abb. 4.2.3) von SalSi erzeugt die Iminfunktion eine charakteristische scharfe Bande bei 1633 cm^{-1} [42b]. Sie besitzt eine relativ hohe Intensität. Ebenfalls charakteristisch ist die Si-O-Schwingung, die durch die Ethoxysubstituenten am Silizium erzeugt wird. Die Bande ist relativ breit und erscheint um 1079 cm^{-1} .

Eine intensitätsstarke Bande liefert auch das *ortho*-Substitutionsmuster des Aromaten. Diese zeigt sich bei 756 cm^{-1} . Sie wird durch die Wechselwirkung der vier benachbarten Protonen am Aromaten erzeugt [42b].

Eine Bande der Carbonylschwingung des Salicylaldehyd ist nicht zu sehen. Diese würde man in dem für die C=O Gruppe eines Aldehydes mit *ortho*-ständiger Hydroxygruppe spezifischen Bereich von 1625 bis 1655 cm^{-1} [42b] erwarten. Da hier jedoch nur eine scharfe Bande der C=N-Schwingung auftritt und in den NMR-Spektren (Abb. 4.2.1 und 4.2.2) ebenfalls keine Signale der Edukte zu sehen sind, darf von einer fast vollständigen Umsetzung des Aldehydes ausgegangen werden. In Tabelle 4.2.1 (S. 44) sind die wichtigsten Schwingungen des Liganden **6** zusammengefasst.

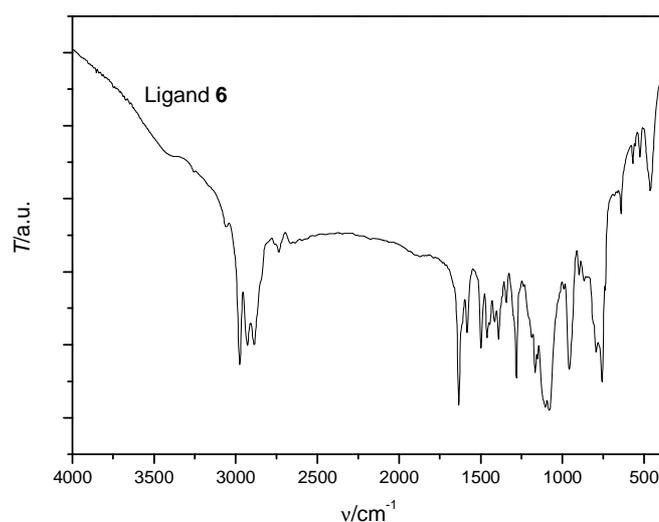
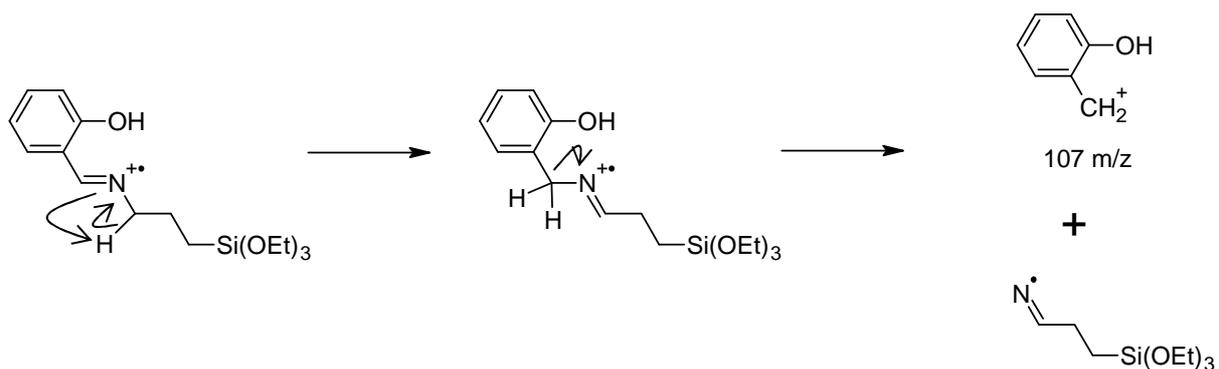


Abb. 4.2.3: IR-Spektrum (KBr) von Ligand **6**.

Auch die EI-Massenspektrometrie (EI-MS) bestätigt die Produktbildung. Der $[M]^+$ Peak bei 325 m/z ist mit 67 % relativ intensitätsstark. Der Basispeak bei 233 m/z kann durch die Abspaltung des Aromaten erklärt werden. Bei 163 m/z ist das Fragment $[\text{Si}(\text{OEt})_3]^+$ zu sehen. Durch Abspaltung von $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]$ aus $[M]^+$ wird ein Peak bei 148 m/z (80 %) erzeugt. Das Signal bei 107 m/z kann schließlich durch ein benzylicches Carbokation erklärt werden, das durch die Spaltung der Doppelbindung der Iminfunktion gebildet werden kann (Schema 4.2.3).

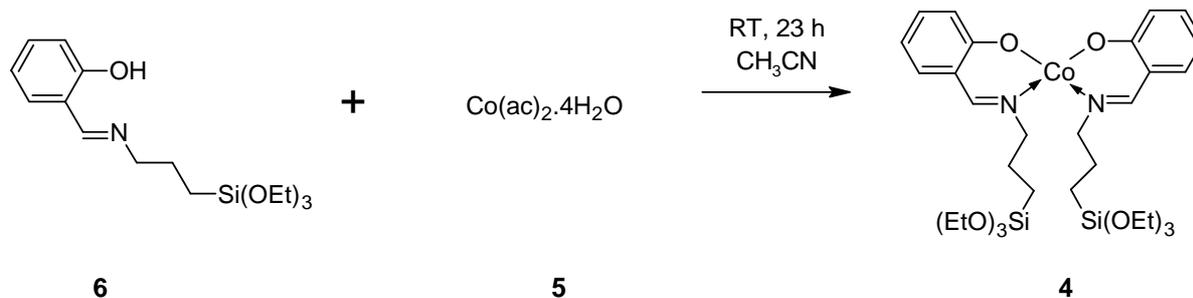


Schema 4.2.3: Möglicher Fragmentierungsmechanismus, der von 6^+ zum Fragment m/z = 107 führt.

Die in dieser Arbeit erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Daten korrespondieren sehr gut mit den Daten von Ray *et al.* ^[20], die den Liganden ebenfalls für die Synthese des Kobalt- und eines Nickelkomplexes dargestellt haben.

4.2.2 Bis[N-[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin]kobalt(II) ($\text{Co}(\text{SalSi})_2$) **4**

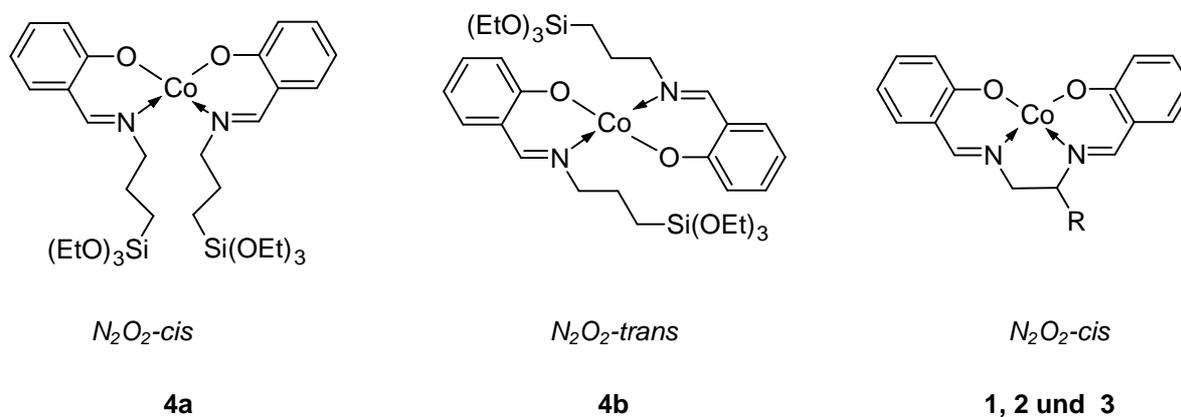
Die Umsetzung von **6** mit Kobaltacetat (Schema 4.2.4) erfolgte nach einer Variante der Methode von Murphy *et al.* ^[41], die den Komplex direkt in einer Ein-Topf-Reaktion erhielten.



Schema 4.2.4: Darstellung von $\text{Co}(\text{SalSi})_2$ **4**.

Bei der Synthese wird ein geringer Überschuss der Schiffschen Base in leichtem Überschuss zugegeben, um sicher zu stellen, dass das Kobaltacetat vollständig umgesetzt wird. So sollen Einschlussverbindungen des Komplexes **4** mit überschüssigem Kobaltacetat vermieden werden ^[43].

Co(SalSi)₂ **4** liegt als grünes Pulver vor. Verbrückte Kobaltsalenkomplexe bilden normalerweise rote Kristalle ^[43]. Auf Grund der Ethylenbrücke zwischen den Imingruppen werden sie, bezogen auf die Stellung der beiden Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome, in eine *cis*-Konfiguration gezwungen. Bei Co(SalSi)₂ würde dies Struktur **4a** entsprechen. Im Fall von **4** könnte sich jedoch möglicherweise durch das Fehlen einer solchen Ethylenbrücke eine *trans*-Konfiguration **4b** einstellen (Schema 4.2.5).



Schema 4.2.5: Mögliche Konfigurationen der Co-Komplexe.

Werner untersuchte diesen Isomerietyp schon Anfang des 20. Jahrhunderts an $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ Komplexen. Er erhielt bei der Synthese einen violetten (*Violeo*-) und einen grünen (*Praseo*-) Komplex und vermutete schon, dass die Farbunterschiede auf die Stellung der beiden Chloridionen im Oktaeder zurückzuführen sind. Durch die Darstellung eines roten Komplexes $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, in dem der zweizählige Carbonat-Ligand nur in *cis*-Konfiguration koordinieren kann, ging man davon aus, dass es sich bei dem roten Komplex $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, um jenen Komplex handelt, in dem die Cl-Liganden in *cis*-Stellung vorliegen. Werners Vermutungen wurden später durch Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung bestätigt ^{[44], [45], [46]}.

Einen eindeutigen Beweis für die *trans*-Konfiguration **4b** liefert dies in unserem Fall nicht, jedoch stellt die grüne Farbe ein Indiz für die angenommene Struktur dar. Da das Primärziel in der vorliegenden Arbeit nicht die Strukturaufklärung sondern die Immobilisierung von **4** auf Stöber-Partikeln war, wurde eine genauere Untersuchung der Struktur nicht weiter vorangetrieben. Für zukünftige Arbeiten ist dies aber sicherlich von Interesse, nicht zuletzt für Untersuchungen der katalytischen Aktivität des Kobaltkomplexes und der Art der Anbindung auf Kieselgelpartikeln (siehe hierzu Kap. 4.4). Im weiteren Text wird der Komplex immer, soweit nicht ausdrücklich darauf verwiesen, mit **4** bezeichnet, ohne dabei eine genaue Aussage über die Struktur zu machen.

Da es sich bei Co(II) (Elektronenkonfiguration d^7) um eine paramagnetische Spezies handelt, können an den Komplexen keine NMR-Experimente in Lösung durchgeführt werden. Dies erschwert die Charakterisierung von **4** erheblich und es muss auf die IR-Spektroskopie und die ESI- (*electron spray ionization*)-Massenspektrometrie zurückgegriffen werden.

Tabelle 4.2.1 fasst die charakteristischen Schwingungen im IR-Spektrum zusammen und stellt einen Vergleich zum freien Liganden **6** her. Durch eine Rot-Verschiebung der C=N-Schwingung im IR-Spektrum von **4** (Abb. 4.2.4) lässt sich die Koordination des Liganden **6** an das Kobaltatom nachvollziehen^[47].

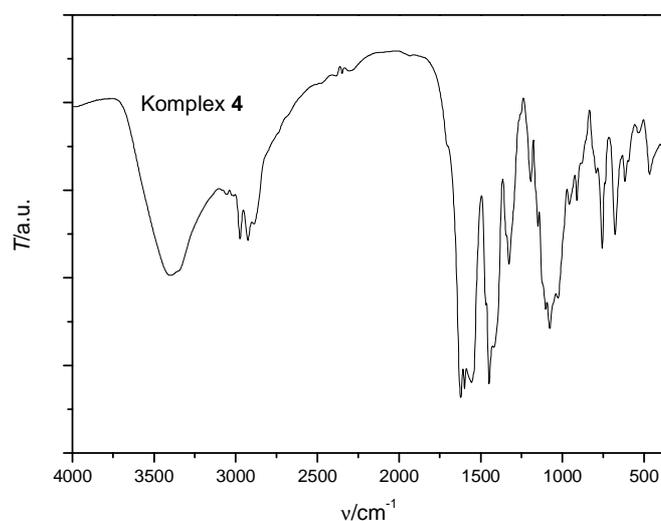


Abb. 4.2.4: IR-Spektrum (KBr) von Verbindung **4**.

Im freien Liganden erscheint die C=N-Bande bei 1633 cm^{-1} (vgl. Abb. 4.2.3). Bildet sich der Komplex, koordiniert das Stickstoffatom über sein freies Elektronenpaar am Kobalt. Es verliert also Elektronendichte. Dieser Verlust wird durch die Schwächung der Doppelbindung in der Iminfunktion kompensiert. Das elektronegative Stickstoffatom zieht Elektronen aus der π -Bindung ab, was zu einer Verschiebung des Signals zu kleineren Wellenzahlen führt und somit die Bande bei 1621 cm^{-1} erscheinen lässt. Im Gegenzug sollte die C-N-Schwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben werden, da auch das Kohlenstoffatom versucht, den Elektronenverlust zu kompensieren. Dieser Effekt kann bei den Komplexen **1** und **2** beobachtet werden, bei Verbindung **4** sind die Banden in diesem Bereich zu breit um die C-N-Schwingung genau zu identifizieren. Tabelle 4.2.1 fasst die charakteristischen Schwingungen zusammen und stellt einen Vergleich zum freien Liganden **6** her.

Tab. 4.2.1: Zuordnung der IR Banden von **4** und **6**.

Vib. ^a	SalSi 6	Co(SalSi) ₂ 4
$\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar	756 cm ⁻¹	755 cm ⁻¹
$\nu_{\text{Si-O}}$	1079 cm ⁻¹	1076 cm ⁻¹
$\nu_{\text{C-O}}$	1280 cm ⁻¹	-
$\nu_{\text{C-N}}$	1390 cm ⁻¹	-
$\nu_{\text{C=C}}$	1583 cm ⁻¹	-
$\nu_{\text{C=N}}$	1633 cm ⁻¹	1621 cm ⁻¹
$\nu_{\text{C-H}}$	2830 - 3000 cm ⁻¹	2850 - 3000 cm ⁻¹
$\nu_{\text{O-H}}$ H-Brücken ^b	-	3398 cm ⁻¹

^a Zuordnung nach Lit [41], [42b] und [47].

^b von H₂O oder nicht koordinierenden Ar-OH Gruppen.

Im ESI-MS Spektrum (Abb. 4.2.5) ist der Molekülpeak bei 707,6 m/z (Int. $2,3 \cdot 10^5$) zu sehen. Außerdem zeigen sich noch fünf weitere, relativ intensitätsschwache (Intensität $< 0,2 \cdot 10^5$) Peaks bei 577,4 m/z, 633,4 m/z, 723,4 m/z, 848,5 m/z und 1105,6 m/z. Da nicht in wasserfreien Lösemitteln gearbeitet wurde, können Substitutionsreaktionen am Silizium und daraus folgende Kondensationen nicht ausgeschlossen werden, was eine mögliche Erklärung dieser Signale darstellen könnte. Auf Grund der großen Vielfalt an möglichen Produkten wurde jedoch keine Zuordnung der Signale vorgenommen.

Das simulierte Spektrum (nicht abgebildet) aus der Summenformel C₃₂H₅₂HCoN₂O₈Si₂ zeigt den [M]⁺-Peak bei 707,3 m/z, die Isotopomere erscheinen bei 708,3 sowie 709,3 und bei 710,3 m/z. Im experimentellen Spektrum weist der Molekülpeak eine Schulter bei 708,0 m/z auf, die dem ersten Isotopomerenpeak zugeordnet werden kann. Die Signale der restlichen Isotopomere erscheinen bei 709,1 und 710,3 m/z. Bei einem Auflösungsvermögen von 0,3 m/z steht das gemessene Spektrum von **4** in guter Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum.

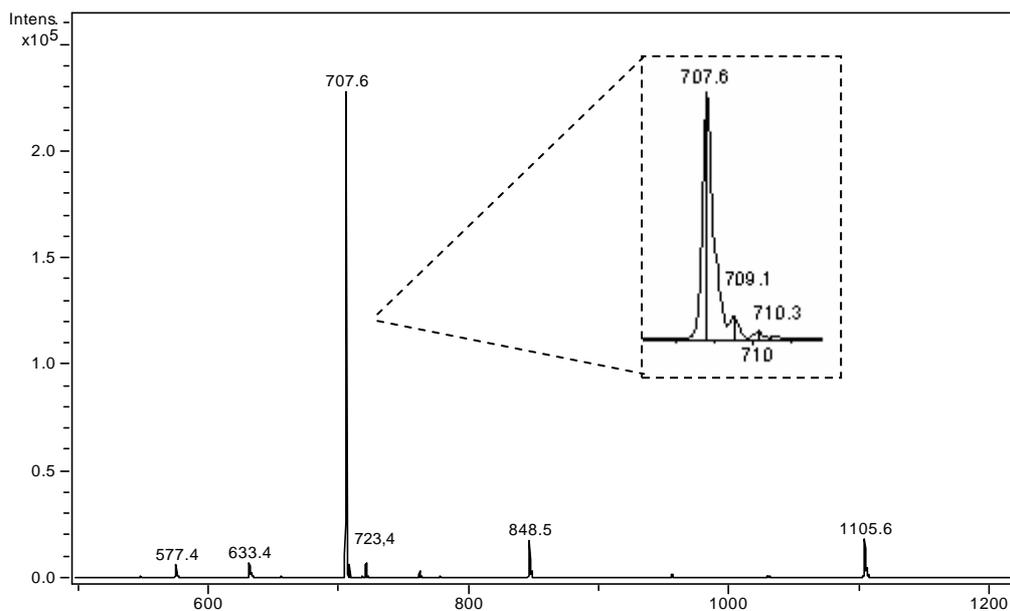


Abb. 4.2.5: ESI-MS-Spektrum (pos. Modus) von **4**.

Interessant ist der schwache Peak bei 723,4 m/z. Die Differenz zum $[M]^+$ Signal beträgt + 16 m/z, also der Masse eines Sauerstoffatoms. Dies lässt auf ein doppelt positiv geladenes Dimer **4c** der Summenformel $C_{65}H_{104}N_2O_{18}Si_4Co_2$ schließen, das über eine O_2 -Brücke verknüpft ist (Abb. 4.2.6). Die Bildung des Dimers kann dadurch erklärt werden, dass bei der Messung kein trockenes Lösemittel verwendet wurde. Solche über O_2 -verbrückte Dimere sind bei den Co(Salen)-Komplexen bekannt und charakterisiert^[9]. In Abbildung 4.2.7 ist das das Signal m/z = 723,4 vergrößert dargestellt.

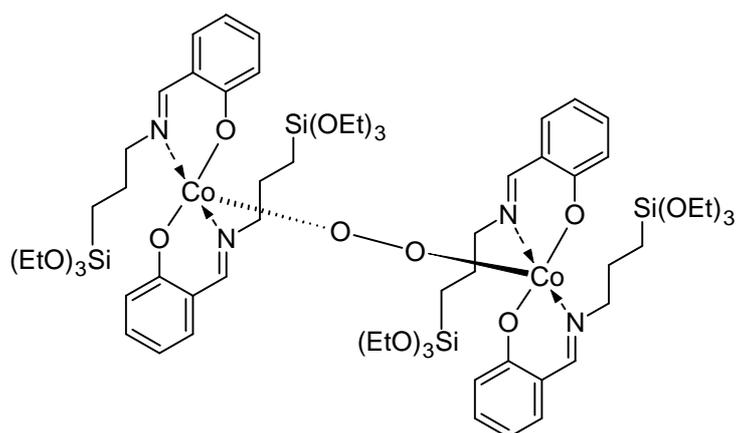


Abb. 4.2.6: Hypothetisches sauerstoffverbrücktes Dimer **4c** von $Co(SalSi)_2$.

Das Simulierte Spektrum gibt für den Molekülpeak den Wert m/z = 723,4 an. Die Signale der Isotomere erscheinen bei 723,8; 724,3; 724,8; 725,3 und 725,8 m/z. Die Werte stimmen nicht exakt mit dem experimentellen Spektrum überein, jedoch ist die Intensität des Signals bei m/z = 723,4 relativ schwach (Intensität < 10 000) und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass einige Signale der Isotomere durch das Rauschen überlagert werden.

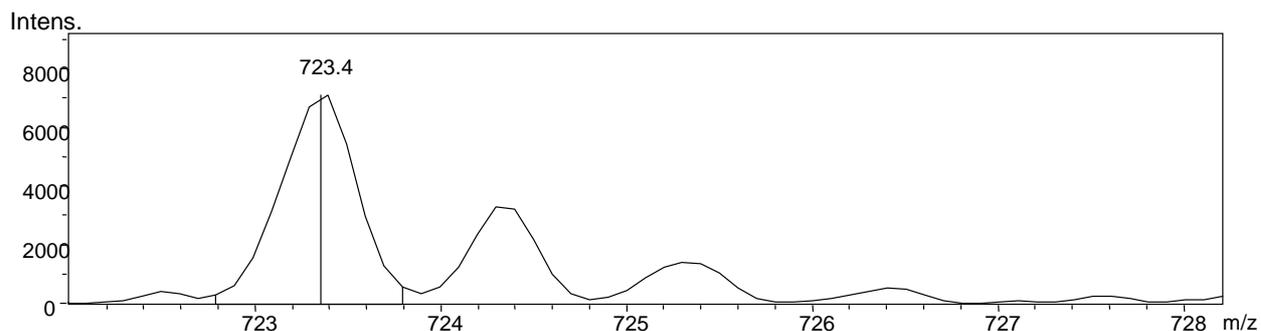


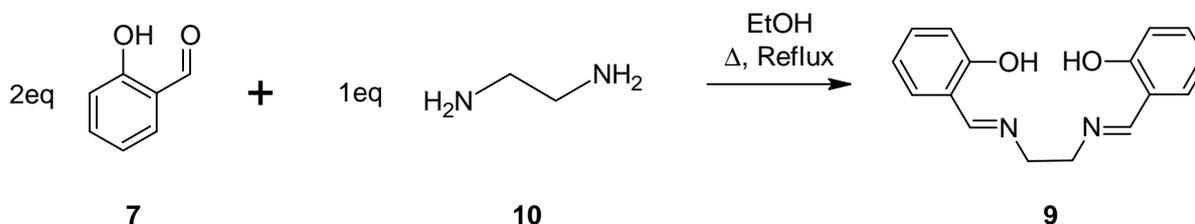
Abb. 4.2.7: Vergrößerte Darstellung des Signals bei $m/z = 723,4$ m/z .

Die Elementaranalyse (EA) weist ebenfalls auf Verunreinigungen hin. Die gefundenen Werte weichen stark von den berechneten Werten ab. Dies kann möglicherweise auf nicht entferntes Lösemittel oder koordinierendes Wasser am Komplex zurückgeführt werden.

Die Anbindung des Komplexes **4** an ein mit Hydroxygruppen funktionalisiertes Kieselgel könnte über die Triethoxysilylgruppen möglich sein ^{[5], [20], [41]}. Dabei würde sich eine Si-O-Si-Bindung ausbilden. Diese ist gegenüber wässrigen und alkoholischen Lösungen bei extremen Bedingungen nicht stabil (Hydrolyse) ^[5]. Deshalb sollte in der hier vorliegenden Arbeit auch ein Co(Salen)-Komplex synthetisiert werden, der eine funktionelle Gruppe enthält, die in weiteren Schritten so modifiziert werden kann, dass eine kovalente Anbindung über eine Siliziumkohlenstoffbindung möglich ist ^[4].

4.2.3 *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin (Salen) **9**

Das in der Literatur gut bekannte Salen **9** ^{[7], [9], [10]} stellt gegenüber SalSi **6** einen vierzähligen Liganden dar. Er wird über die Kondensation von 2 eq Salicylaldehyd **7** mit Ethylendiamin **10** dargestellt (Schema 4.2.6). Die Reaktion liefert sehr gute Ausbeuten und das Produkt kann ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden (siehe auch EA in 6.3.6 S. 90).



Schema 4.2.6: Darstellung von Salen **9**.

Salen zeigt aufgrund seiner Symmetrie ein relativ einfaches ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4.2.8). Die Protonen der C2-Ethylenbrücke erscheinen als Singulett bei 3,94 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen liegen zwischen 6,85 und 7,29 ppm. Die leichte Erhöhung des Wertes des Integrals dieser kann auf die Anwesenheit von CHCl_3 im verwendeten deuterierten Chloroform zurückgeführt werden.

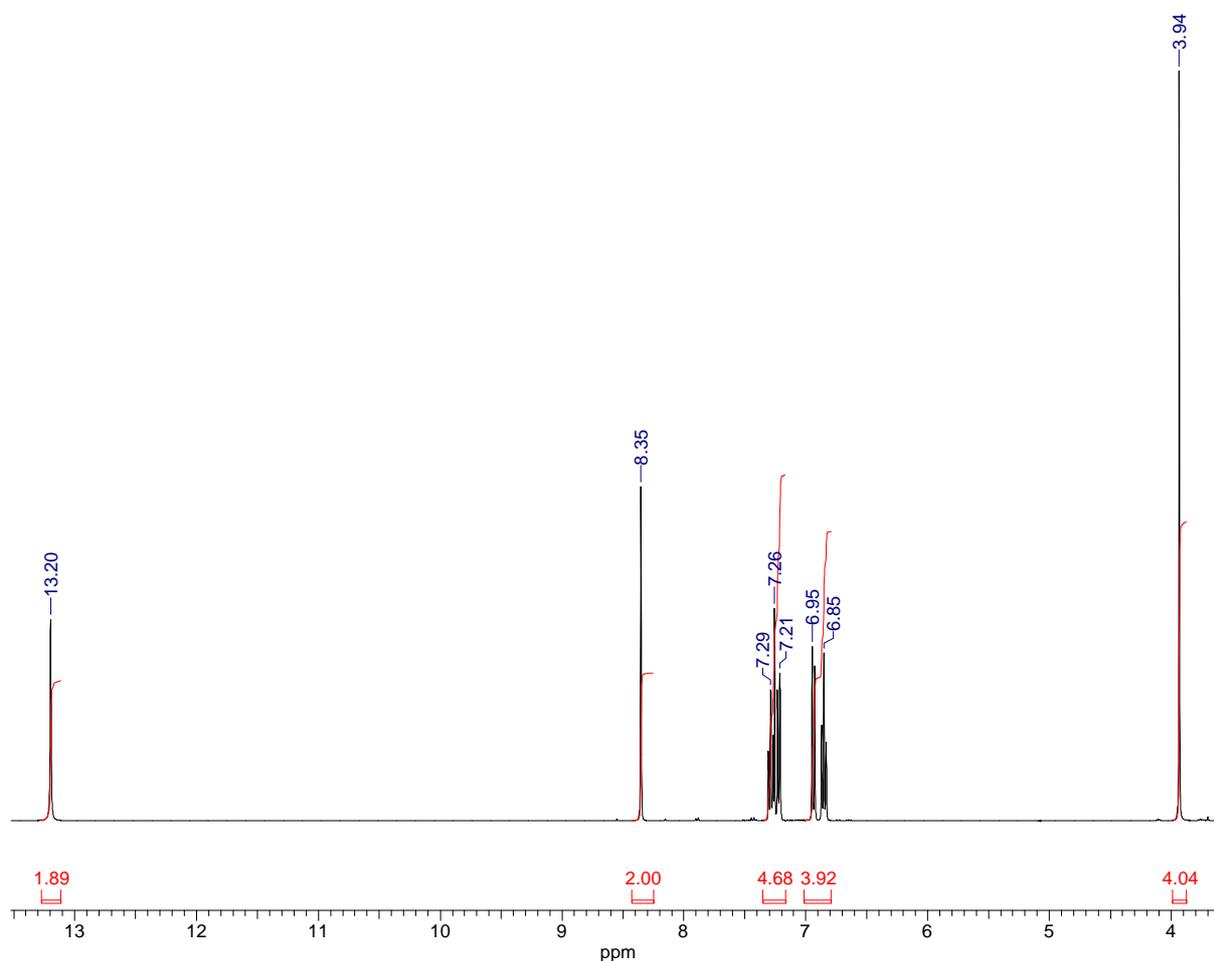


Abb. 4.2.8: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400,16 MHz) von Salen **9**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum und dessen Zuordnung ist in Abbildung 4.2.9 wiedergegeben. Die erhaltenen Daten stimmen mit den Angaben in Lit. [43] gut überein.

Auch bei Salen sind die charakteristischen Signale die der Iminfunktion, da diese erst durch die Reaktion der Edukte gebildet wird.

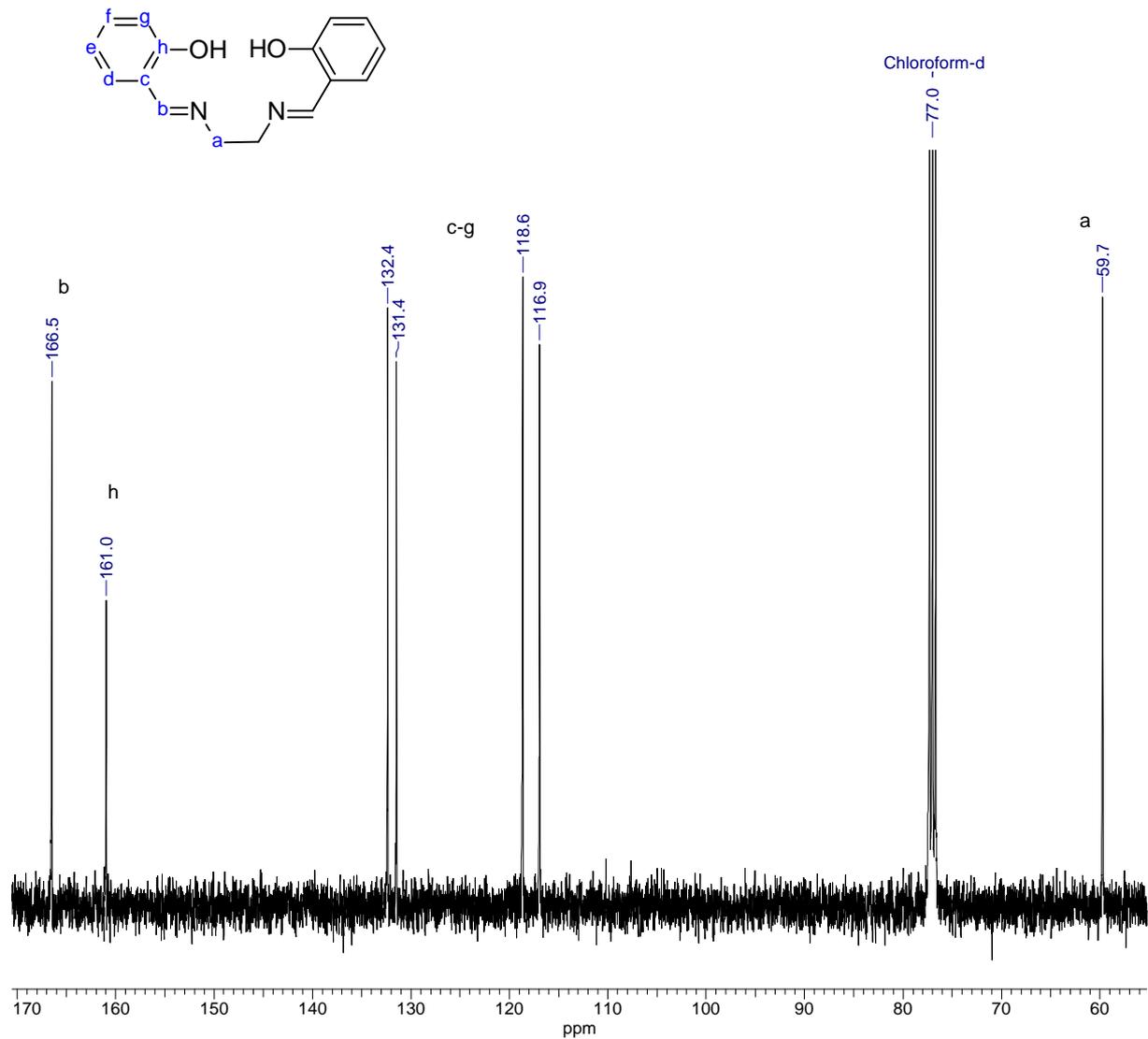


Abb. 4.2.9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von Salen 9.

Im IR-Spektrum (Abb. 4.2.10) zeigt sich die C=N-Schwingung als eine intensitätsstarke, scharfe Bande bei 1636 cm^{-1} . Außerdem kann bei 1371 cm^{-1} die C-N- und bei 1283 cm^{-1} die C-O-Schwingung beobachtet werden.

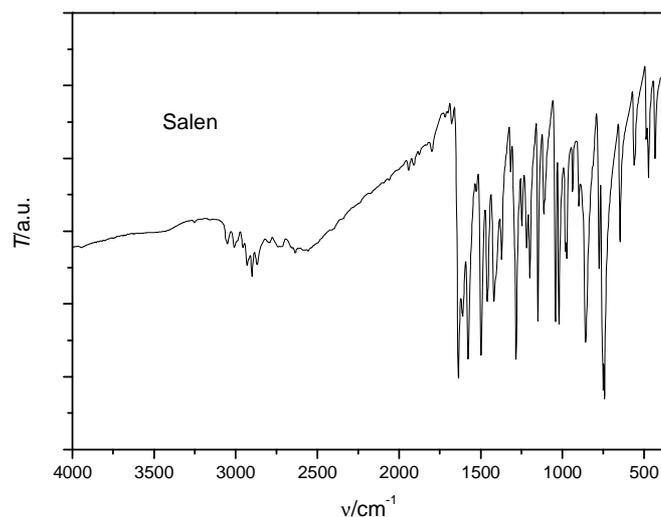


Abb. 4.2.10: IR-Spektrum (KBr) von Salen **9**.

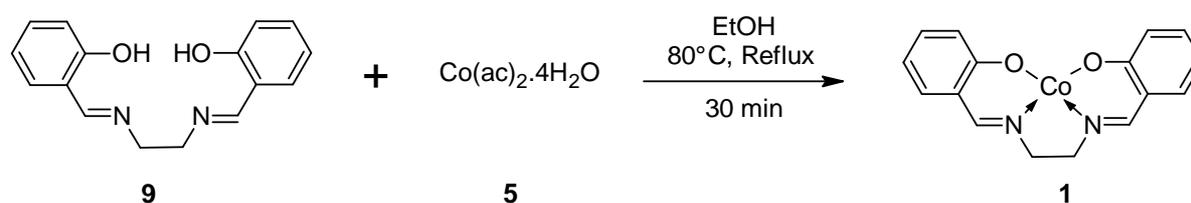
Ebenso wie bei Ligand **6** ist auch bei Salen das *ortho*-Substitutionsmuster des Aromaten zu sehen. Es äußert sich in einer aufgespalteten, starken Bande um 749 cm^{-1} .

Die Signale und die Zuordnung der Schwingungen von Salen sind in Tabelle 4.2.2 zusammengefasst und den Werten von $\text{Co}(\text{Salen})$ gegenübergestellt.

Die EI-MS zeigt das $[\text{M}]^+$ Signal bei 268 m/z (67%). Der Basispeak bei 107 m/z kann auf die gleiche Abspaltung eines benzylicischen Carbokations wie bei Ligand **6** (Schema 4.2.3) zurückgeführt werden. Dieses ist thermodynamisch relativ stabil und sollte deshalb ein relativ intensitätsstarkes Signal erzeugen.

4.2.4 [*N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin]kobalt(II) ($\text{Co}(\text{Salen})$) **1**

Die Umsetzung von Salen mit Kobaltacetat (Schema 4.2.7) liefert den Komplex **1** in guten Ausbeuten. Die Reaktion wird nach einer Variante der Synthese, die in [43] beschrieben ist, durchgeführt. Auch bei diesem Komplex ist eine NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung auf Grund der paramagnetischen $\text{Co}(\text{II})$ -Spezies nicht möglich.



Schema 4.2.7: Darstellung von $\text{Co}(\text{Salen})$.

Das FAB-Massenspektrum (pos. Ionen) zeigt den $[M+H]^+$ Peak bei den erwarteten 326 m/z. Das $[M+H]^+$ Signal ist gleichzeitig der Basispeak des Spektrums. Eine Fragmentierung wird nicht beobachtet.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.2.11) zeigt die für den Komplex charakteristischen Wellenzahlen der $\nu_{C=N}$, ν_{C-N} und ν_{C-O} Schwingungen. Alle diese Schwingungen erfahren im Vergleich zum freien Liganden auf Grund der Koordination ans Metallatom, eine Verschiebung zu höheren oder kleineren Wellenzahlen. Sie erscheinen bei 1626 cm^{-1} , $1383 - 1395\text{ cm}^{-1}$ und 1290 cm^{-1} .

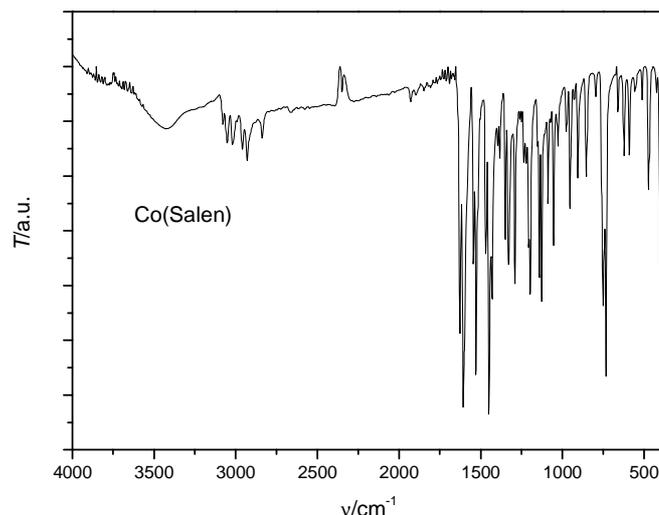


Abb. 4.2.11: IR-Spektrum (KBr) von Co(Salen) 1.

Für die Rot-Verschiebung der C=N- und die Blau-Verschiebung der C-N-Schwingung gilt die gleiche Erklärung wie bei Komplex 4. Die C-O-Bindung der Phenolgruppe verhält sich analog. Durch die Koordination zum Kobalt verliert der Sauerstoff Elektronendichte, die er durch eine stärkere Anziehung der Elektronen der CO- σ -Bindung zu kompensieren versucht. Die gleichen Effekte wurden auch von Aranha *et al.* bei vergleichbaren Komplexen beobachtet^[47]. In Tab. 4.2.2 werden die Schwingungen des freien Liganden und des Komplexes sowie deren Zuordnung zusammengefasst.

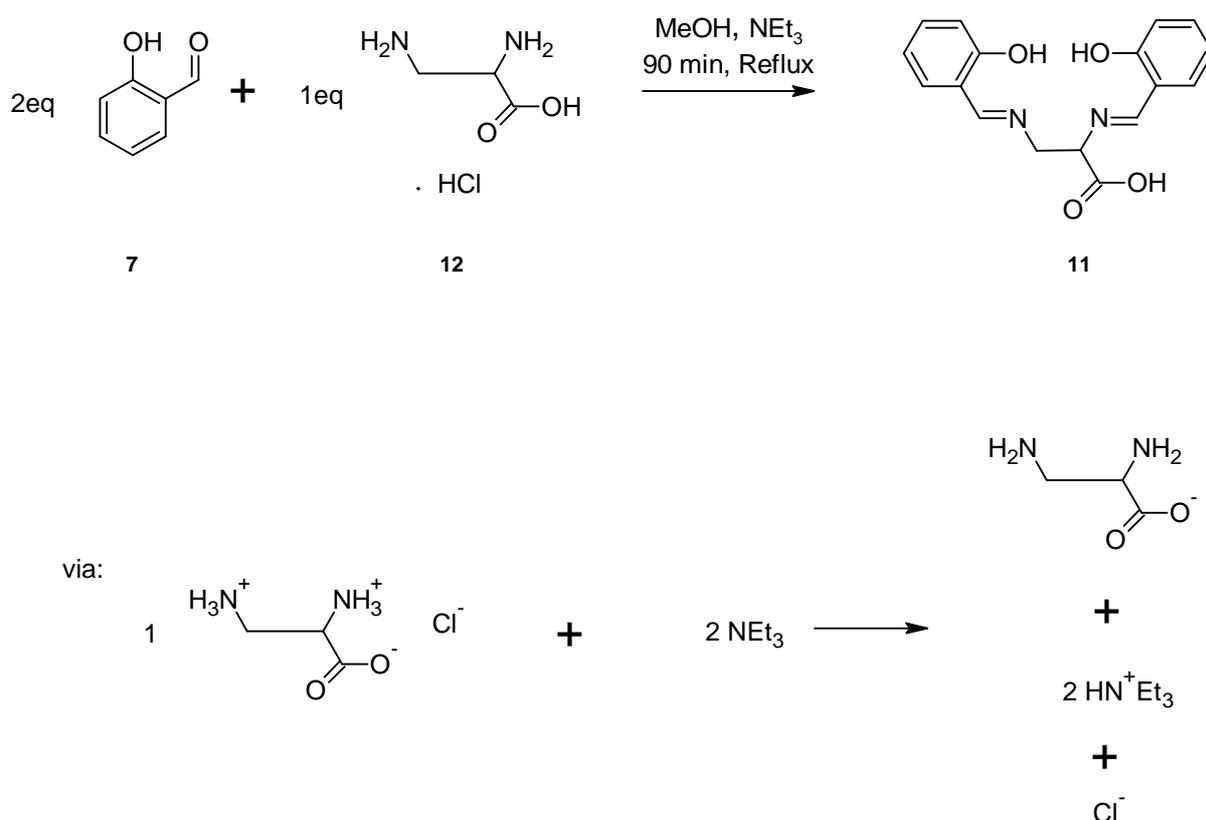
Tab. 4.2.2: Zuordnung der IR Banden von 9 und 1.

Vib. ^a	Salen 9	Co(Salen) 1
δ_{C-H} 4H an Ar	749 cm^{-1}	750 cm^{-1}
ν_{C-O}	1283 cm^{-1}	1290 cm^{-1}
ν_{C-N}	1371 cm^{-1}	$1383 - 1395\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{C=C}$	1576 cm^{-1}	1544 cm^{-1}
$\nu_{C=N}$	1636 cm^{-1}	1621 cm^{-1}
ν_{C-H}	$2835 - 2965\text{ cm}^{-1}$	2925 cm^{-1}

^a Zuordnung nach Lit. [42b] und [47]

4.2.5 *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin (SalDAP) **11**

Mit der Synthese von **11** wird eine Carboxylgruppe in den N_2O_2 -Liganden eingeführt, die eine weitere Modifizierung des Moleküls ermöglichen sollte ^[48]. Der Ligand wird unter basischen Bedingungen durch die Umsetzung von Salicylaldehyd und DL-2,3-Diaminopropionsäure Monohydrochlorid (DAP·HCl) **12** dargestellt. Als Base wird Triethylamin **13** verwendet. Der Zusatz einer Base ist notwendig, da die Diaminopropionsäure als Diammoniumsalz (protoniertes Zwitterion) vorliegt. Das NEt_3 deprotoniert die Aminogruppen und ermöglicht so den nucleophilen Angriff am Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe (Schema 4.2.8) ^[49].



Schema 4.2.8: Umsetzung von Salicylaldehyd mit DAP·HCl.

Die Ausbeute ist allerdings nur mäßig und das schlechte Löseverhalten von SalDAP **11** macht das Produkt für weitere Synthesen unbrauchbar. Salen fällt schon während der Reaktion aus, SalDAP jedoch nicht. Isoliert man aber den gelben Feststoff durch Entfernen des Solvens nach der Umkristallisation aus Chloroform, löst er sich kaum oder gar nicht mehr in gängigen organischen Lösemitteln (Alkohole, $CHCl_3$, DMF, THF, Dioxan; Ethylacetat, DMSO, Benzol, MeCN) und Wasser. Der gleiche Effekt wurde auch bei der Umkristallisation aus Et_2O und Toluol beobachtet. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums in Lösung ist somit nicht möglich. Durch Zugabe von deuterierter Natronlauge wurde zwar ein Teil des Produkts in Lösung gebracht, aber auf Grund der dann einsetzenden Hydrolyse der Iminofunktion erhält man nur sehr schwer zu interpretierende Spektren. Für ein ^{13}C -NMR-Experiment ist die gelöste Menge an **11** zu gering.

Auf Grund dieser Tatsache wurde ein ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektrum aufgenommen (Abb. 4.2.12). Die beiden Signale bei 11,9 und 49,8 ppm stammen von NEt_3 (CH_3 bzw. CH_2). Dies lässt vermuten, dass SalDAP als Salz vorliegen könnte, in dem ein Triethylammoniumion ein Gegenion darstellen würde. Auch die ermittelten Werte der Zusammensetzung der Elementaranalyse weichen stark von den berechneten Werten ab.

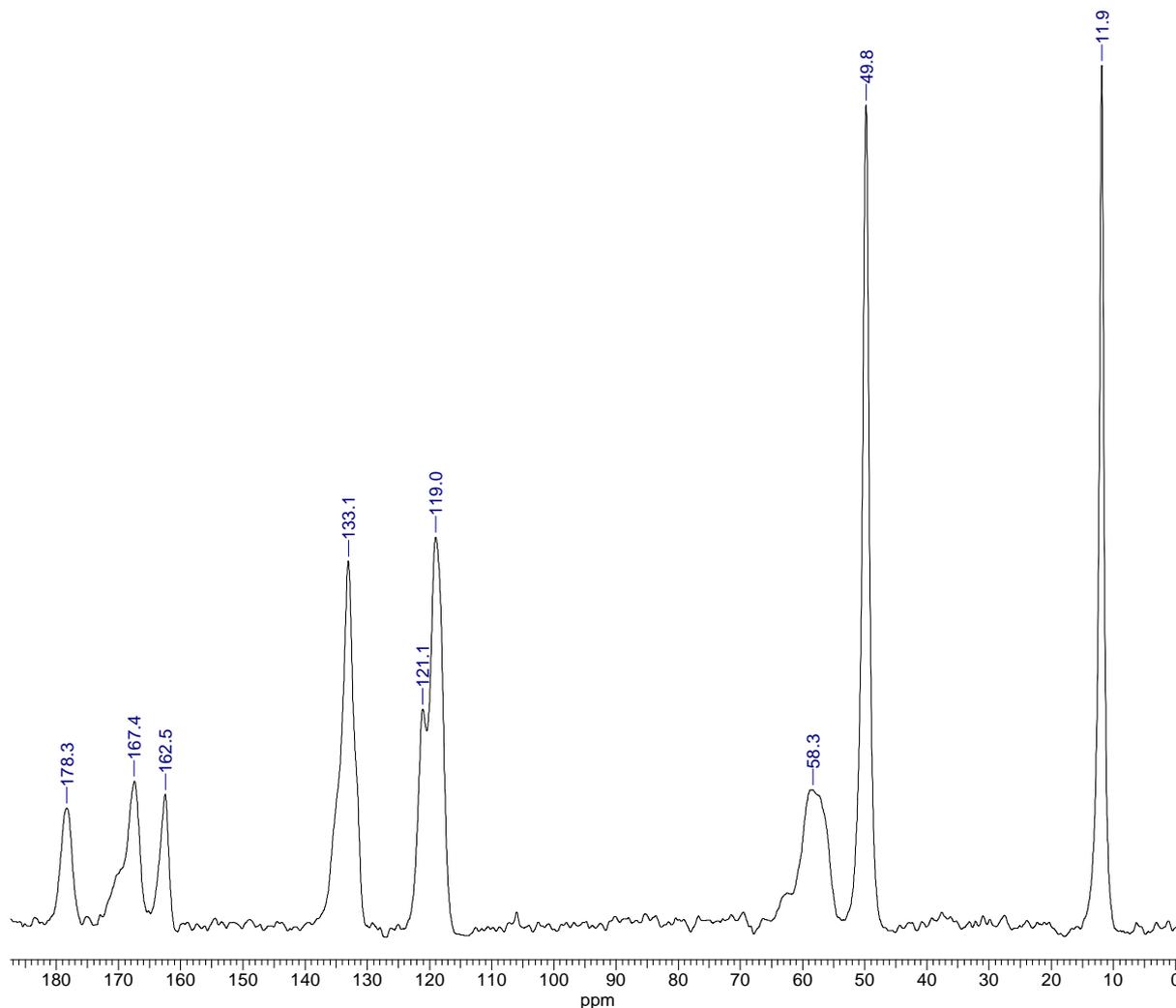
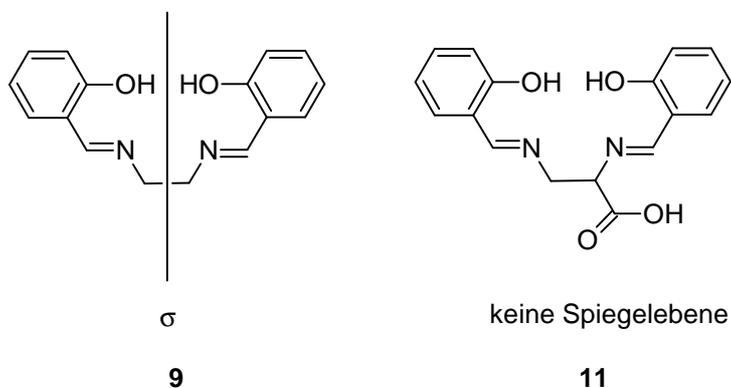


Abb. 4.2.12: ^{13}C -CP/MAS-NMR (50,32 MHz, Rf 10.000 Hz) von SalDAP **11**.

Das breite Signal bei 58,3 ppm wird durch die beiden Kohlenstoffatome der C2-Brücke zwischen den Stickstoffatomen hervorgerufen. Die aromatischen C-Atome erzeugen drei relativ scharfe Signale bei 119,0 sowie 121,1 und 131,1 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom, an dem das C-Atom der Imingruppe gebunden ist, erscheint bei 162,5 ppm, das C-Atom der Imingruppen selbst bei 167,4 ppm. Die Carboxylatgruppe ist bei 178,3 ppm zu sehen.

Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektrum liefert leider nur begrenzte Informationen zur Struktur. Vergleicht man **11** mit Salen, so entfällt hier eine Spiegelebene durch die C2-Brücke der *s-cis*-Konformation auf Grund eines Substituenten an einem der C-Atome (Schema 4.2.9). Die beiden

Reste an den Kohlenstoffatomen der C2-Brücke sind nicht mehr äquivalent und die ^{13}C -Kerne sollten jetzt bei unterschiedlichen Frequenzen in Resonanz treten. Im Festkörperspektrum ist dieser Effekt durch die relativ breiten Signale jedoch nicht zu beobachten. Das Signal der Iminfunktion bestätigt jedoch zumindest die Produktbildung.



Schema 4.2.9: Symmetrieverhalten von **9** und **11**.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.2.13) weist ebenfalls auf eine Produktbildung hin. Hier ist die Schwingung der Imingruppe deutlich zu sehen und erscheint bei 1631 cm^{-1} . Die Carbonylschwingung der freien Säure sollte im Bereich von $1700 - 1725\text{ cm}^{-1}$ ^[42b] liegen. Das Ausbleiben dieser Schwingung deutet ebenfalls auf eine deprotonierte Säure und somit auf das Vorliegen eines Salzes hin. Carboxylat-Anionen erscheinen in der Regel zwischen 1550 und 1610 Wellenzahlen ^[42b]. In diesem Bereich ist die Zuordnung allerdings durch die überlagerten Schwingungen der Imingruppe und der C=C Valenzschwingungen ^[42b] erschwert. Das Anion kann daher im vorliegenden Spektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden.

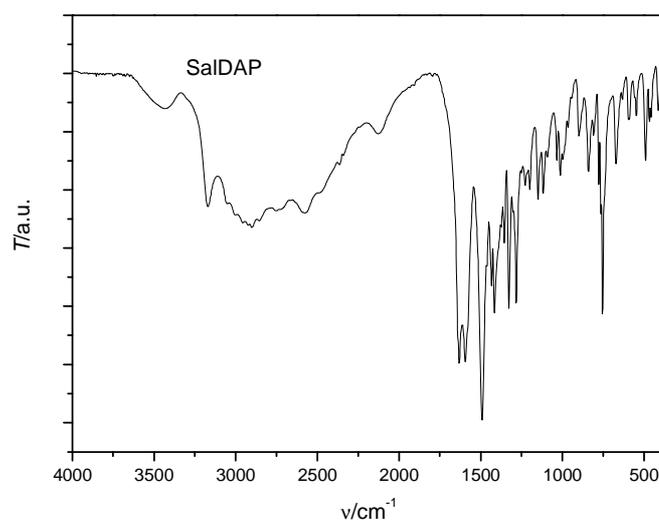
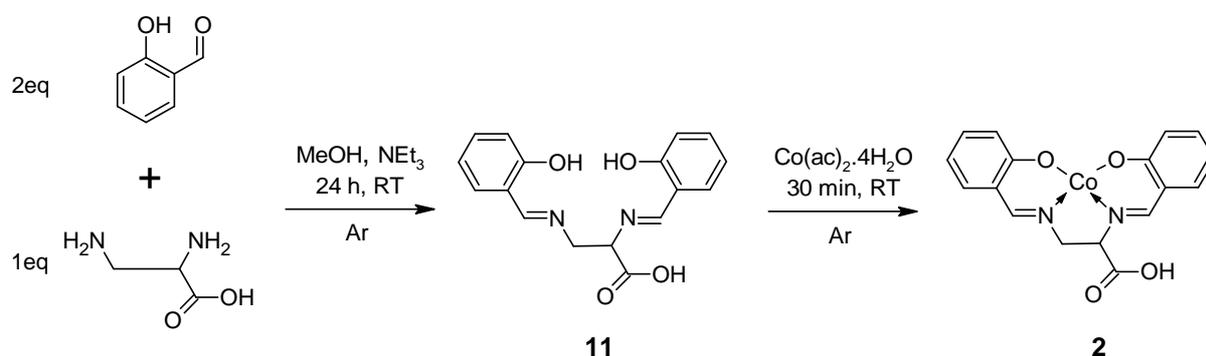


Abb. 4.2.13: IR (KBr) Spektrum von SalDAP **11**.

Das EI-MS Spektrum zeigt keinen Molekülpeak, jedoch erscheint ein Signal bei 268 m/z. Dies entspricht der Masse von Salen. Da die EI Messung mittels Direkteinlass bei 190° - 200° C durchgeführt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass bereits hier eine Decarboxylierung stattfindet, was für Carbonsäuren bei diesen Temperaturen nicht ungewöhnlich ist ^[42c]. Auch bei der Schmelzpunktbestimmung wurde eine Zersetzung bzw. Gasentwicklung bei Temperaturen > 190° C beobachtet. Abgesehen hiervon verhält sich die restliche Fragmentierung analog zu Salen. Im FAB-Massenspektrum (NBA Matrix, neg. Ionen) ist der Molekülpeak bei 311 m/z, wenn auch mit geringer Intensität, eindeutig zu identifizieren. Die geringe Intensität des $[M-H]^-$ Signals deutet auf eine schwerflüchtige Substanz hin und bestärkt die Annahme das es sich bei SalDAP um ein Salz handeln könnte.

4.2.6 *[N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin]kobalt(II) (Co(SalDAP)) **2**

Durch die schlechte Löslichkeit von SalDAP wurde die Synthese des entsprechenden Kobaltkomplexes **2** in einer Ein-Topf-Reaktion ausgeführt. Im ersten Schritt wird der Ligand *in situ* gebildet und dann mit Kobaltacetat zum Komplex umgesetzt (Schema 4.2.10) ^[49].



Schema 4.2.10: Darstellung von **2** in einer Ein-Topf-Reaktion.

Der Komplex ist im Gegensatz zum freien Liganden in DMF gut, in Alkoholen und DCM mäßig löslich. Bei einer thermischen Behandlung zeigt auch dieser Komplex eine Zersetzung ab Temperaturen > 240° C. Im FAB-MS-Spektrum ist der $[M-H]^-$ Peak bei 368 m/z (20 %) zu erkennen. Das Signal bei 324 m/z kann durch eine CO₂-Abspaltung aus $[M-H]^-$ erklärt werden und stellt den Basispeak des Spektrums dar. Weitere signifikante Fragmentierungssignale werden nicht beobachtet.

Wie auch bei den beiden Komplexen **1** und **4** ist im IR Spektrum (Abb. 4.2.14) die typische Rot-Verschiebung der Iminschwingung zu erkennen, im Spektrum zeigt sich eine breite Bande um 1601 cm⁻¹. Interessant ist das Signal bei 1699 cm⁻¹ (Tabelle 4.2.3), das der C=O-Schwingung des Carbonsäurerestes zugeordnet werden kann. Sie ist von mittlerer Intensität und tritt beim freien Liganden nicht in Erscheinung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass durch die Koordination des

Kobaltatoms die Imingruppen quasi gegen eine Selbstprotonierung durch die Säure geschützt sind. Im freien Liganden ist dies nicht der Fall und eine Protonierung ist möglich. Dies ist für Aminosäuren typisch, als die der Ligand, im weitesten Sinne, angesehen werden kann.

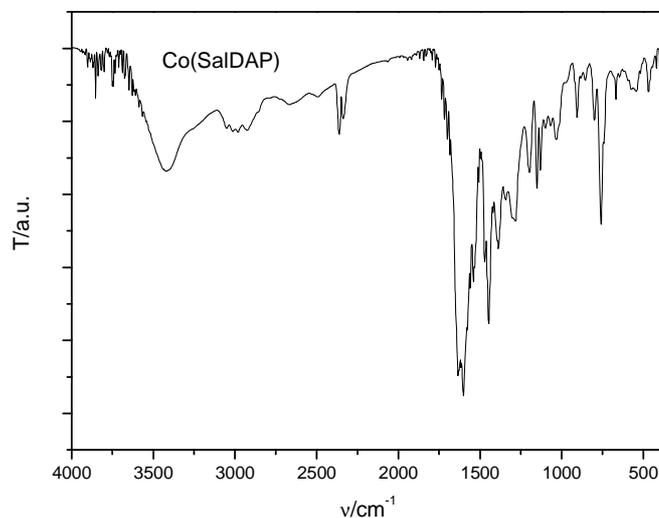


Abb. 4.2.14: IR-Spektrum (KBr) von **2**. Die beiden Banden bei 2337 und 2361 cm^{-1} werden von CO_2 verursacht.

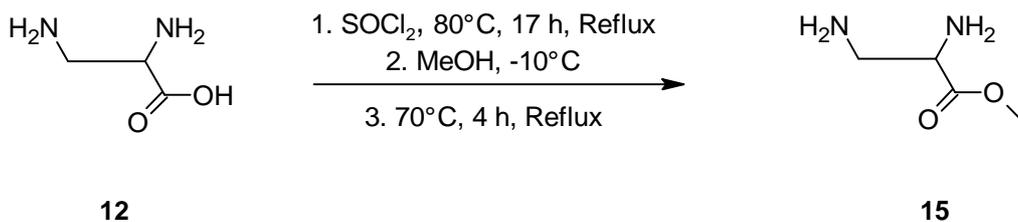
Tab. 4.2.3: Zuordnung der IR-Banden von **11** und **2**.

Vib. ^a	Salen 9	Co(Salen) 1
$\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar	753 cm^{-1}	758 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1281 cm^{-1}	1290 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-N}}$	1354 cm^{-1}	1386 cm^{-1}
$\nu_{\text{C=N}}$	1631 cm^{-1}	1601 - 1635 cm^{-1}
$\nu_{\text{C=O}}$	-	1699 cm^{-1}

^a Zuordnung nach Lit [42b], [47]

4.2.7 *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäuremethylester (SalDAPOMe) **14**

Da SalDAP **11** in organischen Lösemitteln fast unlöslich und somit für weitere Synthesen unbrauchbar ist, wurde der entsprechende Methylester dargestellt. Dieser liegt nicht als Salz vor und löst sich gut in den meisten organischen Solventien. Er kann daher ohne Probleme und in einer separaten Reaktion zum entsprechenden Kobaltkomplex umgesetzt werden. Die Veresterung der Säure erfolgt vor der Kondensation mit dem Aldehyd zum N_2O_2 -Liganden. Dabei wird die Diaminopropionsäure in einer Eintopf-Reaktion, über das Säurechlorid zum Methylester (DAPOMe) **15** umgesetzt (Schema 4.2.11) ^[50].



Schema 4.2.11: Veresterung von DAP zu DAPOMe.

Der Ester liegt als Diammoniumsalz DAPOMe-2HCl vor, da eine Selbstprotonierung nicht mehr möglich ist ^[51]. Die Werte der Elementaranalyse bestätigen, dass es sich um das Dihydrochlorid handelt (Tab. 4.2.4).

Tab. 4.2.4: Elementaranalyse von **15**; Angaben in %.

	<i>Ber.</i> *	<i>Gef.</i>
<i>C</i>	25,15	25,23
<i>H</i>	6,33	6,41
<i>N</i>	14,66	14,05

* berechnete Werte unter Annahme der Elementarzusammensetzung des Dihydrochlorids

In D_2O sind die Protonen am Stickstoff im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment auf Grund des schnellen Austauschs nicht sichtbar. Deshalb wurde zusätzlich ein Spektrum in d^6 -DMSO aufgenommen. Hier sind die Protonen der $-\text{NH}_3^+$ Gruppe als breites Signal bei 8,82 ppm zu sehen, da der Austausch hinreichend verlangsamt wird. Das Integral zeigt ebenfalls das Vorliegen einer Ammoniumgruppe. Auch die restlichen Integrale stimmen mit der Struktur des Produktes überein und zeigen, dass sich der Ester gebildet hat. Die Zuordnungen der einzelnen Signale sind in den jeweiligen Spektren direkt angegeben (Abb. 4.2.15 und 4.2.16).

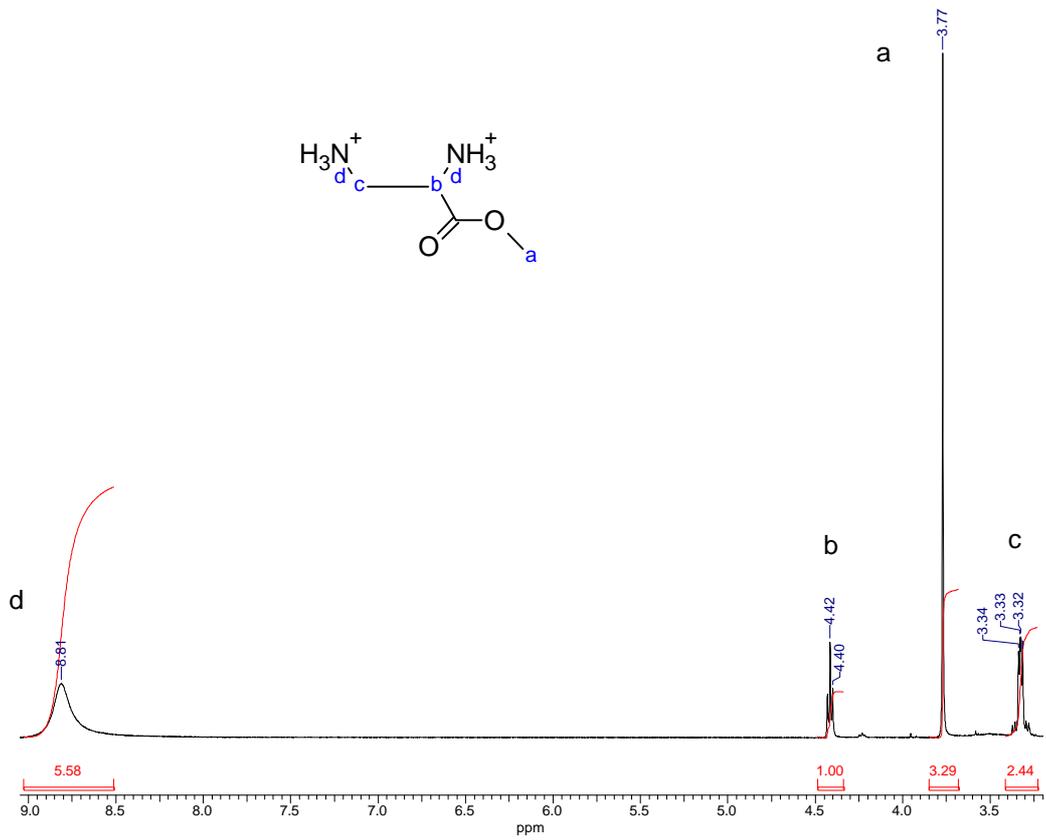


Abb. 4.2.15: ¹H-NMR-Spektrum (d⁶-DMSO, 400,16 MHz) von DAPOMe 15.

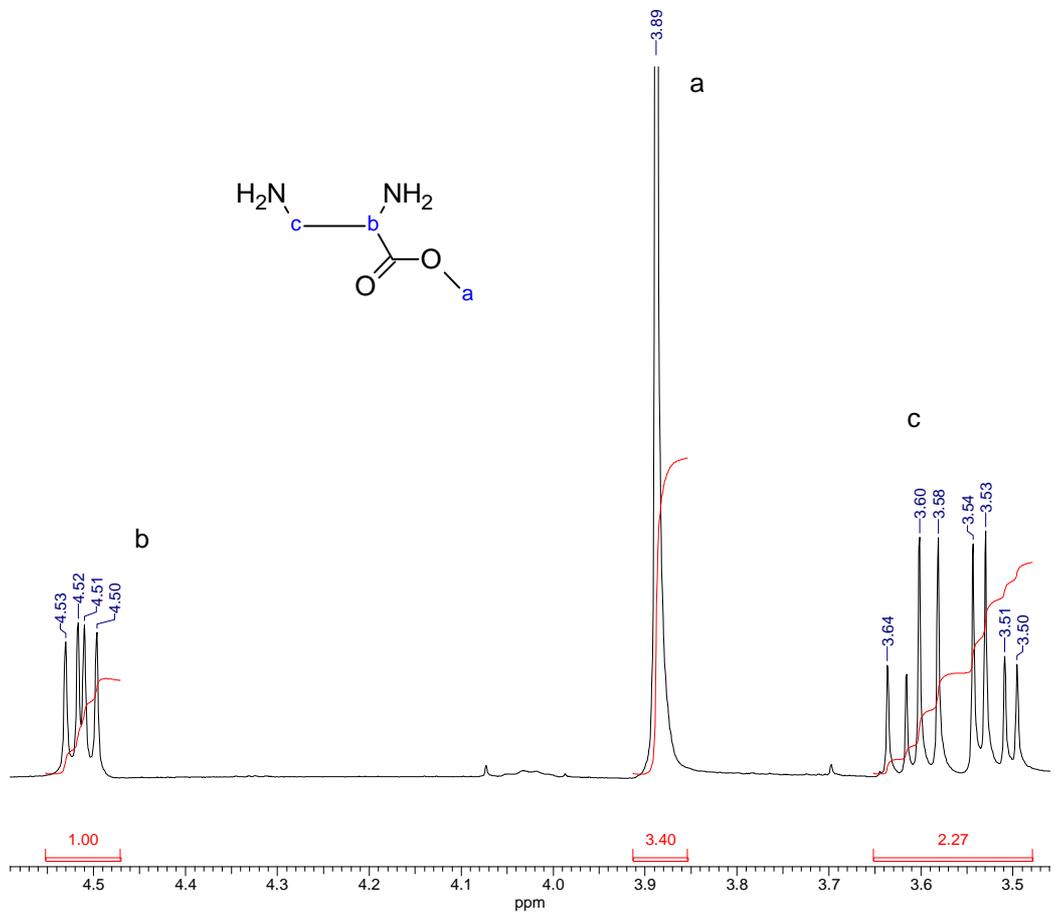


Abb. 4.2.16: ¹H-NMR-Spektrum (D₂O, 400,16 MHz) von DAPOMe 15.

Das ^{13}C -NMR Spektrum (Abb. 4.2.17) zeigt drei Signale. Die Methylengruppe erscheint bei 38,8, die Methingruppe bei 50,5 ppm. Die Methylgruppe des Esters erzeugt ein Signal bei 55,2 ppm. Das Carbonylkohlenstoffatom des Esters ist stark tieffeldverschoben und zeigt ein intensitätsschwaches Signal bei 168,2 ppm. Die Zuordnung kann durch das ^{13}C -dept Spektrum (Abb. 7.3.3) bestätigt werden. Hier entfällt das Signal des Esters und das Kohlenstoffatom mit nur einem Proton zeigt ein positives Signal. Die C-Atome mit ungerader Anzahl an Protonen liefern hingegen negative Intensitäten.

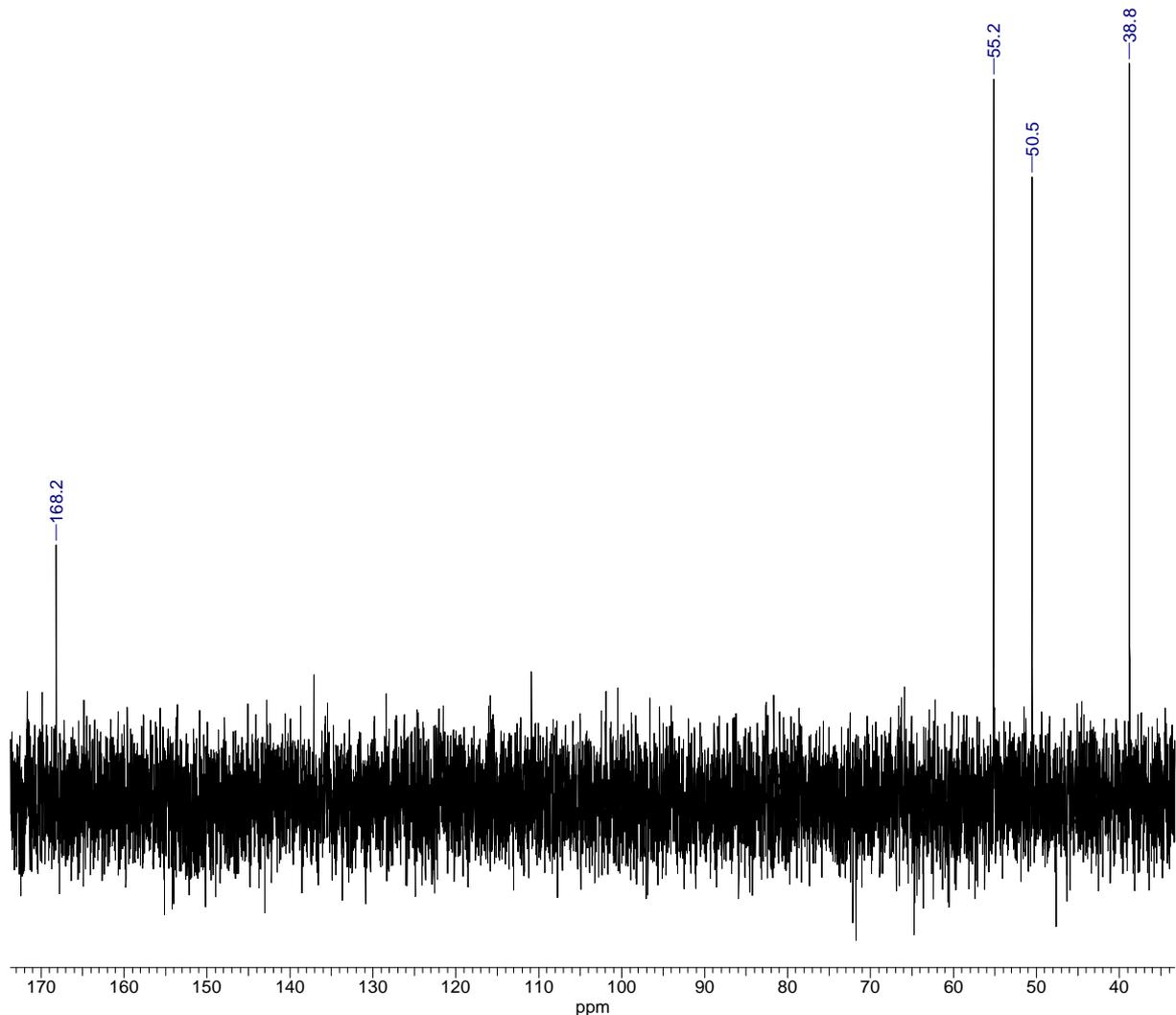


Abb. 4.2.17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 100,62 MHz) von **15**.

Im IR Spektrum (Abb. 4.2.18) erscheinen die typischen Banden eines Ammoniumsalzes. Die breite Bande um 3000 cm^{-1} kann der N-H-Valenzschwingung in einer $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Bande um 2051 cm^{-1} rührt ebenfalls von den protonierten Amingruppen her ^[42b].

Außerdem ist die für Amine charakteristische -N-H Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} zu sehen ^[42b]. Sie ist nicht so ausgeprägt wie die breite Bande um 3000 cm^{-1} aber dennoch sichtbar. Die Carbonyl-

Absorption der Estergruppe bei 1748 cm^{-1} äußert sich in einer scharfen Bande von hoher Intensität und liegt im für diese Stoffklasse spezifischen Bereich zwischen 1750 und 1735 cm^{-1} ^[42b].

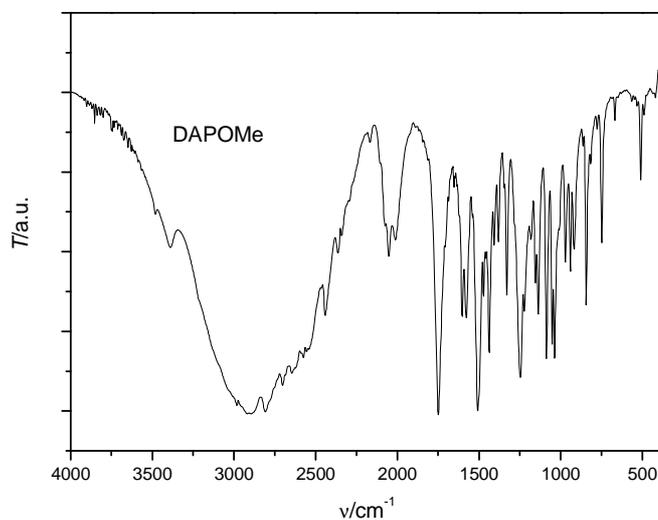


Abb. 4.2.18: IR-Spektrum (KBr) des Ammoniumsalzes **15**.

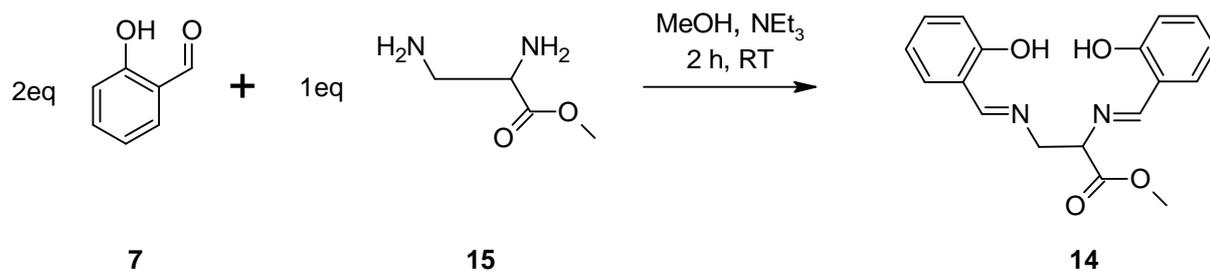
Das FAB-Massenspektrum bestätigt ebenfalls die Bildung des Produktes. Der $[M+H]^+$ Peak erscheint bei 119 m/z . Eine signifikante Fragmentierung wird nicht beobachtet.

Die Darstellung der entsprechenden Diaminopropionsäureester aus Allylkohol und 9-Decen-1-ol nach der gleichen Methode gelang nicht. Es fand in beiden Fällen keine Umsetzung statt. Auch die Knüpfung einer Amidbindung über Triethoxysilylpropylamin gelang nicht. Tartar *et al.* ^[51] führen dies auf die geringe Löslichkeit von DAP in organischen Solventien zurück. Die Löslichkeit von DAP in Methanol scheint dagegen für eine Reaktion zum Ester ausreichend.

Der gebildete Methylester besitzt erwartungsgemäß eine bessere Löslichkeit gegenüber organischen Lösemitteln als das Edukt, da das Einführen der Methylgruppe die Polarität des Moleküls erheblich verringern sollte.

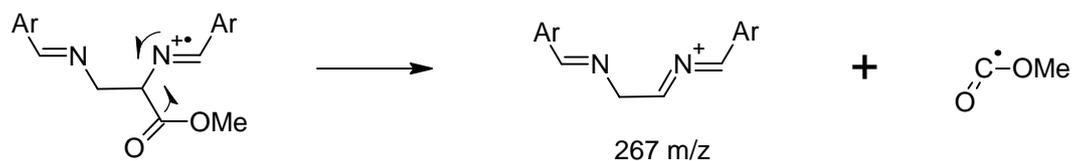
Der Ester wird in der gleichen Weise wie die freie Säure mit Salicylaldehyd umgesetzt. Da auch hier ein Ammoniumsalz vorliegt und somit der Stickstoff keinen nucleophilen Charakter besitzt, muss zuerst mit NEt_3 deprotoniert werden (Schema 4.2.12).

Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur und liefert gute Ausbeuten. Das Produkt kann leicht von dem sich bildenden Triethylammoniumchlorid befreit werden und liegt als reiner Feststoff vor (siehe EA in 6.3.11 S. 93).



Schema 4.2.12

Im EI-MS-Spektrum zeigt sich der $[M]^+$ Peak bei den erwarteten 326 m/z. Ein intensitätsschwacher Peak (267 m/z) deutet auf eine Abspaltung der Estergruppe hin (Schema 4.2.13). Der Basispeak erscheint bei 205 m/z und kann durch das Abspalten des Fragmentes $ArCHNH$ aus $[M]^+$ erklärt werden.



Schema 4.2.13: Möglicher Mechanismus der Esterabspaltung im MS.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.2.19) zeigt ebenfalls die zu erwartenden Banden. Zwei starke und sehr scharfe Banden bei 1735 und 1632 cm^{-1} werden durch die Carbonyl- bzw. Iminabsorption erzeugt. Eine scharfe Bande bei 755 cm^{-1} wird durch das *ortho*-Substitutionsmuster der Aromaten hervorgerufen. Bei 1391 cm^{-1} taucht die C-N-Schwingung der Imingruppe auf. Ebenfalls zu sehen ist die C-O-Schwingung der Phenolgruppen. Sie erzeugt eine Bande mittlerer Intensität bei 1277 cm^{-1} . In Tabelle 4.2.5 werden die Schwingungen des freien Liganden und des Kobaltkomplexes zusammengefasst.

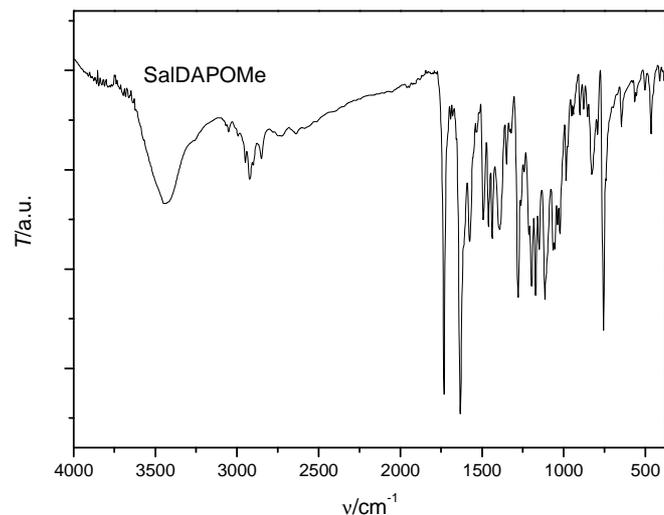


Abb. 4.2.19: IR-Spektrum (KBr) von SalDAPOMe **14**.

Auch bei SalDAPOMe fällt die Spiegelebene durch die C2 Brücke bei der *s-cis*-Konformation auf Grund der Estergruppe weg (vgl. Schema 4.2.9). Somit spalten die Signale in den NMR-Spektren im Vergleich zu Salen auf, da die einzelnen Kerne bei unterschiedlichen Frequenzen in Resonanz treten. Dieser Effekt ist vor allem bei den Signalen der Hydroxy- und Iminprotonen im ^1H -NMR-Experiment gut sichtbar (Abb. 4.2.20). Es sind jeweils zwei Singulett bei 12,62 und 12,75 bzw. 8,28 und 8,31 ppm zu sehen. Die Methylprotonen des Esters erzeugen das intensivitätsstärkste Signal bei 3,72 ppm (Singulett). Im Bereich von 6,78 bis 7,24 ppm erscheinen die aromatischen Protonen.

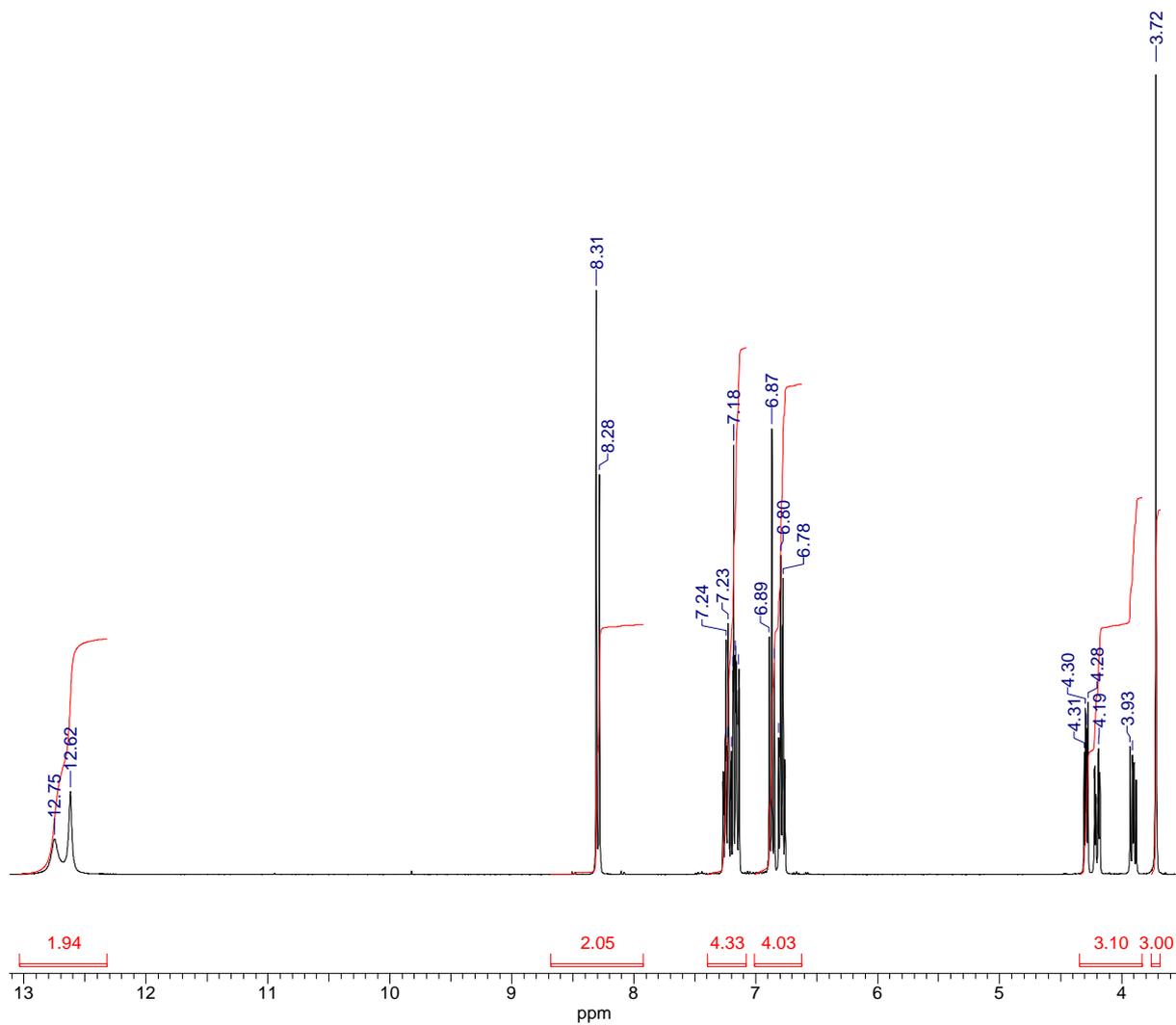


Abb. 4.2.20: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400,16 MHz) von SalDAPOMe 14.

Interessant ist die Aufspaltung der Wasserstoffatome der C2-Brücke in den ^1H -NMR-Spektren. Vergleicht man die Diaminopropionsäure mit dem Ester und SalDAPOMe, so fällt auf, dass sich das Aufspaltungsmuster der Protonen, der C2-Brücke, bei jedem dieser Moleküle unterschiedlich verhält (Abb. 4.2.21).

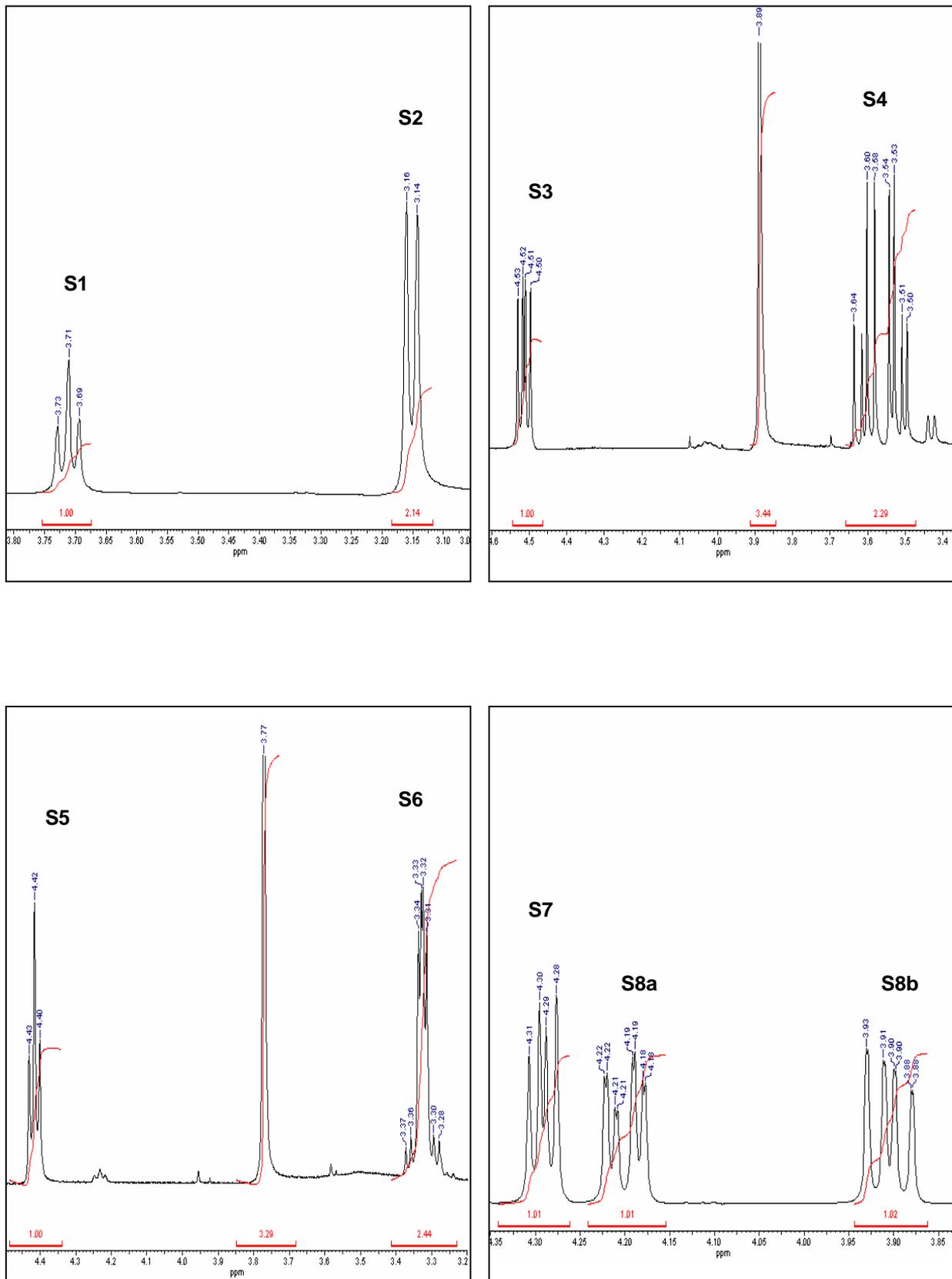


Abb. 4.2.21: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 400,16 MHz); oben links: DAP in D₂O; oben rechts: DAPOMe in D₂O; unten links: DAPOMe in DMSO; unten rechts: SaIDAPOMe in CDCl₃.

Die Aufspaltung der Protonen bei der Diaminopropionsäure **12** ist wie erwartet. Das Signal (S1) der Protonen der CH-Gruppe ergibt durch Kopplung mit den Methylenprotonen ein Triplett. Die Methylenprotonen erscheinen als Duplett (S2). Hierbei handelt es sich um diastereotope Wasserstoffatome (bezogen auf die cis/trans Stellung zur Säurefunktion), d.h. sie sind nicht äquivalent und müssten auf Grund der gegenseitigen Kopplung nochmals aufspalten. Dieser Effekt wird jedoch wegen der schwachen Kopplung bzw. der freien Drehbarkeit um die C2-Einfachbindung nur selten beobachtet und die Protonen erzeugen üblicherweise nur ein Signal^[42d].

Bei DAPOMe und SalDAPOMe ist die Aufspaltung wesentlich komplexer. Bei DAPOMe erhält man für das Proton der CH-Gruppe (S3) ein Duplett aus Dupletts. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass auf Grund der eingeführten Methylgruppe die freie Drehbarkeit um die Einfachbindung der C2-Brücke eingeschränkt wird und sich dadurch die beiden Protonen der Methylengruppe *stärker* unterscheiden. Außerdem können sich Wasserstoffbrückenbindungen von den Sauerstoffatomen des Esters zu den Protonen der Amingruppe an C3 ausbilden, was die Rotation ebenfalls weiter einschränkt (Abb. 4.22). Die Methylenprotonen selbst erzeugen ein Multipllett (S4). Die Interpretation ist hier schwierig. Erwarten würde man für jedes der Protonen ein Duplett aus Dupletts gleicher Intensität. Allerdings zeigt das Spektrum vier Dupletts, wobei jeweils zwei die gleiche Intensität besitzen. In DMSO zeigen sich ebenfalls vier Dupletts, allerdings weisen hier zwei eine sehr hohe Intensität auf und liegen übereinander (S6). Die beiden anderen Dupletts sind von geringerer Intensität. Da in DMSO auf Grund der im Vergleich zu Wasser geringeren Polarität des Solvens intramolekulare Wasserstoffbrücken begünstigt sind, liegt hier möglicherweise eine bevorzugte Konformation des Moleküls vor, die die beiden intensitätsstarken Dupletts hervorruft.

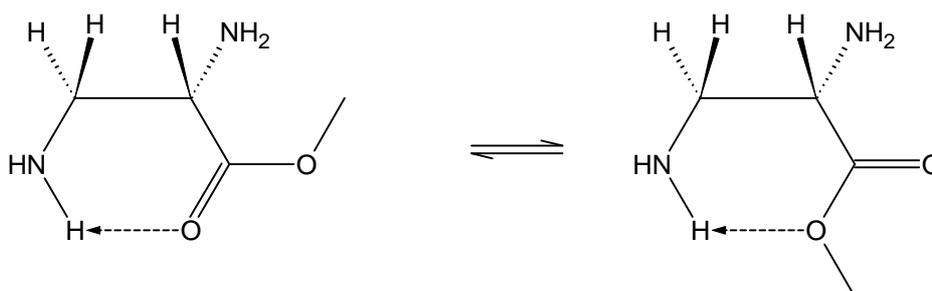


Abb. 4.2.22: Wasserstoffbrückenbildung bei DAPOMe **15**.

Bei SalDAPOMe unterscheiden sich die Methylenprotonen deutlich. Sie spalten stärker auf und erscheinen als zwei Dupletts aus Dupletts aus Dupletts (S8a und S8b). Die gehinderte Rotation kann hier durch die sterisch anspruchsvollen Reste an der Iminfunktion erklärt werden. Wasserstoffbrücken können sich hier auf Grund der Kondensation der Amingruppen mit der Carbonylgruppe des Aldehydes nicht mehr ausbilden. Für das Proton der CH-Gruppe erhält man auch hier wie bei DAPOMe ein Duplett aus Dupletts (S7).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 4.2.23) zeigt auch bei SalDAPOMe die charakteristische chemische Verschiebung, der Kohlenstoffatome der Imingruppen im Tieffeldbereich. Es erscheinen zwei Signale bei 167,7 und 168,4 ppm. Die quartären C-Atome der Phenolgruppen bilden ebenfalls zwei Signale bei 160,7 und 160,9 ppm. Das Carbonylkohlenstoffatom des Esters erzeugt ein Signal bei 170,0 ppm. Im Vergleich zum freien Ester sind die Signale der Methyl-, Methylen- und Methingruppe alle tieffeldverschoben. Sie erscheinen bei 52,7 (-CH₃), 61,6 (-CH₂-) und 71,3 (CH) ppm.

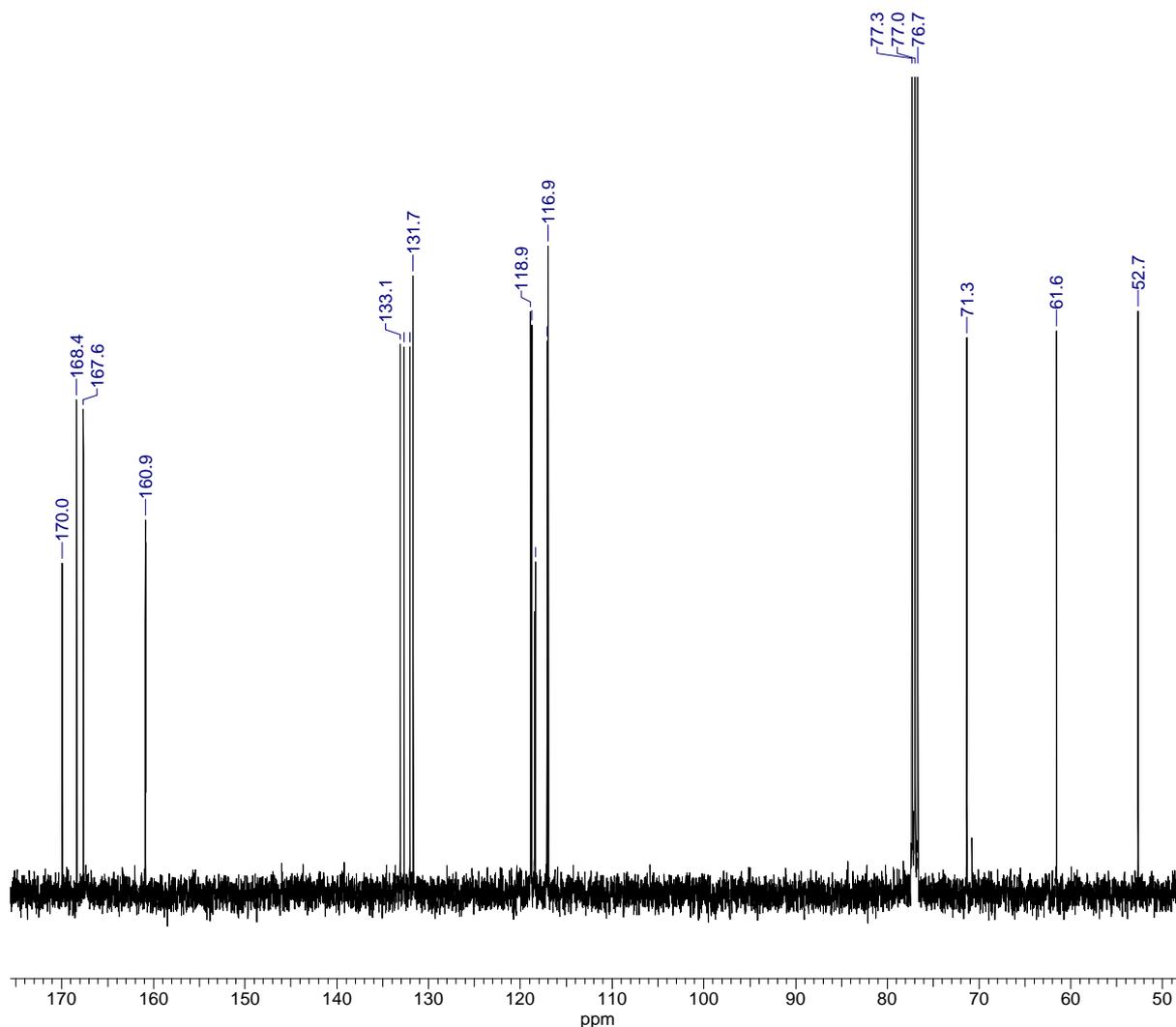


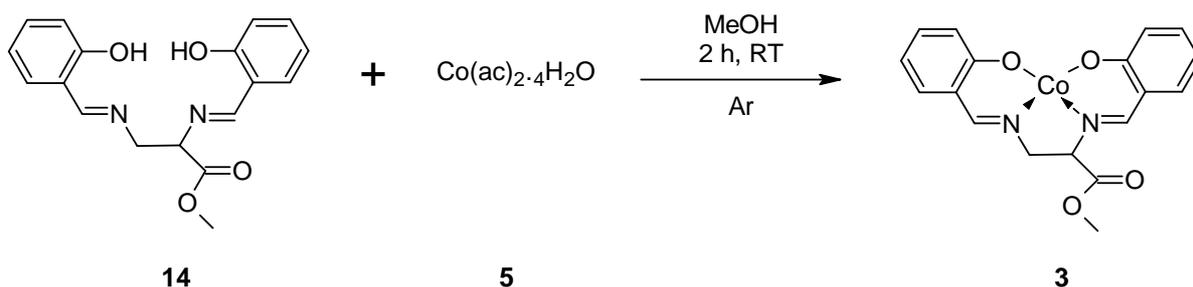
Abb. 4.2.23: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von SalDAPOMe 14.

Das ^{13}C -dept-, das ^1H , ^1H -COSY- sowie das ^{13}C , ^1H -COSY-Spektrum bestätigen die Struktur ebenfalls (Anhang Abb. 7.3.4, Abb. 7.3.5 und Abb. 7.3.6).

4.2.8 *[N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäuremethylester]kobalt(II) (Co(SalDAPOMe)) **3**

Nach der Veresterung der Diaminopropionsäure kann der Ligand leicht isoliert und charakterisiert werden. Der entsprechende Kobaltkomplex sollte dann in einer separaten Reaktion, und nicht wie im Falle von SalDAP in einer Ein-Topf-Reaktion, synthetisiert werden können.

Komplex **3** wird wie auch **1**, **2** und **4** durch die Umsetzung des freien Liganden mit Kobaltacetat dargestellt (Schema 4.2.13).



Schema 4.2.13

Das FAB-MS-Spektrum zeigt den $[M+H]^+$ Peak bei 384 m/z. Der Molekülpeak stellt gleichzeitig den Basispeak des Spektrums dar. Bei 324 m/z beobachtet man das Signal, das aus der Esterabspaltung aus $[M+H]^+$ resultiert.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.2.24) zeigt ein analoges Verhalten wie die Komplexe **1**, **2** und **4**. Auch hier wird der typische *Rot-Shift* der C=N Bande beobachtet (1606 cm^{-1}), der auf eine Koordination an das Metall schließen lässt. Eine Zusammenfassung der Schwingungen von SalDAPOMe und Co(SalDAPOMe) gibt Tabelle 4.2.5 wieder.

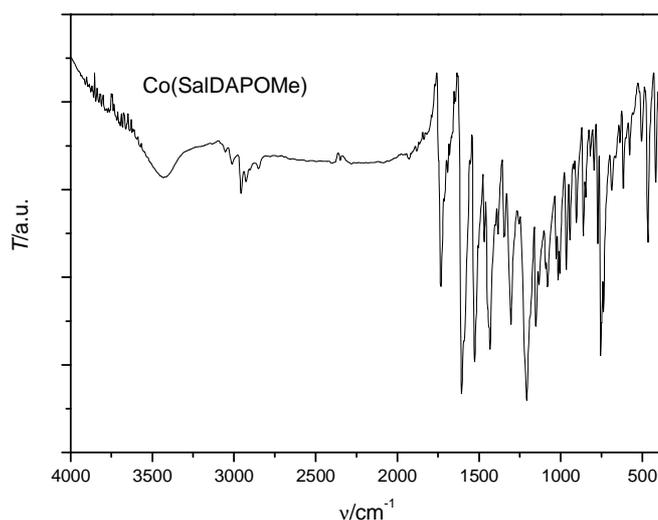


Abb. 4.2.24: IR-Spektrum (KBr) von Co(SalDAPOMe) **3**.

Tab. 4.2.5: Zuordnung der IR-Banden von **14** und **3**.

<i>Vib.</i> ^a	<i>SalDAPOMe 14</i>	<i>Co(SaDAPOMe) 3</i>
$\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar	755 cm ⁻¹	754 cm ⁻¹
$\nu_{\text{C-O}}$	1277 cm ⁻¹	1304 cm ⁻¹
$\nu_{\text{C-N}}$	1391 cm ⁻¹	1383 od. 1347 cm ⁻¹
$\nu_{\text{C=N}}$	1630 cm ⁻¹	1606 cm ⁻¹
$\nu_{\text{C=O}}$	1732 cm ⁻¹	1732 cm ⁻¹

^a Zuordnung nach Lit. [42b] und [47]

Der Komplex wird in geringerer Ausbeute als Co(Salen) erhalten, besitzt aber eine bessere Löslichkeit als dieser. Interessant ist der Vergleich der Schmelzpunkte von Co(SalDAPOMe) **3** und Co(Salen) **1**. Co(Salen) besitzt einen Schmelzpunkt von 330° - 333° C. Co(SalDAPOMe) besitzt einen Schmelzpunkt von ungefähr 240° C, was einen Unterschied von ~ 90° C darstellt. Möglicherweise erschwert die Estergruppe eine Dimerisierung oder eine Paarbildung des Komplexes. Beide Modifikationen sind bei Co(Salen) bekannt und durch Röntgenbeugung charakterisiert. Dabei stellt die Kristallstruktur, die aus paarweise angeordneten Molekülen besteht, die sauerstoffaktive Form dar^[43]. Daher sollte in weiteren Arbeiten eine genaue Kristallstrukturbestimmung von **3** ein wichtiges Ziel darstellen.

4.3 Untersuchung der Kobaltkomplexe mittels cyclischer Voltammetrie

Die Methode der cyclischen Voltammetrie (CV) bietet unter Anderem die Möglichkeit die Oxidationsstufe der Kobaltkomplexe zu bestimmen. Dabei wird eine dreieckförmige Spannungskurve mit einer bestimmten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v durchgeführt. Während des Experiments wird die redoxaktive Spezies oxidiert und ihr Oxidationsprodukt anschließend reduziert oder umgekehrt. Die Messzelle besteht aus drei Elektroden, der Arbeitselektrode, der Gegenelektrode sowie der Referenzelektrode. Die Referenzelektrode besitzt ein konstantes Potential (hier definiert durch das Ag/Ag^+ (0,01 M) Redoxpaar) und bildet somit den Nullpunkt der Potentialskala. Während des Experiments wird der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode registriert. Im Potentialbereich eines Redoxprozesses steigt dieser zunächst stark an um dann durch Transportlimitierung wieder abzufallen. Daher bildet das Signal einen Peak im Cyclovoltammogramm. Ist der Elektronentransfer sehr schnell gegenüber der Diffusion des Moleküls, liegt ein reversibler Elektronentransfer vor (Signalseparation von Oxidations- und Reduktionspeak 58 mV). Ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt spricht man von einem quasi-reversiblen Elektronentransfer (Signalseparation > 58 mV) ^[43]. Charakteristische für eine redoxaktiven Spezies ist das Formalpotential E^0 , das für reversible Prozesse als Mittelwert der Peakpotentiale folgt. Der Literaturwert des Redoxsystems Co(II)/Co(III) von Co(Salen) in Dimethylformamid (DMF) liegt bei -0,471 V ^{[43], [52]}. Für die Komplexe **2**, **3** und **4** existieren keine Literaturangaben. Auf Grund der elektronenziehenden Gruppen an beiden Liganden (Säure bzw. Ester) erwartet man aber, dass sich das Formalpotential erhöht ^[43].

Die Cyclovoltammogramme der Kobaltkomplexe **1**, **2** und **3** wurden in DMF bzw. Dichlormethan (DCM) aufgenommen. Beides sind klassische Lösemittel für Oxygenierungsreaktionen ^[53]. DMF kann über den Stickstoff an die Kobaltkomplexe koordinieren und somit das Formalpotential des Komplexes auf Grund der Donorwirkung stark erniedrigen ^[52]. DCM ist ein wesentlich schwächerer Ligand, E^0 sollte hier also wesentlich höher liegen ^[43].

Abbildung 4.3.1 zeigt die Cyclovoltammogramme von Co(Salen) **1**, Co(SalDAP) **2** und Co(SalDAPOMe) **3** in DMF. Die quantitativen Messdaten sind in den Tabellen 4.3.1 - 4.3.3 angegeben. Da die Cyclovoltammetrie ein standardloses Verfahren darstellt, wurden alle Potentiale gegen Ferrocen ($E^0 = 73$ mV in DMF) korrigiert. So wird ein besserer Vergleich zwischen den einzelnen Messungen und auch zwischen Experimenten in verschiedenen Lösungsmitteln ermöglicht ^[54].

Bei Co(Salen) und Co(SalDAPOMe) handelt es sich um einen reversiblen Elektronentransfer. Dies wird gestützt durch das Auftreten des Re-reduktionspeaks den Wert der Potentialseparation und die Unabhängigkeit der Potentialwerte von v (Tab. 4.3.1). Durch das Ausbleiben eines Reduktionssignals bei Co(SalDAP) erkennt man, dass es sich hier um einen chemisch irreversiblen Elektronentransferprozess handelt. Der Ladungsübertragung schließt sich also eine chemische

Reaktion an. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Reaktion des Co(III)-Zentralions mit der Säurefunktion des Liganden.

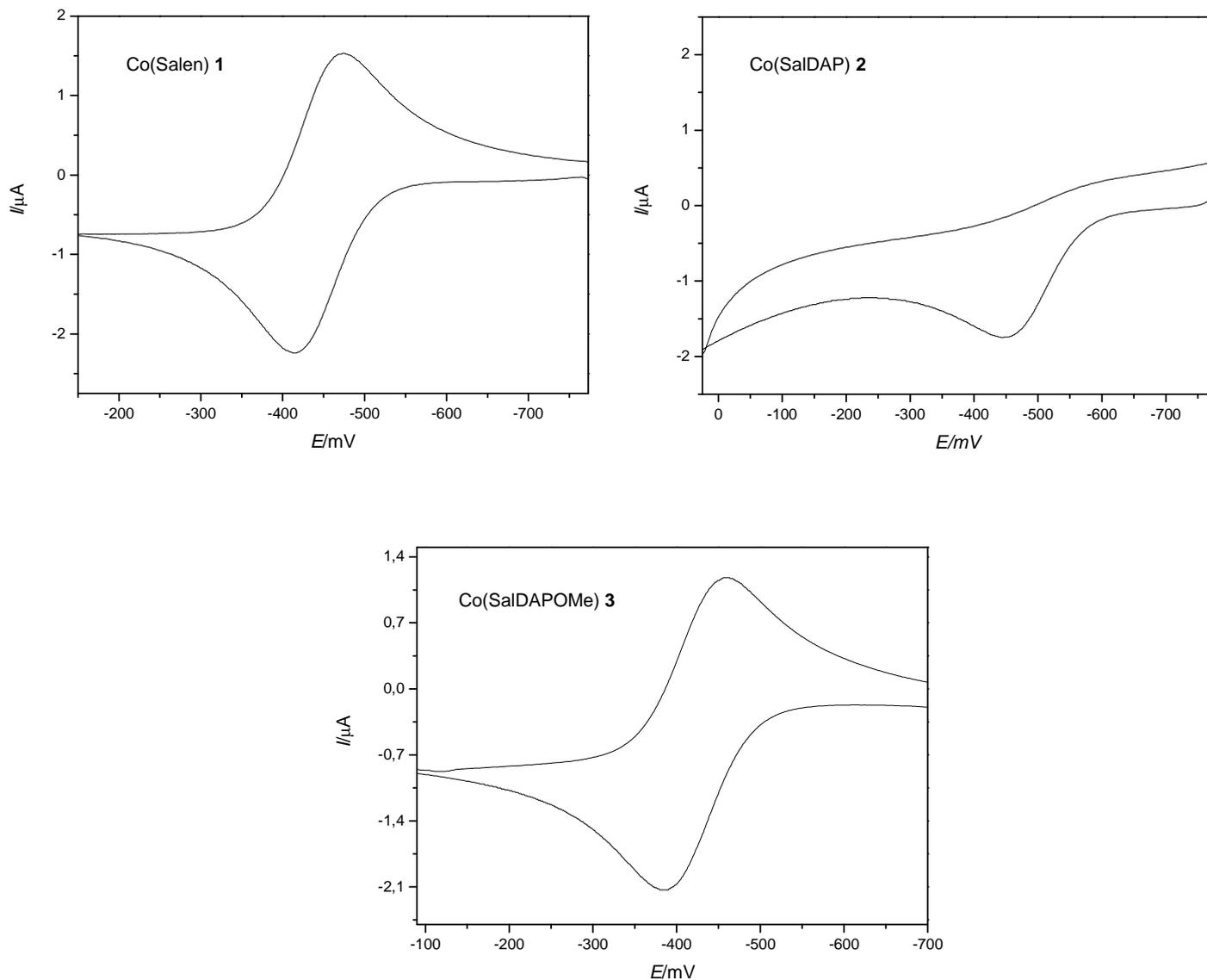


Abb. 4.3.1: Cyclovoltammogramme von 0,22 mM **1** in DMF bei 50 mV/s (oben links), 0,71 mM **2** in DMF bei 100 mV/s (oben rechts) und 0,20 mM **3** in DMF bei 50 mV/s (unten).

Tab. 4.3.1: Potentialcharakteristika in den Cyclovoltammogrammen von Co(Salen) in DMF.

<i>0,22 mM Co(Salen) 1</i>			
$v/mV \cdot s^{-1}$	E^{Ox}/mV	E^{red}/mV	E^0/mV
50	-414	-473	-444
100	-408	-475	-442
200	-405	-475	-440
500	-399	-479	-439

Tab. 4.3.2: Potentialcharakteristika in den Cyclovoltammogrammen von Co(SalDAP) in DMF.

0,71 mM Co(SalDAP) 2	
$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	E^{Ox}/mV
50	-462
100	-450
200	-427
500	-387

Tab. 4.3.3: Potentialcharakteristika in den Cyclovoltammogrammen von Co(SalDAPOMe) in DMF.

0,20 mM Co(SalDAPOMe) 3			
$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	E^{Ox}/mV	E^{red}/mV	E^0/mV
50	-383	-459	-421
100	-378	-460	-419
200	-372	-464	-418

Aus den Formalpotentialen der Messungen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten erhält man für Co(Salen) **1** und Co(SalDAPOMe) **3** im Mittel:

$$E^0(1, \text{DMF}) = -441 \text{ mV}$$

$$E^0(3, \text{DMF}) = -419 \text{ mV}$$

$E^0(1)$ liegen nahe dem Literaturwert. Damit wird das Vorliegen einer Co(II)-Spezies in beiden Komplexen bestätigt. Die Potentialseparation zeigt, dass bei der Oxidation jeweils der entsprechende Co(III)-Komplex gebildet wird.

Der Unterschied in den Formalpotentialen bestätigt die Annahme, dass der elektronenziehende Rest in **3** das Potential des Redoxsystems Co(II)/Co(III) erhöht. Da es sich bei **2** um einen chemisch irreversiblen Elektronentransfer handelt, kann hier kein Wert für E^0 angegeben werden. Im Gegensatz zu einem reversiblen Elektronentransfer muss sich jedoch hier das Oxidationspotential mit der Vorschubgeschwindigkeit ändern, da durch die chemische Weiterreaktion der Co(III)-Spezies diese aus dem Redoxgleichgewicht ständig entfernt wird. Dieses ist über die *Nernst*-Gleichung mit dem Potential nach

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

verknüpft ^[55]. Bei langsamerer Vorschubgeschwindigkeit hat die Co(III)-Spezies *mehr* Zeit zu reagieren. Der hintere Term der *Nernst*-Gleichung wird kleiner und, da E^0 konstant ist, der Wert für E geringer. Dieses Verhalten wird auch im Experiment beobachtet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.3.2 E^{ox} gegen v aufgetragen. Man erkennt, dass mit niedriger Vorschubgeschwindigkeit das Potential abfällt.

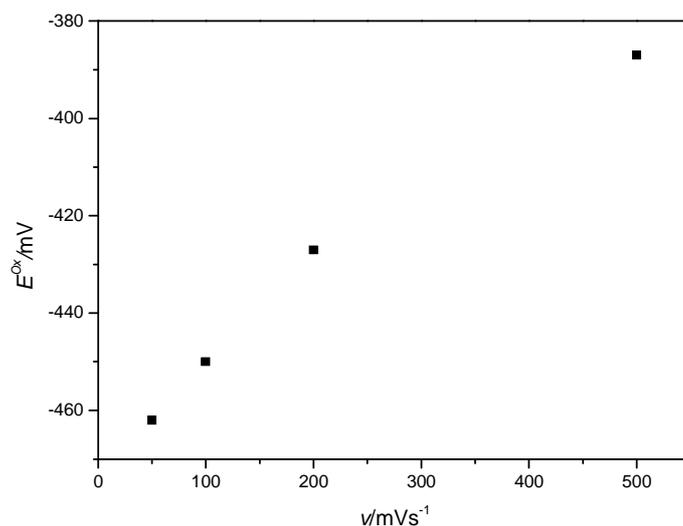


Abb. 4.3.2: E^{ox} vs. v von Co(SalDAP).

Die Cyclovoltammogramme in DCM zeigen für **1** und **3** ebenfalls einen reversiblen Elektronentransfer (Abb.4.3.3). Auch hier wurden das Potential gegen Ferrocen korrigiert ($E^0 = 214 \text{ mV}$ in DCM). Der Unterschied zwischen E^0 von **1** und **3** ist größer als in DMF. Da DCM im Vergleich zu DMF ein wesentlich schwächerer Donorligand ist, kann hier der Effekt der elektronenziehenden Gruppe in Co(SalDAPOMe) weniger kompensiert werden. Aus den Messdaten (Tab. 4.3.4 und 4.3.5) erhält man für das Formalpotential im Mittel:

$$E^0(1, \text{DCM}) = -14 \text{ mV}$$

$$E^0(3, \text{DCM}) = 80 \text{ mV}$$

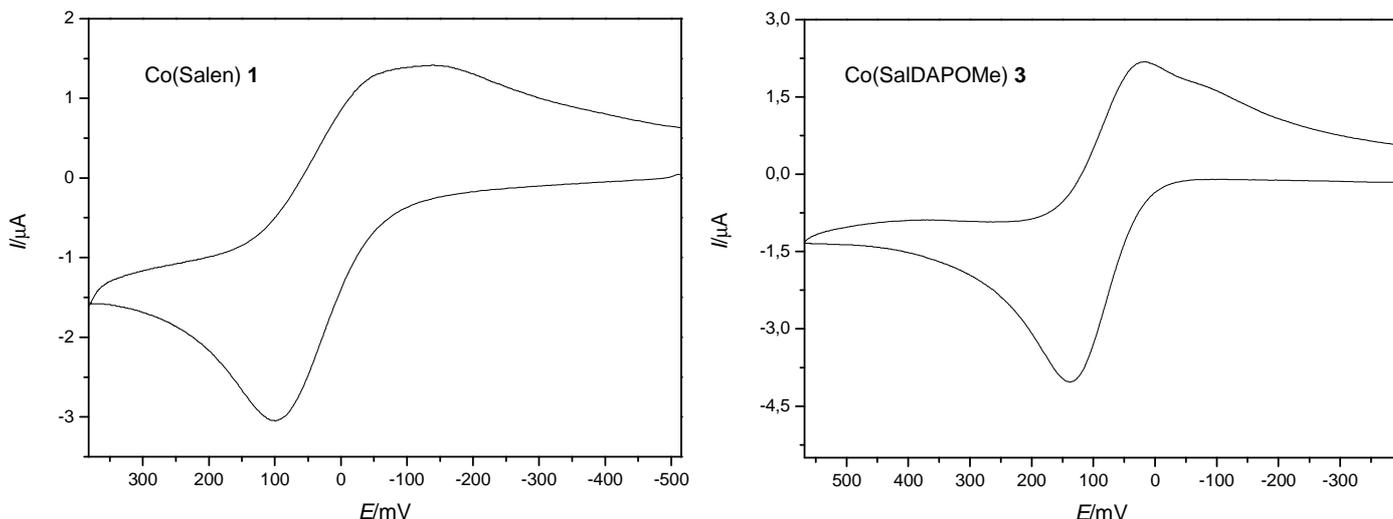


Abb. 4.3.3: Cyclovoltammogramme von 0,18 mM **1** in DCM bei 100 mV/s (links), 0,24 mM **3** in DCM bei 100 mV/s (rechts).

Tab. 4.3.4: Potentialcharakteristika in den Cyclovoltammogrammen von Co(Salen) in DCM.

<i>0,18 mM Co(Salen) 1</i>			
$v/mV \cdot s^{-1}$	E^{Ox}/mV	E^{Red}/mV	E^0/mV
50	89	-110	-11
100	98	-136	-19
200	113	-139	-13

Tab. 4.3.5: Potentialcharakteristika in den Cyclovoltammogrammen von Co(SalDAPOMe) in DCM.

<i>0,24 mM Co(SalDAPOMe) 3</i>			
$v/mV \cdot s^{-1}$	E^{Ox}/mV	E^{Red}/mV	E^0/mV
50	128	30	79
100	136	25	81
200	150	5	78

Beide Cyclovoltammogramme deuten auf Komplikationen hin. Co(Salen) weist einen stark verbreiteten Reduktionspeak auf. Bei Co(SalDAPOMe) kann man bei der Reduktion ein zweites Signal als Schulter im Hauptpeak erkennen. Auch bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50 und 200 mV/s wurde dieser Effekt beobachtet. Dies zeigt das Vorliegen zweier verschiedener Co(III)-Spezies, die bei unterschiedlichen Potentialen reduziert werden. Vermutlich scheidet sich ein Teil der oxidierten Form auf Grund der schlechten Löslichkeit in DCM auf der Elektrode ab^[43]. Bilden sich dabei Kolloide

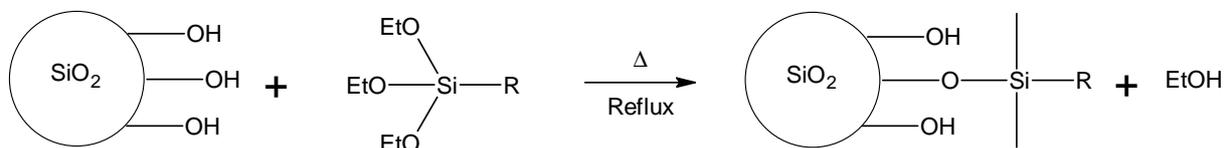
auf der Elektrodenoberfläche, besitzen diese je nach Form und Größe verschiedene Reduktionspotentiale^[43].

Auf Grund der schlechten Löslichkeit von Co(SalDAP) in DCM konnte von diesem Komplex kein Cyclovoltammogramm aufgenommen werden.

Für Co(Salen) **1**, Co(SalDAP) **2** und Co(SalDAPOMe) **3** konnte mittels der Cyclovoltammetrie nachgewiesen werden, dass das Kobaltatom in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. In weiteren Arbeiten sollte eine elektrochemische Untersuchung von Co(SalSi)₂ **4**, das in DMF keine auswertbaren Daten lieferte, angestrebt werden um auch bei diesem Komplex die Oxidationsstufe +2 zu bestätigen.

4.4 Immobilisierung von **4** auf OH-modifizierten Kieselgelpartikel-Oberflächen

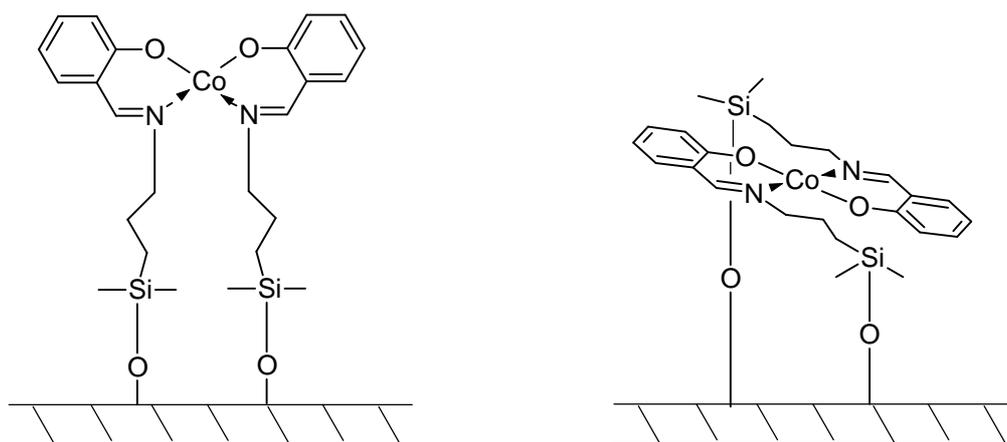
Durch die Triethoxysilylreste in Komplex **4** sollte eine direkte Anbindung dieses Moleküls an eine mit Hydroxygruppen funktionalisierte Kieselgeloberfläche möglich sein (Schema 4.4.1).



Schema 4.4.1: Anbindung einer Triethoxysilylgruppe an ein mit OH-Gruppen modifiziertes Kieselgel.

Der Grad der Anbindung variiert mit der Zugänglichkeit der Hydroxygruppen sowie mit der Größe und Beweglichkeit des anzubindenden Moleküls. Befinden sich die Hydroxygruppen z.B. in einer Pore, wird die Anbindung des Moleküls erheblich erschwert bzw. unmöglich. Auch weitere Vernetzungen zwischen angebondenen Silylgruppen sind möglich^[5]. Die Substitution aller Ethoxyreste ist eher unwahrscheinlich, da das Ausbilden eines Tetraederwinkels auf Grund der *rauen* Oberfläche (Poren, Kanten, etc.) stark gehindert wird^[56].

Bei $\text{Co}(\text{SalSi})_2$ **4** tritt eine Besonderheit auf. Wenn der Komplex aus der N_2O_2 -*cis*-Konfiguration heraus an die Oberfläche bindet, steht er senkrecht zu dieser. Liegt aber die N_2O_2 -*trans*-Konfiguration (**4b**) vor und bindet er über beide Silylreste an die Oberfläche an, so liegt er planar auf dem Partikel (Schema 4.4.2).



Schema 4.4.2: Mögliche Anbindung der beiden Konfigurationen von **4**.

Auch die *cis*-Konformation kann durch Abknicken der Propylkette den Komplex in eine planare Stellung zur Oberfläche bringen. Allerdings dürfte diese Konformation nicht so ausgeprägt sein wie bei der Anbindung von **4b**. Hier wird der Komplex in eine planare Ausrichtung gezwungen. Eine genaue

Bestimmung der vorliegenden Konfiguration könnte durch Ramanspektroskopie gelingen. Dabei muss sich die Polarisierbarkeit eines Moleküls während der Schwingung ändern. Dieser Effekt ist abhängig von der vorliegenden Konformation des Komplexes und vom Einfallswinkel des monochromatischen Lichts zum Molekül. Auf Grund der Zeitbeschränkung dieser Arbeit war eine Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie nicht möglich.

Zur qualitativen Charakterisierung der Anbindung eignet sich vor allem die IR-DRIFT-Spektroskopie. Diese Methode ist besonders empfindlich für Oberflächen und kann daher auch selbst die im Vergleich zur relativ großen Masse der Kieselgelpartikel geringe Menge an immobilisiertem Komplex nachweisen. Durch die Aufnahme von so genannten Substitutionsspektren können die Signale des Komplexes im Vergleich zu den Signalen der Partikel nochmals verstärkt werden. Hierbei wird der KBr-Matrix bei der Hintergrundmessung noch zusätzlich das entsprechende OH-modifizierte Kieselgel beigemischt. Die charakteristischen Banden der Stöber-Partikel werden dadurch vom Spektrum des immobilisierten Kieselgels subtrahiert und somit geschwächt oder sogar völlig ausgelöscht.

Der Grad der Anbindung (Anzahl der Ausbildung von Si-O-Si Bindungen zwischen Komplex und Partikel) und die Menge des immobilisierten Komplexes auf dem Partikel, kann allein mittels der IR-Spektroskopie nicht bestimmt werden. Eine quantitative Charakterisierung bietet hier jedoch die Elementaranalyse und die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ^[4]. In der vorliegenden Arbeit konnte aus Zeitgründen nur auf die Elementaranalyse zurückgegriffen werden.

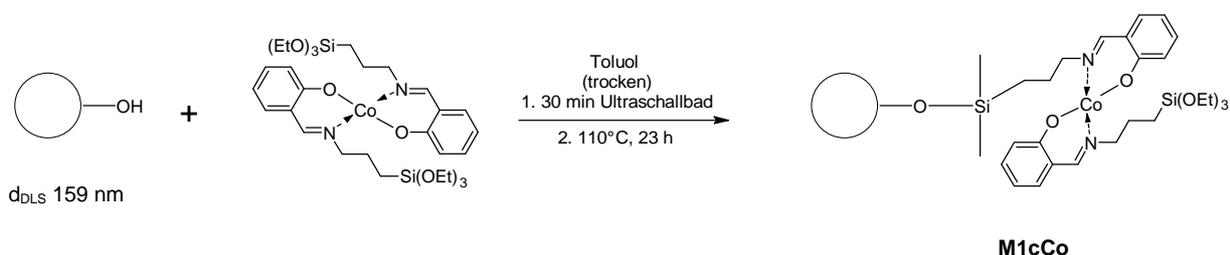
Durch die Elementaranalyse erhält man den Gewichtsprozentanteil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Im vorliegenden System ist vor allem der Stickstoffanteil interessant. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff können durch adsorbierte Lösemittel und Wassermoleküle (aus Umgebungsluft) stark verfälscht werden und sind somit nicht sehr aussagekräftig. Auch restliche Silanolgruppen erhöhen den Wert des Wasserstoffanteils. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der thermischen Behandlung der Partikel bei 600° C. Hier kann durch Pyrolyse von organischen Lösemittelresten und angebondenen Ethoxygruppen auf der Oberfläche, die ja so entfernt werden sollen, Graphit entstehen. Dieser kann ebenfalls auf den Partikeln adsorbieren und die EA verfälschen.

Da außerdem die Anzahl der substituierten Ethoxygruppen am Komplex nicht bekannt ist und somit die genaue Anzahl an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen des angebondenen Komplexes nicht exakt bestimmt werden kann, ist die Bestimmung der Beladung über die Werte dieser Elemente nur in einer groben Näherung möglich. Aus demselben Grund ist auch ein Vergleich des Stickstoffanteils mit den Anteilen der restlichen beiden Elemente schwierig.

4.4.1 Anbindung von 4 an M1cOH in Toluol: M1cCo

Die Anbindung des Komplexes **4** an **M1cOH** ($d_{\text{REM, M1c}}$ 158) wurde nach der Methode von Murphy *et al.*^[41] durchgeführt (Schema 4.4.2). Da die Partikel eine geringere spezifische Oberfläche ($A_{2,0} = 18,87 \text{ m}^2/\text{g}$, $A_{\text{ex}} = 24,1 \text{ m}^2/\text{g}$) als amorphes Kieselgel aufweisen^[56], wurde die Reaktionszeit von 4 auf 23 h erhöht.

Der Komplex und die OH-modifizierte Partikel werden dabei in einem Massenverhältnis von 1:10 eingesetzt. Dies bedeutet, dass die Ethoxygruppen in Komplex **4** im Überschuss zu den verfügbaren Silanolgruppen vorliegen (siehe Kap. 4.1.3.1 Tab 4.1.19 und Kap. 6.3.15)^[5]. Um eine möglichst homogene Suspension zu erreichen, wird das Reaktionsgemisch vor Erhitzen auf 110°C zunächst 30 min lang im Ultraschallbad behandelt.



Schema 4.4.2: Immobilisierung von **4** auf **M1cOH**.

Abbildung 4.4.1 zeigt zwei DRIFT-Spektren nach erfolgreicher Anbindung, die mit unterschiedlicher Hintergrundmatrix aufgenommen wurden. In beiden Spektren ist deutlich die Schwingung der Aminfunktion zu sehen. Sie erscheint bei $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$. Dies legt nahe, dass der Komplexes und nicht der freie Ligand vorliegt, da die freie Iminschwingung normalerweise um 1630 cm^{-1} zu sehen ist (Tab. 4.2.1).

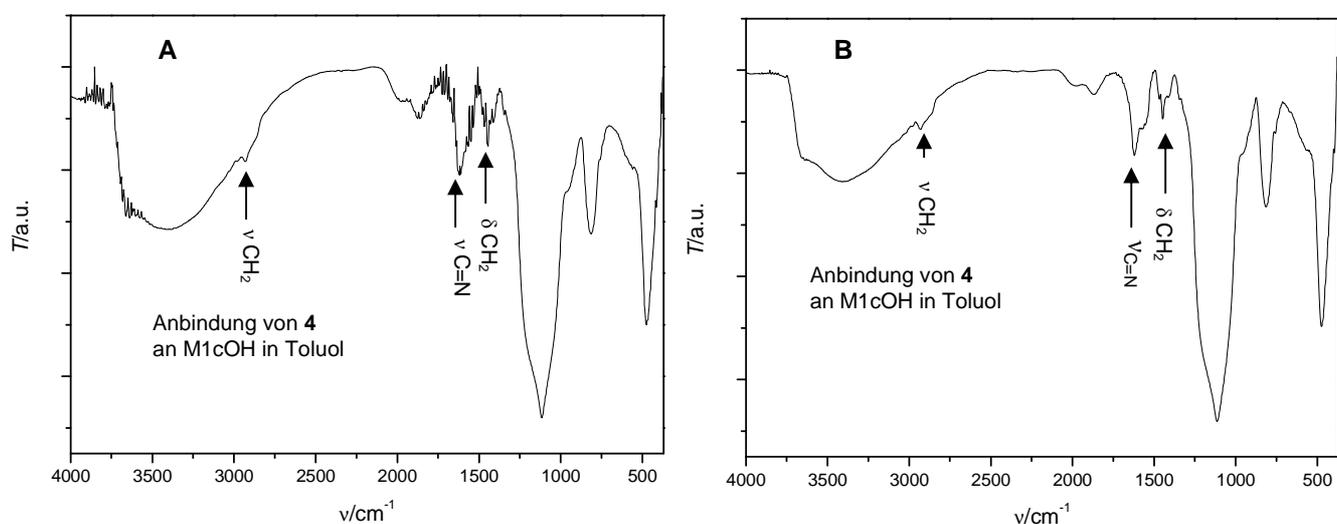


Abb. 4.4.1: IR DRIFT Spektren von **M1cCo**; A: KBr Hintergrund; B: KBr/**M1cOH** Hintergrund.

Auch die CH₂-Valenz- und CH₂-Deformationschwingungen bei ~ 2930 bzw. ~ 1442 cm⁻¹, weisen auf eine erfolgreiche Anbindung hin. Zum Vergleich ist in Abb. 4.4.2 das Spektrum von **M1cOH** ohne weitere Modifikationen dargestellt.

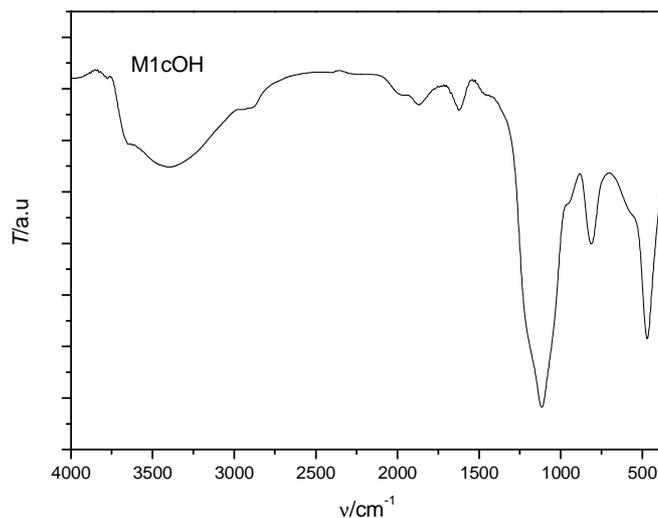


Abb. 4.4.2: IR-DRIFT-Spektrum von **M1cOH**.

Vor allem die CH₂-Deformationsschwingung um 1442 cm⁻¹ ist sehr charakteristisch, da diese nicht von Si-O und OH Schwingungen überlagert wird. Dies ist bei der CH₂ Valenzschwingung und der Imenschwingung der Fall, die zum Teil von OH-Schwingungen der Silanolgruppen (br 2800 - 3700 cm⁻¹) bzw. von Si-O-Schwingungen (~ 1627 cm⁻¹) verdeckt werden. Durch die Aufnahmen eines KBr/Kieselgel Hintergrundes können diese Schwingungen jedoch soweit im Spektrum reduziert werden, dass die Intensitäten der Banden des Komplexes überwiegen.

Obwohl im Falle des Spektrums B in Abb. 4.3.1 ein Substitutionsspektrum vorliegt, ist die starke und breite Si-O-Si Schwingung um 1116 cm⁻¹ deutlich zu sehen. Dies wird dadurch erklärt, dass bei der Hintergrundmessung weniger Kieselgel eingesetzt wurde als bei der Aufnahme des Spektrums der immobilisierten Partikel.

Die breite Bande der OH-Schwingung der Silanolgruppen (2800 – 3700 cm⁻¹) auf der Oberfläche, lässt auf eine unvollständige Umsetzung schließen. Da nicht alle Silanolgruppen zur Ausbildung einer Bindung zum Komplex befähigt sind, ist dies allerdings zu erwarten.

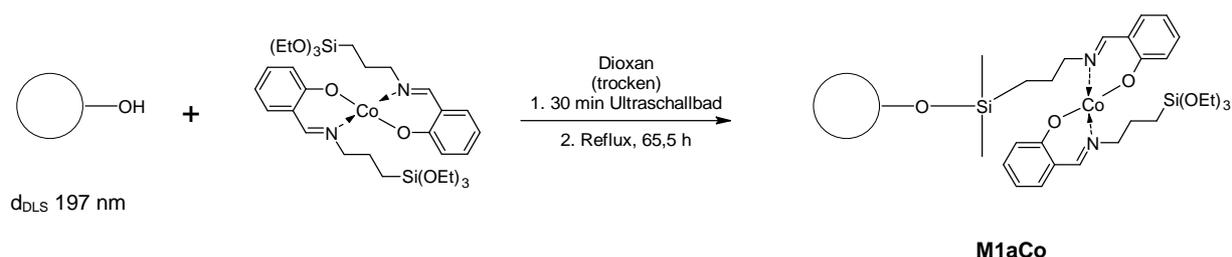
Die Elementaranalyse liefert einen Stickstoffanteil von 0,31 %. Es sind also 3,1 mg Stickstoff oder, da der Komplex zwei Stickstoffatome enthält, 111 µmol Komplex pro Gramm Material vorhanden. Für **M1cOH** liegt der theoretische Wert der spezifischen Konzentration an Silanolgruppen auf der Oberfläche $\Gamma_{\max}^{2,0}$ bei 153,58 µmol/g. Vergleicht man diesen Wert mit der Beladung des modifizierten Materials **M1cCo** ergibt sich daraus eine 72 %ige Umsetzung der Silanolgruppen. Zieht man für den

Vergleichen den Wert für Γ_{\max} aus den BET-Daten her ($\Gamma_{\max}^{A_{\text{ex}}} = 196,2 \mu\text{mol/g}$), so ergibt sich nur eine 57 %ige Umsetzung der Silanolgruppen.

Allerdings liegt die Nachweisgrenze des Gerätes bei 0,3 % und auch ein Eindiffundieren von Stickstoff aus der Umgebungsluft in die Probe kann nicht ausgeschlossen werden. Außerdem wurde bei den Messungen eine Verschiebung der Retentionszeiten der Elemente beobachtet, was die Genauigkeit der Messungen ebenfalls beeinträchtigen kann.

4.4.2 Anbindung von **4** an M1aOH in Dioxan: M1aCo

Da sich $\text{Co}(\text{SalSi})_2$ **4** in Toluol nur mäßig löst, wurde ein weiteres Anbindungsexperiment in Dioxan durchgeführt (Schema 4.4.3). In Dioxan löst sich **4** wesentlich besser und es können fast identische Temperaturen wie in Toluol erreicht werden. Außerdem wurde die Reaktionszeit auf 65,5 h erhöht, um eine vollständigere Umsetzung zu erreichen.



Schema 4.4.2: Immobilisierung von **4** auf **M1aOH**.

Das IR-DRIFT-Substitutionsspektrum Abb. 4.3.3 zeigt auch hier eine erfolgreiche Immobilisierung von **4** auf den Partikeln. Die Iminschwingung um 1600 cm^{-1} sowie die CH_2 -Schwingungen bei 2932 und 1440 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen. Sogar die Bande, die auf Grund des *ortho*-Substitutionsmusters des Aromaten entsteht, ist bei 757 cm^{-1} zu sehen. Die breite Bande der Si-O-Si Schwingung um 1116 cm^{-1} ist durch die KBr/Kieselgel-Hintergrundmessung völlig eliminiert.

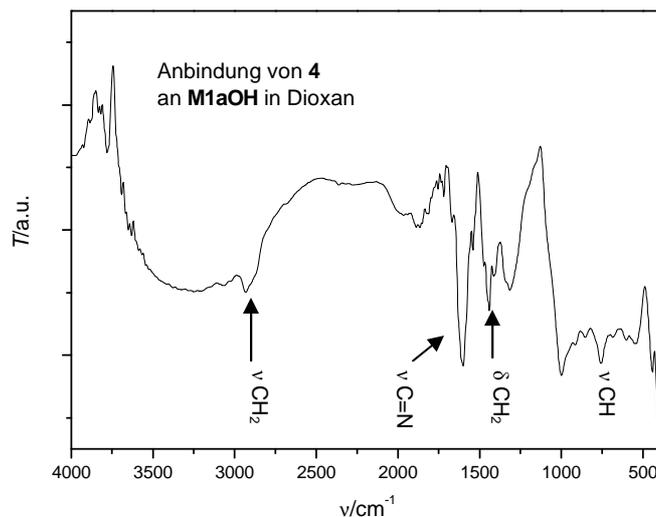


Abb. 4.4.3: IR-DRIFT-Spektrum der Anbindung von **4** an **M1aOH**.

Die Elementaranalyse zeigt erstaunlicherweise, trotz besserer Löslichkeit und längerer Reaktionszeit, den gleichen Wert für den Stickstoffanteil wie bei **M1cCo**. Auch hier wurde ein Gewichtsprozentanteil von 0,31 % gemessen. Die Beladung beträgt demnach ebenfalls 111 μmol pro Gramm an Material. Für die Umsetzung der Silanolgruppen auf der Oberfläche gelten die analogen Ergebnisse wie für das Material **M1cOH**.

Der Wert für die Beladung erscheint verglichen mit ähnlichen Systemen relativ groß ^{[5], [13]}. Da beim Stöber-Prozess eine Ammoniumhydroxidlösung als Katalysator verwendet wird, könnte eine mögliche Begründung für den hohen Stickstoffanteil in der Bildung von Siliziumnitriden direkt während der Synthese oder bei der nachfolgenden thermischen Behandlung der Partikel liegen. Vor allem die hohen Temperaturen beim Tempern könnten eine solche Reaktion vorantreiben ^[38]. Dies ist möglich, da die Partikel bei ihrer Entstehung Ammoniumionen einschließen können ^[32]. Natürlich gelten auch hier, die in 4.4.1 schon aufgeführten Überlegungen zur Genauigkeitsproblematik der Elementaranalyse.

Vergleicht man den Wert mit den Ergebnissen von Ray *et al.*, die den Komplex an Kieselgel des Typs MCM-41 und an amorphes Kieselgel angebunden haben ^[20], so liegt dieser zwischen diesen beiden Werten (Tab. 4.4.1).

Tab. 4.3.1: Vergleich der Beladungen der verschiedenen Silicatypen.

<i>Kieselgelyp</i>	<i>Beladung</i>
M1aCo und M1cCo	111 $\mu\text{mol/g}$
MCM-41	109 $\mu\text{mol/g}^*$
amorphes Silica	178 $\mu\text{mol/g}^*$

* berechnet über den mit AAS bestimmten Kobaltanteil aus der Originalangabe (Gew.-%)

Die spezifische Beladung der Oberfläche muss in zukünftigen Arbeiten sicher noch mit weiteren Methoden, wie beispielsweise der Atomabsorptionsspektroskopie, bestätigt werden. Der große Vorteil der AAS liegt darin, dass mit ihr die Beladung allein über den Anteil an Kobalt bestimmt werden kann. Dieses Element wird erst durch die Anbindung ins System eingeführt und es können Verunreinigungen aus dem Syntheseprozess der Partikel ausgeschlossen werden.

In zukünftigen Arbeiten sollte auch die Redoxaktivität der modifizierten Materialien **M1cCo** und **M1aCo** mit elektroanalytischen Methoden (Cyclovoltammetrie) untersucht werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Allein durch die Variation der Temperatur ist es gelungen Stöber-Partikel mit Durchmessern von 130 - 600 nm darzustellen (Serien **M1** - **M3**). Eine erfolgreiche Charakterisierung des Durchmessers und der Geometrie der Teilchen konnte mittels der Methoden der dynamischen Lichtstreuung und der Rasterelektronenmikroskopie erzielt werden. Dabei zeigte sich, dass die Durchmesser die mittels DLS in Wasser bestimmt wurden, sehr gut mit den ermittelten Werten aus den REM-Daten korrespondieren.

Die Materialien zeichnen sich alle durch eine geringe Standardabweichung des Durchmessers sowie durch eine sphärische Geometrie der Partikel aus. Dabei sollen vor allem die Stöber-Partikel mit durchschnittlichen Durchmessern von 158 ± 12 und 137 ± 10 nm erwähnt werden. Durch ihre geringen Durchmesser kann eine hohe spezifische Beladung erreicht werden. Die sphärische Geometrie stellt eine hochsymmetrische Grundlage für weitere Modifizierungen bereit.

Durch Messungen der spezifischen Oberfläche an ausgewählten Stichproben der Materialien, konnte gezeigt werden, dass im Falle der Kieselgel-Partikel der Serien **M1** und **M2** wie gewünscht nur wenig poröse Materialien vorliegen.

Um eine Anbindung von aktiven Molekülen auf der Oberfläche der Materialien zu ermöglichen, wurden die Partikel der Serie **M1** rehydroxyliert.

Die Immobilisierung von $\text{Co}(\text{SalSi})_2$ auf mit Hydroxygruppen modifizierten Stöber-Partikeln zeigt, dass das Konzept der Anbindung über Alkoxysilangruppen mit Kobaltkomplexen möglich ist. Die DRIFT-Spektroskopie erwies sich dabei als ein wichtiges und zuverlässiges Werkzeug zur Charakterisierung der modifizierten Partikel.

Die Synthese des Komplexes $\text{Co}(\text{SalDAPOMe})$ demonstriert schließlich die Modifizierung der C2-Brücke im Salen Liganden mit einer funktionellen Gruppe. Dabei wurde gleichzeitig durch Verwendung von D,L-2,3-Diaminopropionsäure als Edukt ein chirales Zentrum in den Komplex eingeführt, was im Hinblick auf enantioselektive Katalysen von großer Bedeutung sein könnte ^{[11], [12]}.

Das Vorliegen eines Co(II) -Zentralions konnte mittels der cyclischen Voltammetrie für die Komplexe $\text{Co}(\text{Salen})$, $\text{Co}(\text{SalDAP})$ und $\text{Co}(\text{SalDAPOMe})$ nachgewiesen werden.

Da es sich bei den Kobaltkomplexen um paramagnetische Verbindungen handelt, wurde bei der Charakterisierung der Komplexe verstärkt auf die Massenspektrometrie und die IR-Spektroskopie zurückgegriffen. In zukünftigen Arbeiten sollen analoge Nickel(II)-Komplexe dargestellt werden, die eine NMR-spektroskopische Untersuchung erlauben.

Um eine Anbindung des verbrückten Komplexes über eine Si-C-Bindung zu erreichen, soll in weiteren Arbeiten zudem ein Linker mit terminaler Doppelbindung an der C2-Brücke eingeführt werden. Die Knüpfung der Bindung könnte dann über eine photochemische Hydrosilylierung an hydridmodifiziertem Kieselgel versucht werden ^[4]. In Planung ist auch die Synthese und Anwendung eines zweizähligen Liganden analog SalSi, der statt des Alkoxysilylsubstituenten eine ω -ständige Doppelbindung beinhaltet.

6. Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Die Synthesen der organischen Liganden wurden an Luft durchgeführt. Die Kobaltkomplexe wurden unter Verwendung der Schlenktechnik unter Argonatmosphäre dargestellt. Dioxan und Toluol wurden über Natrium getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert und gelagert. Die deuterierten Lösemittel für die NMR-Spektroskopie wurden bei +4° C gelagert. D₂O wurde unter Argonatmosphäre und bei Raumtemperatur gelagert.

Die für die Photonenkorrelationsmessungen verwendeten Lösungsmittel wurden mittels 100 nm Millipore Filtern (Macherey-Nagel) von eventuell vorhandenen Staubpartikeln befreit.

Das Kaliumbromid für die Aufnahmen der IR Spektren wurde bei Raumtemperatur gelagert und regelmäßig bei 80°C getrocknet.

Dimethylformamid und Dichlormethan (Fluka, HPLC) wurden für die Aufnahmen der Cyclovoltammogramme der Kobaltkomplexe nach Lit. [43] getrocknet und entgast.

Salicylaldehyd und die DL-2,3-Diaminopropionsäure wurden von Alfa Aesar, (3-Triethoxysilyl)propylamin und Tetramethoxysilan von Sigma Aldrich, Ethylendiamin, Tetraethoxysilan und Triethylamin von Fluka bezogen. Für die Kieselgelpartikel der Serie **M1** wurde eine Ammoniumhydroxidlösung (12,7 M) von Roth verwendet, für alle weiteren Serien wurde eine Lösung von Fluka (25 % p. a., 13,4 M.) benutzt. Sämtliche Lösemittel, soweit nicht anders angegeben, wurden aus dem Lager der Chemikalienversorgung der Universität Tübingen entnommen.

6.2 Analytik

Alle NMR Experimente wurden mit einem Bruker Ultra Shield 400 (^1H : 400,16 MHz; ^{13}C : 100,62 MHz) Spektrometer durchgeführt. Der externe Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimente war TMS. Als interner Standard wurde das jeweilige Lösemittel verwendet. ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DSX200 (^{13}C : 50,32 MHz) Spektrometer aufgenommen.

Die IR- und DRIFT-Spektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer gemessen. Für die Spektren der modifizierten Kieselgelpartikel wurden Substitutionsspektren aufgenommen. Der Hintergrund besteht hier aus der KBr-Matrix und dem entsprechenden nicht modifizierten Kieselgel.

Die Photonenkorrelationsmessungen wurden bei 20° C mit einem Coulter n4plus Submicron Partikelanalysator mit HeNe-Laser (632,8 nm) durchgeführt. Für jede Probe wurden je fünf Messungen bei einem Detektionswinkel von 90° aufgenommen und mittels SDP Analyse (*size distribution processor analysis*) ausgewertet. Die Konzentration der Proben wurde so eingestellt, dass bei den Messungen eine Intensität zwischen $5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht wurde. Um Agglomerationseffekte zu vermeiden, wurden alle Proben vor der Messung 60 min lang im Ultraschallbad behandelt.

Die Sekundärelektronenbilder der Kieselgelpartikel wurden mit einem Zeiss XL30 mit Feldemissions-Elektronenemitter am Institut für Angewandte Physik aufgenommen. Die SE-Bilder der Partikel der Serie **M1** wurden ohne Goldfilm aufgenommen. Alle weiteren Proben wurden mit einem ~ 10 nm dicken Goldfilm bedampft, um eventuelle Aufladungseffekte zu vermeiden. Zur Bestimmung der Durchmesser der Partikel wurde Photoshop 6.0 verwendet.

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem esquire3000plus-Spektrometer, die EI- und FAB-Massenspektren mit einem TSQ 70-Spektrometer (Finnigan MAT) aufgenommen. Die Messungen wurden vom Fachpersonal des Instituts für organische Chemie durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden mit einem EuroEA von HEKAtech durch Fachpersonal der Universität Tübingen ermittelt.

Zur Abtrennung der Stöber-Partikel wurde eine Beckman L80 Ultrazentrifuge mit 70 Ti Rotor und Polycarbonatröhrchen verwendet.

Die BET-Messungen wurden mit einem ASAP2000 von Micromeritics durchgeführt. Die Proben wurden für die Messungen mindestens 24 h lang bei 80°C vorgetrocknet.

Die Cyclovoltammogramme wurden bei RT mit einem BAS CV-50W (Bioanalytical Systems Inc.) mit einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung gemessen. Als Leitsalz wurde Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat (0,1 M; NBu_4PF_6) verwendet. Die Arbeitselektrode bestand aus

einer in Teflon eingefassten Platinscheibe, die Gegenelektrode aus einer Platinwendel. Als Potentialstandard wurde eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode mit einem Ag/AgClO_4 (0,01 M in 0,1 M NBu_4PF_6 / Acetonitril) -System verwendet^[43]. Alle Potentiale wurden gegen das Formalpotential des Fc/Fc^+ -Standardredoxpaars (Fc = Ferrocen) korrigiert. Alle Cyclovoltammogramme wurden grundstromkorrigiert^{[54], [57]}.

6.3 Synthesen

6.3.1 Präparation der Stöberpartikel der Serie M1 ^{[4], [58]}

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler werden Ethanol und H₂O vorgelegt und auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Nach thermischer Equilibrierung des Systems (min. 15 min) wird zuerst, in jeweils einer Portion und unter heftigem Rühren (~850 rpm), Ammoniumhydroxidlösung (12,7 M), dann TEOS zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung für 2 h bei entsprechender Temperatur gerührt. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag und man erhält eine weiße Suspension (Sol). Man zentrifugiert ab, nimmt die Partikel in dest. H₂O auf und dispergiert sie wieder mittels Ultraschallbad. Anschließend wird wieder abzentrifugiert und der Reinigungsschritt mit H₂O und dann mit EtOH wiederholt. Das Volumen an H₂O und EtOH sollte mindestens dem Volumen des zu Anfang eingesetzten Ethanols betragen.

Die Partikel werden über Nacht bei 100° C an Luft getrocknet und anschließend bei 600 °C mindestens 8 h lang unter reduziertem Druck (~ 1·10⁻¹ mbar) in einem Röhrenofen getempert. Man erhält ein grau-weißes Pulver.

Die jeweils eingesetzten Mengen an Edukten, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten wurden in Tab. 6.1 zusammengefasst. Beim Abzentrifugieren trat bisweilen das Problem auf, dass insbesondere bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten (ω) das gefüllte Röhrchen brach. Dadurch ging der Inhalt verloren und die Ausbeute wurde verringert.

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1000-1250 (br, s, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$)

Tab. 6.1: Reaktionsbedingungen und Resultate bei der Herstellung sowie physikalische Eigenschaften der Materialien **M1**.

	M1a	M1b	M1c	M1d
<i>T</i> /°C	45	55	65	75
<i>V</i> (EtOH)/ml	200	100	100	50
<i>V</i> (H ₂ O)/ml	36	18	18	9
<i>V</i> (NH ₄ OH)/ml	10	5	5	2,5
<i>V</i> (TEOS)/ml	15	7,5	7,5	3,75
<i>n</i> (TEOS)/mmol	67,18	33,59	33,59	16,79
<i>Ausbeute</i> /g	1,66	1,03	1,23	0,16*
<i>f</i> % d. Th.	41,1	51,0	61,0	15,9
<i>ω</i> /rpm	10.000	15.000	15.000	15.000
<i>d</i> _{DLS} in H ₂ O/nm	198	222	145	134
<i>d</i> _{DLS} in EtOH/nm	231	249	188	182
<i>d</i> _{REM} /nm	-	-	158	137
<i>σ</i> _{REM} /nm	-	-	± 12	± 10
<i>CV</i> _{REM}	-	-	0,076	0,073
<i>PDI</i> _{REM}	-	-	1,0058	1,0053

* Verlust durch gebrochene Zentrifugenröhrchen.

6.3.2 Rehydroxylierung der Stöberpartikel der Serie M1 ^[4]

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Partikel werden in 3 %iger wässriger HCl-Lösung suspendiert und 1-3 h lang unter Rückfluss gekocht. Man zentrifugiert ab, nimmt die Partikel in H₂O auf und dispergiert wieder mittels Ultraschallbad. Nach erneutem Abzentrifugieren wird der Reinigungsschritt nochmals mit H₂O und anschließend mit EtOH wiederholt. Das Volumen an H₂O entspricht ca. dem doppelten, die Menge an EtOH ungefähr dem gleichen Volumen der zu Anfang eingesetzten HCl-Lösung (siehe Tab. 6.2). Anschließend werden die Partikel mindestens 6 h lang unter Vakuum bei 100° C getrocknet. Das Material liegt als graues Pulver vor.

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2600-3800 (br, m, ν_{SiOH}); 1630 (w, $\nu_{\text{H}_2\text{O}-\text{HOSi}}$); 1000-1200 (br, s, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$)

Tab. 6.2: Reaktionsbedingungen und Resultate bei der Herstellung sowie physikalische Eigenschaften der Materialien **M1** nach Rehydroxylierung.

	M1aOH	M1bOH	M1cOH	M1dOH
<i>m/g</i>	1,66	1,03	1,23	0,16
<i>V(HCl_(aq))/ml</i>	150	100	130	40
<i>ω/rpm</i>	10.000	10.000	20.000	30.000
<i>Ausbeute/g</i>	0,96	0,51	0,61	0,04*
<i>/% d. Th.</i>	57,8	49,5	49,6	25
<i>d_{DLS} in H₂O/nm</i>	197	231	159	137
<i>d_{DLS} in EtOH/nm</i>	204	288	218	178

* Verlust durch gebrochene Zentrifugenröhrchen.

6.3.3 Präparation der Stöberpartikel der Serie M2 ^{[4], [58]}

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Wasser und Ethanol werden in einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes des Systems wird zuerst NH₄OH (25 % p. a., 13,4 M), dann TEOS unter heftigem Rühren (~1000 rpm) jeweils in einer Portion zugegeben (siehe Tab. 6.3). Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h lang gerührt (bei RT 4 h). Schon nach kurzer Zeit bildet sich das Sol. Man trennt die entstandenen Kieselgelpartikel mittels Zentrifuge ab und wäscht sie zweimal mit H₂O und einmal mit EtOH. Nach jedem Reinigungsschritt werden die Partikel wieder dispergiert (Ultraschallbad, 30 min) und abzentrifugiert. Die Menge des verwendeten Wassers und des Ethanols entspricht in jedem Schritt dem Volumen des zu Anfang eingesetzten Alkohols. Anschließend wird der farblose Feststoff 14-17 h lang bei 100° C unter Vakuum getrocknet. Das feine, farblose Pulver wird dann in einem Röhrenofen 14-17 h lang bei ca. 4-6·10⁻² mbar und 600° C getempert. Das Material liegt als feines, opakes Pulver vor.

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1000-1250 (br, s, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$)

Tab. 6.3: Reaktionsbedingungen und Resultate bei der Herstellung sowie physikalische Eigenschaften der Materialien **M2**.

	M2a	M2b	M2c	M2d	M2e	M2f
<i>T</i> /°C	RT	35	45	55	65	75
V(EtOH)/ml	100	100	100	100	25	25
V(H ₂ O)/ml	18	18	18	18	4,5	4,5
V(NH ₄ OH)/ml	5	5	5	5	1,25	1,25
V(TEOS)/ml	7,5	7,5	7,5	7,5	1,875	1,875
<i>n</i> (TEOS)/mmol	33,59	33,59	33,59	33,59	8,40	8,40
<i>Ausbeute</i> /g	1,51	1,55	1,57	1,46	0,37	0,32
<i>% d. Th.</i>	74,8	76,8	77,8	72,4	73,4	63,5
<i>ω</i> /rpm	10.000	15.000	17.000	17.000	17.000	18.000
<i>d</i> _{DLS} in H ₂ O/nm	566	573	428	242	172	183
<i>d</i> _{DLS} in EtOH/nm	616	583	442	287	228	215
<i>d</i> _{REM} /nm	566	550	492	266	-	-
<i>σ</i> _{REM} /nm	± 21	± 22	± 32	± 23	-	-
<i>CV</i> _{REM}	0,037	0,040	0,065	0,086	-	-
<i>PD</i> _{REM}	1,0014	1,0016	1,0042	1,0075	-	-

6.3.4 Präparation der Materialien der Serie M3 ^[14]

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückfluss werden 50 ml Ethanol vorgelegt und auf die entsprechende Temperatur erwärmt (siehe Tab. 6.4). Nach Einstellen des thermischen Gleichgewichtes gibt man unter Rühren (~600 rpm) sukzessive und jeweils in einer Portion zuerst 1,262 ml (25 % p. a., 13,4 M) Ammoniumhydroxidlösung, dann 1,834 ml (8,21 mmol) TEOS hinzu. Schon nach wenigen Minuten bildet sich eine opake (RT) bzw. blaue (45° C) Lösung. Man rührt über Nacht, verdünnt mit 50 ml dest. H₂O und trennt die Partikel mittels Zentrifuge ab. Der opake (RT) bzw. transparente (45° C) Feststoff wird zweimal mit ~50 ml dest. H₂O und einmal mit ~50 ml EtOH gewaschen. Zwischen jedem Schritt wird dispergiert (Ultraschallbad, 30 min) und abzentrifugiert. Das Kieselgel wird bei 100° C unter Vakuum getrocknet und anschließend bei 600° C über Nacht bei reduziertem Druck (4-6·10⁻² mbar) getempert. Während des Trocknens bei 100° C wird aus dem transparenten Feststoff ein opakes Pulver. Nach dem Tempern erhält man im Falle der Partikel, die bei RT synthetisiert wurden ein feines, graues Pulver. Die Partikel, die bei 45° C dargestellt wurden, liegen als grobes, graues Pulver vor.

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1000-1250 (br, s, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$)

Tab. 6.4: Reaktionsbedingungen und Resultate bei der Herstellung sowie physikalische Eigenschaften der Materialien **M3**.

	M3a	M3b
<i>T</i> /°C	RT	45
<i>V</i> (EtOH)/ml	50	50
<i>V</i> (NH ₄ OH)/ml	1,262	1,262
<i>V</i> (TEOS)/ml	1,834	1,834
<i>n</i> (TEOS)/mmol	8,21	8,21
<i>Ausbeute</i> /g	0,30	0,26
/% d. Th.	60,8	52,7
<i>ω</i> /rpm	20.000-25.000	30.000
<i>d</i> _{DLS} in H ₂ O/nm	149	-*
<i>d</i> _{DLS} in EtOH/nm	188	-*

* Agglomerationseffekte, keine SDP Analyse möglich.

6.3.5 Präparation der Materialien der Serie M4

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückfluss werden 69,6 ml MeOH und 18,0 ml H₂O vorgelegt und auf die entsprechende Temperatur erwärmt (Tab. 6.5). Nach 30 min gibt man zuerst 5 ml (25 % p. a.) NH₄OH-Lösung, dann 4,94 ml (33,49 mmol) TMOS hinzu. Das Reaktionsgemisch bildet sofort eine opake (RT) bzw. blaue (45° C) Suspension. Man rührt zwei Stunden und zentrifugiert ab. Der opake (RT) bzw. transparente Feststoff wird in H₂O aufgenommen und mittels Ultraschallbad (30 min) wieder dispergiert. Die Partikel werden wieder abzentrifugiert und nach dem gleichen Verfahren nochmals mit H₂O und dann mit Ethanol gewaschen. Man trocknet das Kieselgel unter Vakuum bei 100° C und tempert dann die Partikel in einem Röhrenofen bei ~ 4-6·10⁻² mbar und 600° C. Das Material liegt als bläulicher (RT) bzw. grauer (45° C) Feststoff vor.

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1000-1250 (br, s, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$)

Tab. 6.5: Reaktionsbedingungen und Resultate bei der Herstellung sowie physikalische Eigenschaften der Materialien **M4**.

	M4a	M4b
<i>T</i> /°C	RT	45
V(EtOH)/ml	69,6	69,6
V(H ₂ O)/ml	18	18
V(NH ₄ OH)/ml	5	5
V(TEOS)/ml	4,94	4,94
<i>n</i> (TEOS)/mmol	33,49	33,49
<i>Ausbeute</i> /g	1,35	0,68 ^a
<i>% d. Th.</i>	67,1	33,8
<i>ω</i> /rpm	20.000	42.000
<i>d</i> _{DLS} in H ₂ O/nm	233	- ^b
<i>d</i> _{DLS} in EtOH/nm	- ^b	- ^b

^a Verlust durch gebrochene Zentrifugenröhrchen.

^b Agglomerationseffekte, keine SDP Analyse möglich.

6.3.6 Darstellung von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin (*Salen*) **9** ^[43]

Ethanol (20 ml) wird in einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und nacheinander zuerst mit 2,13 ml (20 mmol) Salicylaldehyd und anschließend mit 0,67 ml (10 mmol) Ethylendiamin versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und ein gelber Feststoff fällt aus. Man erhitzt auf 80°C und rührt das Reaktionsgemisch eine Stunde lang. Man lässt abkühlen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit ca. 10 ml EtOH nach und trocknet die gelben Kristalle über Nacht bei 50° C unter Vakuum.

Ausbeute: 2,65 g (9,88 mmol), 98,7 % d. Th.

Smp.: 124-125°C, (125-126°C ^[43]).

¹H-NMR (CDCl₃, 400,16 MHz): δ (ppm) 3,94 (4H, s, CH₂); 6,85 und 6,95 (4H, d, ArH); 7,21 und 7,29 (4H, d, ArH); 8,35 (2H, s, HCN-); 13,20 (2H, br s; -OH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ (ppm) 59,7 (-CH₂-); 116,9 (CH Ar); 118,6 (CH Ar); 131,4 (CH Ar); 132,3 (CH Ar); 160,9 (Ar-OH); 166,4 (-C=N-).

EI-MS: 70 eV (m/z) 268 [M]⁺; 147; 132; 122; 107 (100 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2554 (w, $\nu_{\text{OH-N=C}}$); 1634 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1576 (m, $\nu_{\text{C=C}}$); 1371 (m, $\nu_{\text{C-N}}$); 1283 (m, $\nu_{\text{C-O}}$); 749 (s, $\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar)

EA: Ber.: C 71,62 %; H 6,01 %; N 10,44 %
 Exp.: C 71,43 %; H 6,10 %; N 9,93 %.

6.3.7 Synthese von *[N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin]kobalt(II) (Co(Salen)) 1* ^[43]

In einem Schlenkkolben mit Rückfluss und Argonatmosphäre werden 0,165 g (0,6 mmol) Salen und 0,144 g (0,57 mmol) Co(ac)₂·4H₂O vorgelegt und in 50 ml EtOH suspendiert. Die rote Suspension wird 30 min lang bei 80° C gerührt. Man lässt abkühlen und trennt den ausgefallenen roten Niederschlag mit einer Fritte (Porosität 3) unter Schutzgas ab und wäscht mit ca. 15 ml EtOH nach. Nach dem Trocknen über Nacht unter Vakuum erhält man ein feines, luftstabiles, rotes Pulver.

Ausbeute: 0,1 g, 54,0 % d. Th.

Smp.: 330-333° C

FAB-MS: pos. Ionen (m/z) 326 [M+H]⁺ (100 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1626 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1544 (m, $\nu_{\text{C=C}}$); 1395 (m, $\nu_{\text{C-N}}$); 1290 (m, $\nu_{\text{C-O}}$); 732 (s, $\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar)

EA: Ber.: C 59,09 %; H 4,34 %; N 8,61 %
 Exp.: C 59,23 %; H 4,37 %; N 8,50 %

6.3.8 Synthese von *N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin (SalDAP) 11* ^[49]

Es werden 0,7 g (5 mmol) DL-2,3-Diaminopropionsäure in 25 ml MeOH suspendiert und zuerst mit 1,39 ml (10 mmol) Triethylamin, dann mit 1,07 ml (10 mmol) Salicylaldehyd versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird bei 65° C am Rückfluss 90 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das erhaltene orange-farbene Öl mit Petrolether 40/60 digeriert. Das ausgefallene HNEt₃Cl wird abgetrennt und der Ether am Vakuum abgezogen. Es verbleibt ein gelber Feststoff der aus ~ 30 ml Chloroform umkristallisiert wird. Nach Trocknen über Nacht unter Vakuum erhält man ein gelbes Pulver.

Ausbeute: 0,15 g (0,48 mmol), 9,6 % d. Th. (bezogen auf die freie Säure)

Smp.: > 190° C Zersetzung

^{13}C -CP/MAS-NMR (50,32 MHz, Rf 10.000 Hz): δ (ppm) 11,9 (-CH₃ NEt₃); 49,8 (-CH₂- NEt₃); 58,7 (br, -CH₂-, -CH-); 119,0 und 121,0 (CH Ar); 133,0 (CH Ar); 162,5 (C-C=N Ar); 167,3 (-C=N-); 178,3 (-COOH)

FAB-MS: neg. Ionen (m/z) 311 [M-H]⁻

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1631 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1354 (m, $\nu_{\text{C-N}}$); 1281 (m, $\nu_{\text{C-O}}$); 753 (s, $\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar)

6.3.9 Darstellung von *[N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin]kobalt(II) (Co(SalDAP)) 2*

In einem Schlenkrohr werden unter Schutzgas 0,7 g (5 mmol) 2,3-Diaminopropionsäure vorgelegt und in 25 ml MeOH suspendiert. Anschließend gibt man zur Reaktionslösung unter Rühren zuerst 1,39 ml (10 mmol) Triethylamin und dann 1,07 ml (10 mmol) Salicylaldehyd hinzu. Die gelbe, klare Lösung wird weitere 22 h gerührt und schließlich mit 1,245 g (5 mmol) Co(ac)₂·4H₂O versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich rot und es bildet sich sofort ein rot-brauner Niederschlag. Nach dreißigminütigem Rühren wird der Feststoff mittels Fritte (Porosität 3) unter Argonatmosphäre abgetrennt und über Nacht bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,36 g (0,98 mmol), 19,5 % d. Th.

Smp. > 240°C Zersetzung

FAB-MS: neg. Ionen (m/z) 368 [M-H]⁻; 324 [M-CO₂]⁻ (100 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1635 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1601 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1540 (m, $\nu_{\text{C=C}}$); 1386 (w, $\nu_{\text{C-N}}$); 1281 (w, $\nu_{\text{C-O}}$); 759 (m $\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar)

6.3.10 Darstellung von *DL-2,3-Diaminopropionsäuremethylester Dihydrochlorid (DAPOMe·2HCl) 15* ^[50]

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und CaCl₂-Trockenrohr werden 1,6 g (11,4 mmol) DAP·HCl bei RT in 18 ml SOCl₂ suspendiert und 30 min lang gerührt, wobei eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 17 h lang bei 85° C gerührt. Zur erhaltenen orange-farbenen Suspension werden innerhalb von 20 min bei -10° C (NaCl/Eis) 60 ml MeOH zugetropft (stark exotherme Reaktion). Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Kühlung wird entfernt und es wird bei 70° C 4 h lang gerührt. Die Suspension wird

auf -21°C abgekühlt, der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und mit ca. 5 ml MeOH gewaschen. Nach Trocknen unter Vakuum erhält man ein feines weißes Pulver. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedunstet und der erhaltene braune Feststoff in ~ 50 ml EtOH aufgenommen. Man kühlt auf 5°C über Nacht, filtriert ab und trocknet das farblose Pulver bei RT unter Vakuum.

Ausbeute: 1,52 g (7,73 mmol), 70,0 % d. Th.

Smp.: $155\text{-}157^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400,16 MHz): δ (ppm) 3,32 (2H, m, $-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{H,H}} = 3,56$, $^3J_{\text{H,H}} = 5,85$); 3,77 (3H, s, CH_3); 4,42 (1H, q, CH, $^3J_{\text{H,H}} = 5,85$); 8,82 (s, $-\text{NH}_3^+$)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400,16 MHz): δ (ppm) 3,55 (2H, m, $-\text{CH}_2-$); 3,85 (3H, s, $-\text{CH}_3$); 4,51 (1H, q, CH, $^3J_{\text{H,H}} = 5,34$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , 100,62 MHz): δ (ppm) 38,8 (CH_2); 50,5 (CH); 55,2 (CH_3); 168,2 ($\text{C}=\text{O}$)

FAB-MS: pos. Ionen (m/z) 119 $[\text{M}+\text{H}]^+$

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3400 (w $\nu_{-\text{NH}_3^+}$); ~ 3000 (br, m $\nu_{-\text{NH}_3^+}$); 2806 (s, $\nu_{\text{O-CH}_3}$); 1748 (s, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1329 (m, $\nu_{\text{C-N}}$); 1245 (w, $\nu_{\text{C-O}}$)

EA: Ber.: C 25,15%; H 6,33 %; N 14,66 %
Exp.: C 25,23 %; H 6,41 %; N 14,05 %

6.3.11 Synthese von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäuremethylester (SaIDAPOMe) 14

Es werden 0,47 g (2,46 mmol) DAPOMe-2HCl in 13 ml MeOH suspendiert und unter starkem Rühren zuerst mit 0,69 ml (4,92 mmol) NEt_3 , dann mit 0,52 ml Salicylaldehyd versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und schon nach ~ 2 min fällt ein gelber Feststoff aus. Die Suspension wird 2 h lang bei RT gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Der erhaltene gelbe Feststoff wird mit ca. 2 ml MeOH ausgewaschen, in 100 ml CHCl_3 aufgenommen und zweimal mit je 50 ml dest. H_2O gewaschen. Das Chloroform wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand unter Vakuum getrocknet. Man erhält gelbe dünne Plättchen.

Ausbeute: 0,51 g (1,56 mmol), 63,8 % d. Th.

Smp.: $109\text{-}110^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm) 3,72 (3H, s, $-\text{CH}_3$); 3,88-4,22 (2H, m, $-\text{CH}_2-$); 4,29 (1H, q, CH, ^3J 7,63); 6,76-6,89 (4H, m, ArH), 7,14-7,27 (4H, m, ArH); 8,28 (1H, s, $\text{HC}=\text{N}$); 8,31 (1H, s, $\text{HC}=\text{N}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm) 52,7 ($-\text{CH}_3$); 61,6 (CH_2); 71,3 (CH); 117,0-133,1 (CH Ar); 131,7 (C-CN- Ar); 160,9 und 160,8 (C-OH); 167,6 und 168,3 ($-\text{CN}-$); 170,0 (C=O)

EI-MS: 70 eV (m/z) 326 $[\text{M}]^+$; 267; 205 (100 %); 146; 132; 122; 107

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1732 (s, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1630 (s, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1575 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1391 (m, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$); 1277 (s, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 755 (s, $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 4H an Ar)

EA: Ber.: C 66,25 %; H 5,56 %; N 8,85 %
Exp.: C 66,33 %; H 5,58 %; N 8,32 %

6.3.12 Synthese von $[\text{N},\text{N}'\text{-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäuremethylester}]$ kobalt(II) (Co(SalDAPOMe)) 3

In einem Schlenkrohr mit Argonatmosphäre werden 0,5 g (1,53 mmol) SalDAPOMe und 0,374 g (1,50 mmol) $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und in 100 ml MeOH gelöst. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 2 h lang gerührt und der ausgefallene Feststoff mittels einer Fritte (Porosität 3) unter Schutzgas abgetrennt. Das Filtrat wird 16 h lang auf 5° C gekühlt und wieder wird der gebildete Niederschlag abfiltriert. Die so erhaltenen roten Kristalle werden bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,105 g (0,27 mmol), 18,3 % d. Th.

Smp.: 240-241°C

FAB-MS: pos. Ionen (m/z) 384 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100 %), 324 [M-Ester]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1732 (m, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1606 (s, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1526 (s $\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1383 oder 1347 (w, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$) 1304 (m, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 754 (s, $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 4H an Ar)

EA: Ber.: C 56,41 %; H 4,21 %; N 7,31 %
Exp.: C 55,61 %; H 4,14 %; N 7,13 %

6.3.13 Darstellung von *N*-[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin (*SalSi*) 6 ^[20]

Ein Gemisch aus 0,98 ml (9,20 mmol) Salicylaldehyd und 2,14 ml (9,20 mmol) 3-(Triethoxysilyl)propylamin in 25 ml Acetonitril wird bei RT 135 min lang gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer eingengt und das restliche Lösungsmittel unter Vakuum bei RT (~ 4 h) entfernt. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,84 g (8,73 mmol), 95 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃, 400,16 MHz): δ (ppm) 0,44 (2H, m, -CH₂-Si); 0,98 (9H, t, -CH₃, ³J_{H,H}= 6,99 Hz); 1,58 (2H, m, -CH₂CH₂CH₂-); 3,34 (2H, t, -CNCH₂, ³J_{H,H}= 6,74 Hz); 3,58 (6H, q, -OCH₂-, ³J_{H,H}= 6,95 Hz); 6,60-7,05 (4H, m, ArH); 8,06 (1H, s, -HCN-); 13,34 (1H, br s, -OH)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ (ppm) 7,7 (Si-CH₂-); 18,1 (-CH₃); 24,2 (-CH₂CH₂CH₂-); 58,2 (-O-CH₂-); 61,8 (-CN-CH₂-); 116,8 und 118,2 (CH Ar); 118,6 (C-OH); 130,9 und 131,8 (CH Ar); 161,2 (C-CN-Ar); 164,6 (-CN-)

EI-MS: 70 eV (m/z) 325 [M]⁺; 233 (100 %); 163; 148; 107

IR: (KBr, cm⁻¹) 1633 s (s, ν_{C=N}); 1583 (s ν_{C=C}); 1390 (w, ν_{C-N}); 1280 (s, ν_{C-O}); 1079 (s, ν_{Si-O}); 756 (s, δ_{C-H} 4H an Ar)

6.3.14 Darstellung von Bis[*N*-[(2-Hydroxybenzyliden)3-triethoxysilyl]propylimin]kobalt(II) (*Co(SalSi)*)₂ 4 ^[41]

In einem Schlenkrohr mit Argonatmosphäre werden 2,91 g (8,94 mmol) Ligand 6 in 20 ml Acetonitril vorgelegt und mit 1,11 g (4,46 mmol) Co(ac)₂·4H₂O versetzt. Das Gemisch färbt sich sofort braun. Man rührt 23 h lang und trennt den ausgefallenen Feststoff unter Schutzgas mittels einer Fritte (Porosität 3) von der grünen Lösung ab. Nach dem Trocknen über Nacht erhält man ein hellgrünes, feines Pulver. Das Filtrat wird 20 h lang bei 5° C gekühlt und der gebildete Niederschlag unter Argonatmosphäre abgetrennt. Nach dem Trocknen über Nacht erhält man ein feines, grünes Pulver.

Ausbeute: 1,24 g (1,75 mmol), 39,3 % d. Th.

ESI-MS: in DCM (m/z) 707,6 [M]⁺ (100 %); Isotopenpeaks 709,2 und 710,3 (Ber.: 707,3; 708,3; 709,3; 710,3)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1621 (br, s, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1076 (br, s, $\nu_{\text{Si-O}}$); 755 (m, $\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar)

6.3.15 Anbindung des Co-Komplex 4 an M1cOH in Toluol M1cCo ^[41]

Material **M1cOH** (0,20 g) wird in 5 ml trockenem Toluol in einem 50 ml Schlenkkolben mit Argonatmosphäre suspendiert und mit 20 mg ($2,85 \cdot 10^{-5}$ mol) Co-Komplex **4** versetzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird 30 min lang im Ultraschallbad behandelt und anschließend unter Luftausschluss 23 h lang auf 110° C am Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen, filtriert das abgesetzte Material ab und wäscht zuerst mit 30 ml Toluol, dann mit 20 ml DCM und schließlich mit 20 ml Acetonitril. Der grüne Feststoff wird in 20 ml DCM aufgenommen und 10 min lang heftig gerührt. Anschließend trennt man das Kieselgel von der grünen Lösung ab und spült solange mit DCM nach, bis man ein farbloses Filtrat erhält. Das graue Material wird über Nacht bei 70° C unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2600-3800 (br, m, ν_{SiOH}); 2932 (w, ν_{CH_2}); 1620 (m, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1446 (w, δ_{CH_2}); 1000-1250 (br, s, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$)

6.3.16 Anbindung des Co-Komplex 4 an M1aOH in Dioxan: M1aCo ^[41]

In einem Schlenkkolben mit Argonatmosphäre werden 0,20 g **M1aOH** und 20 mg ($2,85 \cdot 10^{-5}$ mol) $\text{Co}(\text{SalSi})_2$ **4** in 10 ml trockenem Dioxan suspendiert und 30 min lang im Ultraschallbad behandelt. Die dunkelgrüne Suspension wird 65 h und 30 min lang unter Argonatmosphäre am Rückfluss auf 105° C erhitzt. Man lässt das Material absetzen (6 h), trennt den dunklen Niederschlag von der gelben Lösung ab und wäscht 3mal mit jeweils 15 ml DCM. Das modifizierte Kieselgel liegt als graues Pulver vor.

Ausbeute: 0,16 g

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2600-3800 (br, m, ν_{SiOH}); 2932 (m, ν_{CH_2}); 1600 (s, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1440 (m, δ_{CH_2}); 757 (s, $\delta_{\text{C-H}}$ 4H an Ar)

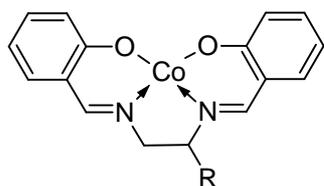
7. Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen und Akronyme

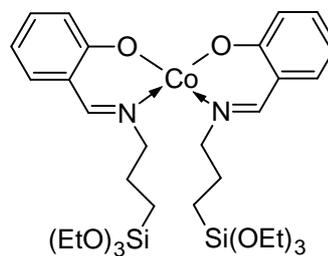
A	spezifische Oberfläche
ac	Acetat
AKF	Autokorrelationsfunktion
Ar	Aryl
a.u.	arbitrary units
Γ	spezifische Oberflächenkonzentration
Co(Salen)	[N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin]kobalt(II)
Co(SalDAP)	[N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin]kobalt(II)
Co(SalDAPOMe)	N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäuremethylester]kobalt(II)
COSY	correlated spectroscopy
cv	Variationskoeffizient
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
DAP	Diaminopropionsäure
DAPOMe	Diaminopropionsäuremethylester
dept	distortionless enhancement by polarization transfer
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
EtO	Ethoxy
eV	Elektronenvolt
FAB	fast atom bombardment
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Lit	Literatur
M1 - M4	Kieselgel-Materialien
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

OF	Oberfläche
org.	organisch
PCS	Photonenkorrelationspektroskopie
<i>PDI</i>	Polydispersitätsindex
ppm	parts per million
ρ	Dichte
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	revolutions per minute
RT	Raumtemperatur
σ	Standardabweichung
SalDAP	N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)propionsäure-2,3-diimin
SalDAPOMe	N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäuremethylester
Salen	N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)ethylendiimin
Sat.	Satelliten
SDP	size distribution processor analysis
SE	Sekundärelektronen
Smp.	Schmelzpunkt
TEOS	Tetraethylorthosilicat
THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TMS	Tetramethylsilan
Vib.	Vibration/Schwingung
WW	Wechselwirkung

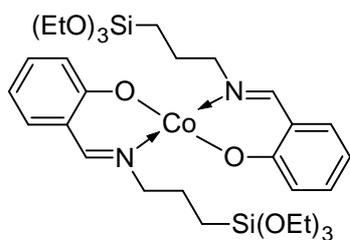
7.2 Nummerierung der Verbindungen



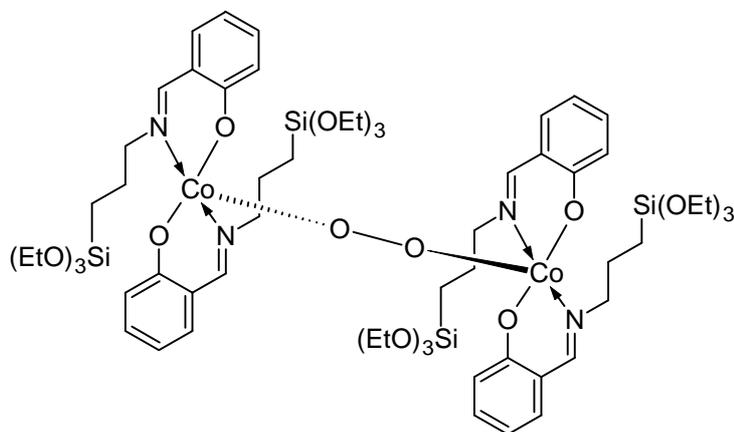
R = -H 1
= -COOH 2
= -COOMe 3



4



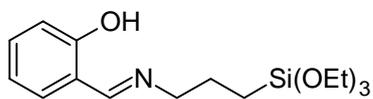
4b



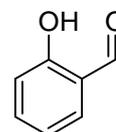
4c

$\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

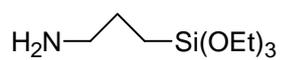
5



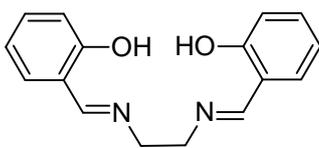
6



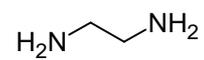
7



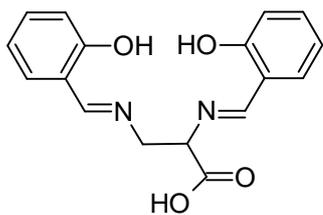
8



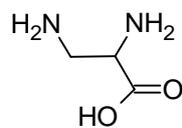
9



10



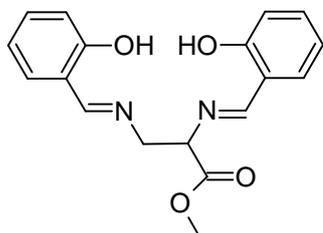
11



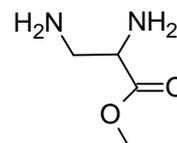
12



13



14



15

7.3 Ausgewählte NMR-Spektren

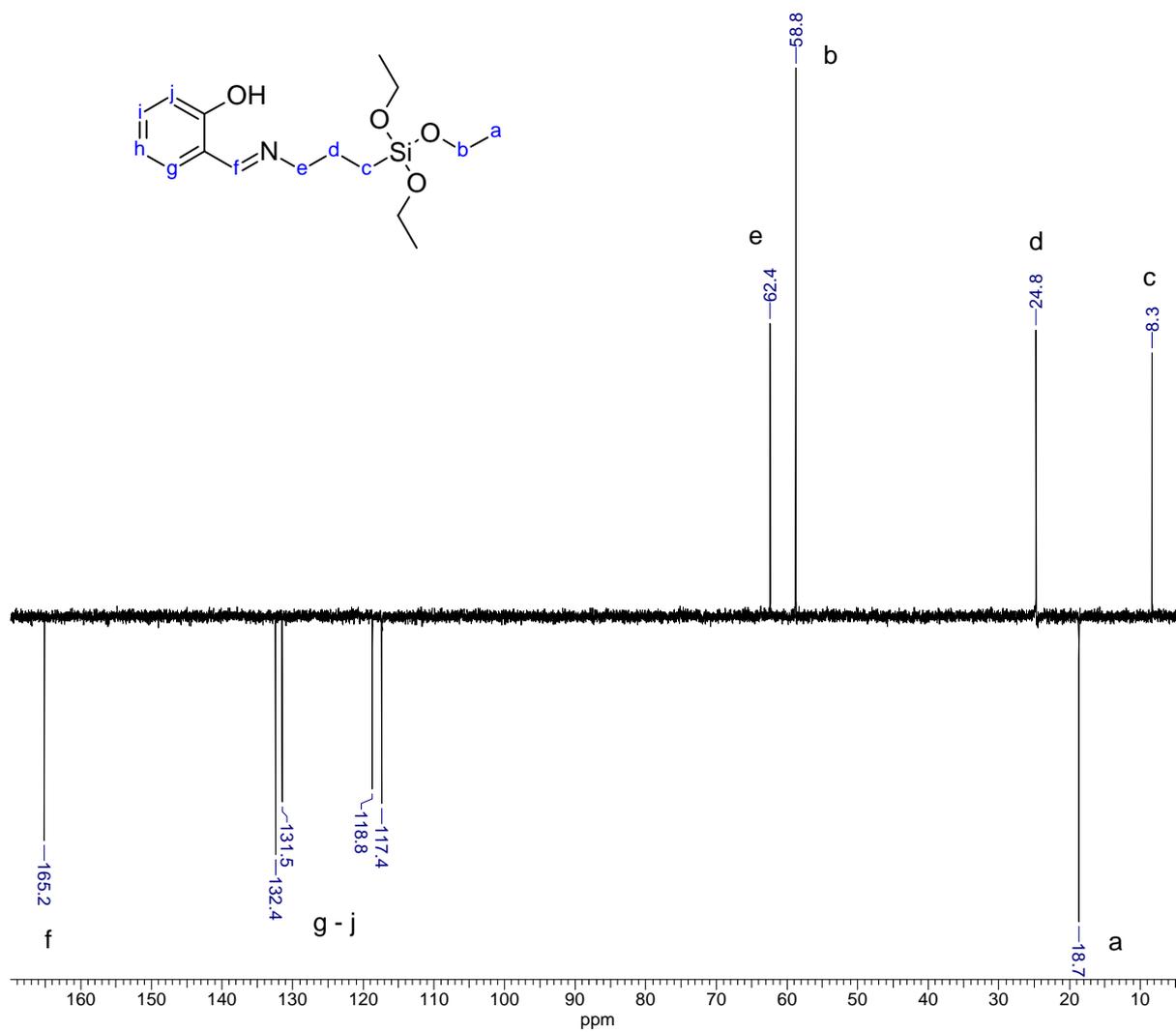


Abb. 7.3.1: ^{13}C -dept135-Spektrum der Umsetzung von Salicylaldehyd 7 mit 3-(Triethoxysilyl)propylamin 8 zu 6.

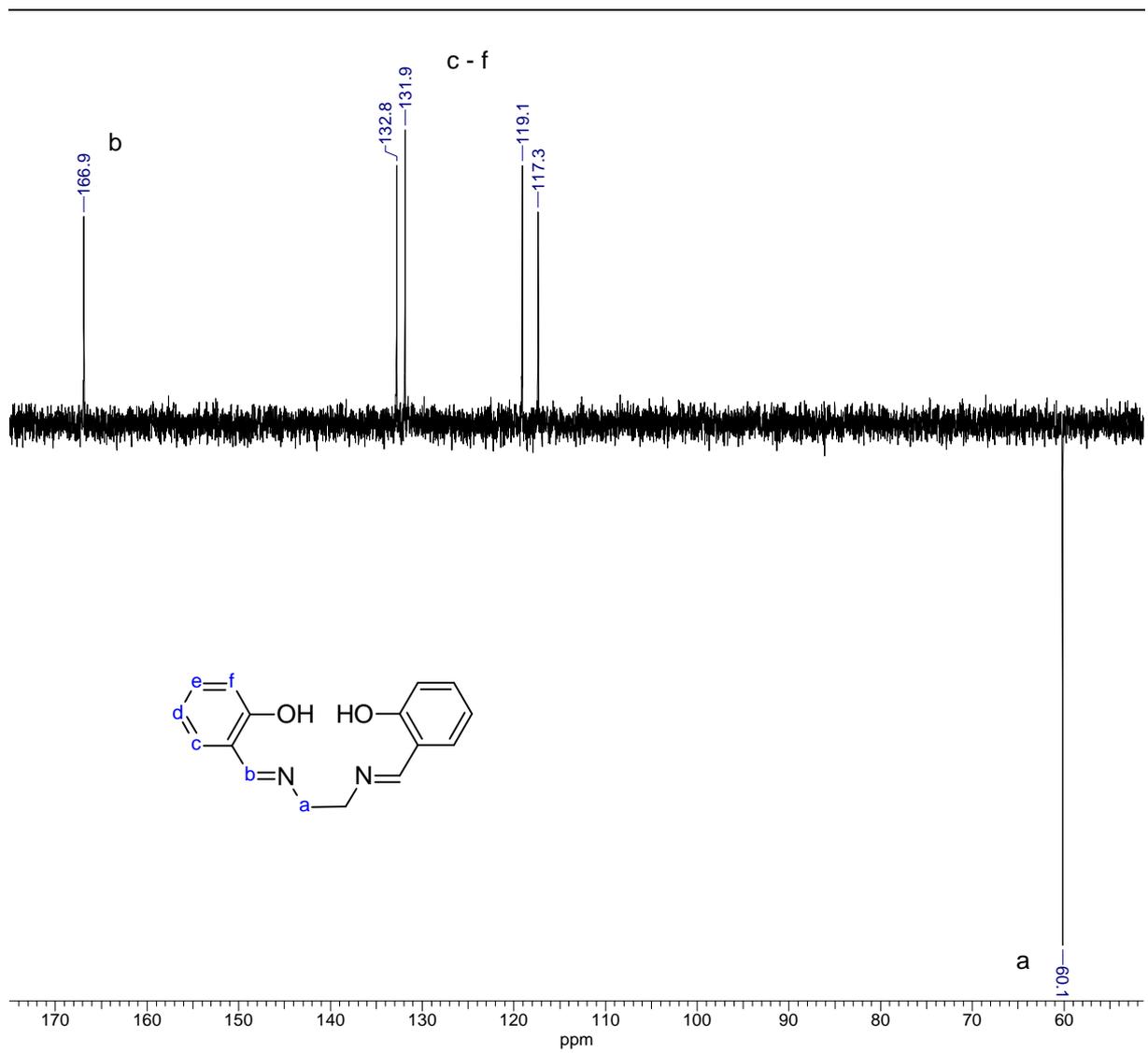


Abb. 7.3.2: ^{13}C -dept135°-Spektrum von Salen **6**.

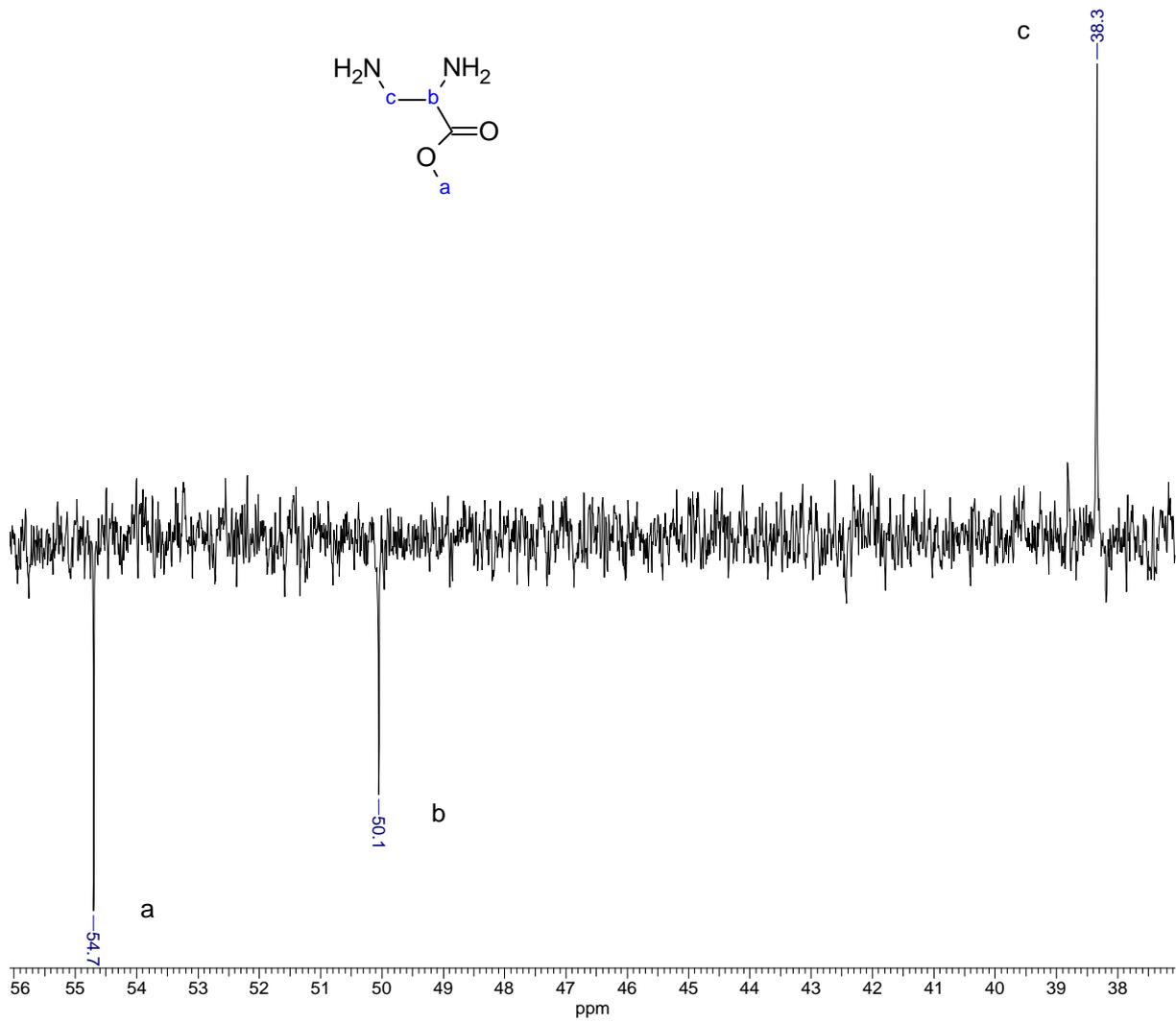


Abb. 7.3.3: ^{13}C -dept135°-Spektrum von DAPOMe 15.

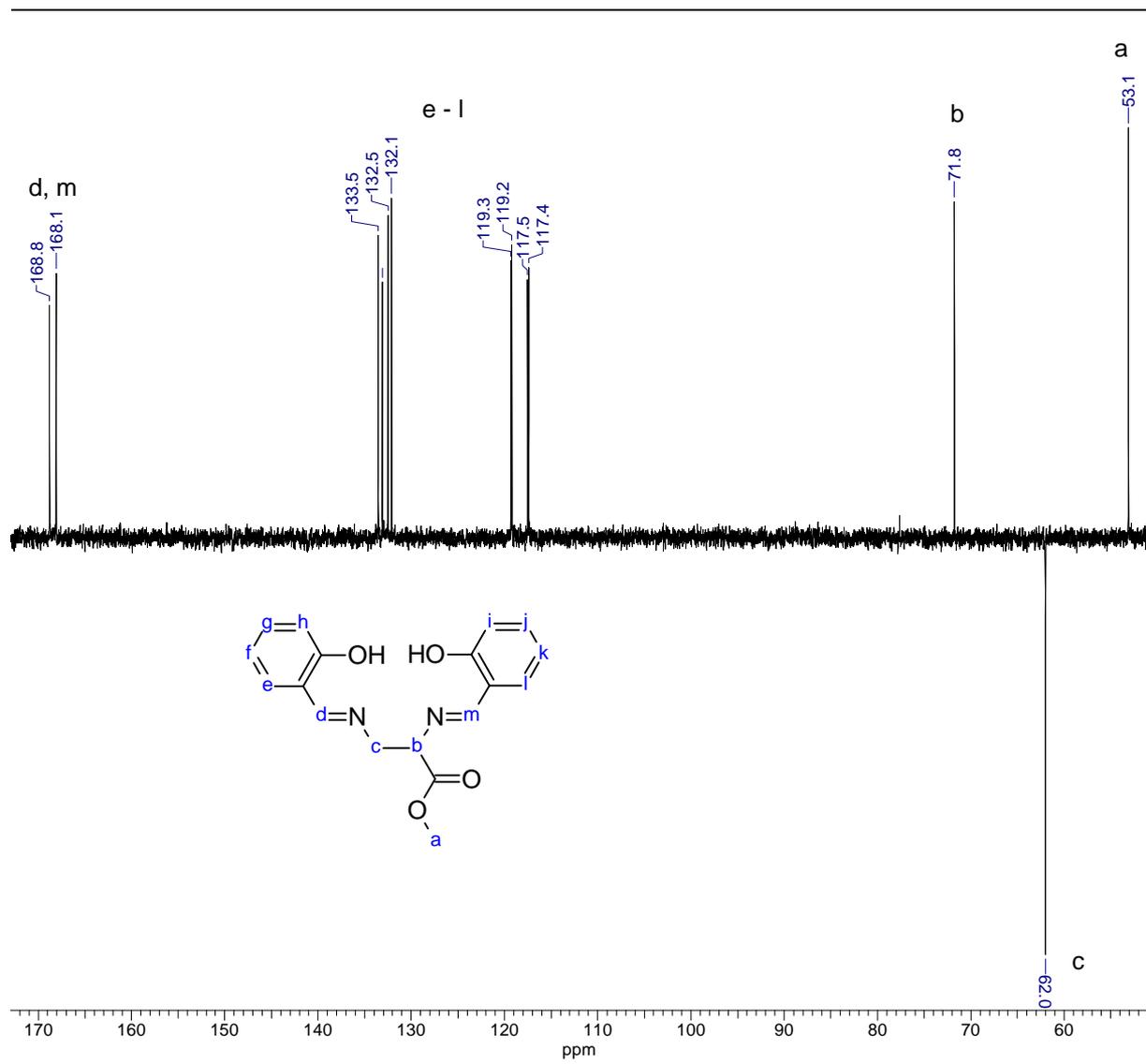


Abb. 7.3.4: ^{13}C -dept135°-Spektrum von SalDAPOMe 14.

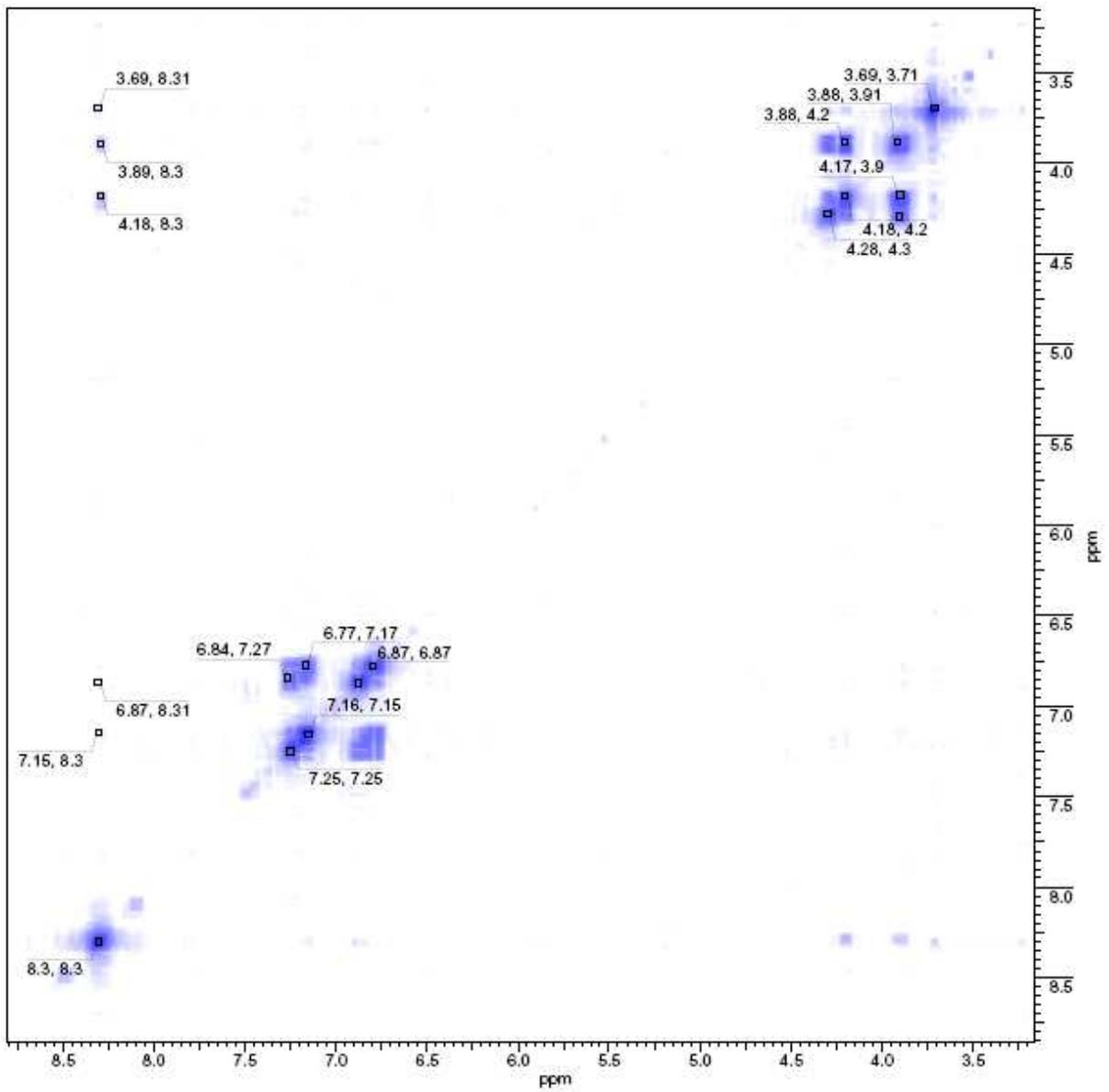


Abb. 7.3.5: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von SalDAPOMe 14.

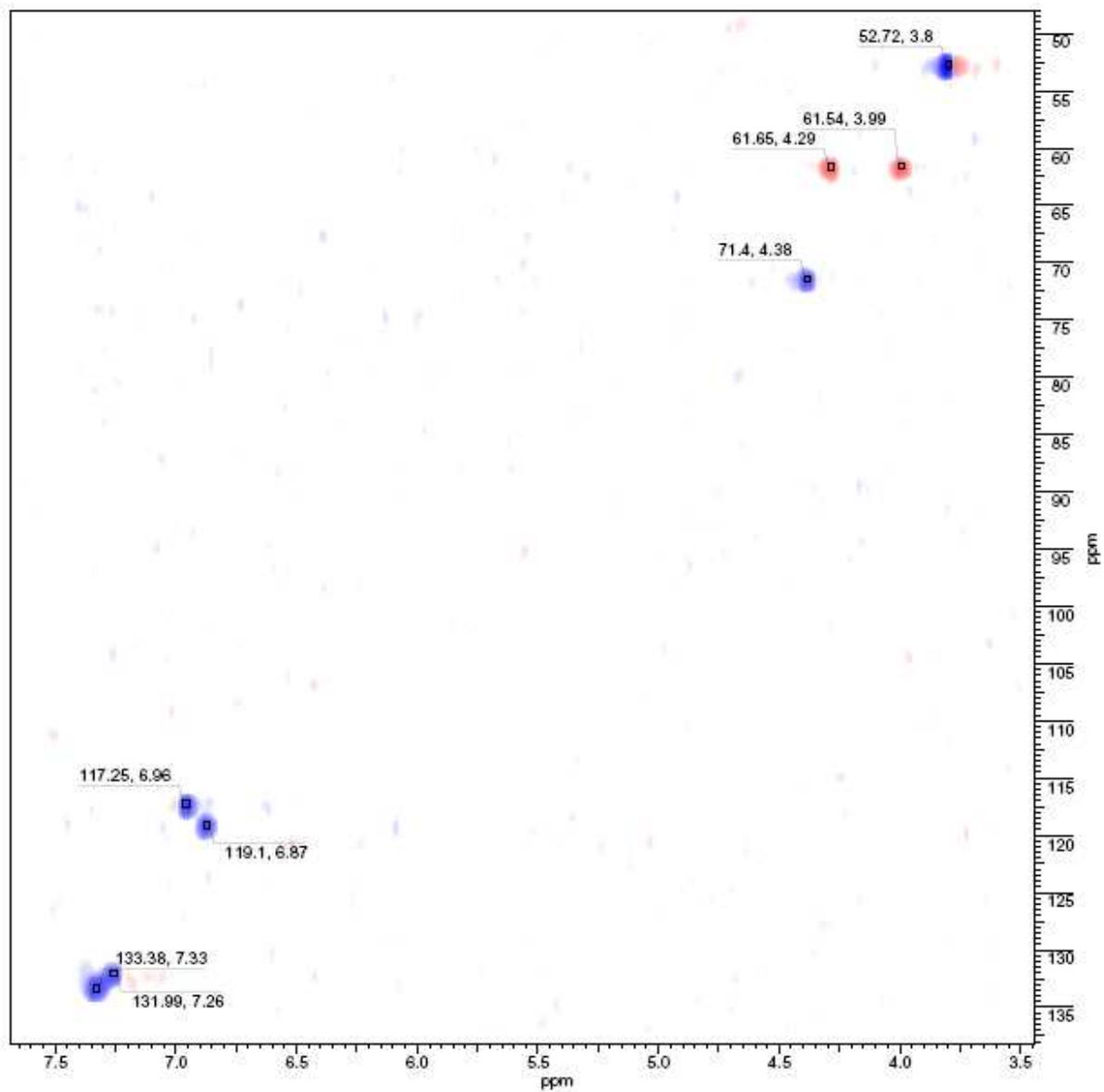


Abb. 7.3.6: ¹³C, ¹H-COSY-NMR-Spektrum von SalDAPOMe 14.

8. Literatur

- [1] Z. Lu, E. Lindner und H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3543-3578.
- [2] E. Linder, T. Schneller, F. Auer und H. A. Mayer, *Angew. Chem.*, 111, **1999**, 2288-2309. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, **1999**, 2159-2174.
- [3] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, **1968**, 62-69.
- [4] N. Plumeré und B. Speiser, *Electrochim. Acta*, 53, **2007**, 1244-1251.
- [5] A. Budny, F. Novak, N. Plumeré, B. Schetter, B. Speiser, D. Straub, H. A. Mayer und M. Reginek, *Langmuir*, 22, **2006**, 10605-10611.
- [6] F. Novak, B. Speiser, E. Lindner, Z. L. Lu und H. A. Mayer, *Angew. Chem.*, 116, **2004**, 2025-2029.
- [7] M. Calvin, R. H. Bailes und W. K. Wilmarth, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, **1946**, 2254-2256.
- [8] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser und H. Stahl, *Inorg. Chem.*, 36, **1997**, 3307-3317.
- [9] R. Jones, D. A. Summerville und F. Basolo, *Chem. Rev.*, 79, **1979**, 139-179.
- [10] T. Matsuura, *Tetrahedron*, 33, **1977**, 2869-2905.
- [11] T. Belser und E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.*, 350, **2008**, 967-971.
- [12] R. Breinbauer und E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, **2000**, 3604-3607.
- [13] N. Plumeré, *Dissertation*, Universität Tübingen, **in Vorbereitung**.
- [14] A. van Blaaderen und A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids*, 149, **1992**, 161-178.
- [15] G. H. Bogush, M. A. Tracy und C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, **1988**, 95-106.
- [16] C. G. Tan, B. D. Bowen und N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, 118 (1), **1987**, 290-293.
- [17] R. H. Bailes und M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, **1947**, 1886-1893.
- [18] A. Nishinaga, S. Förster, E. Eichhorn, B. Speiser und A. Rieker, *Tetrahedron*, 33 (31), **1992**, 4425-4428.
- [19] N. Meyer und Peter W. Roesky, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 633, **2007**, 2292-2295.
- [20] S. Ray, S. F. Mapolie und J. Darkwa, *J. Mol. Catal.*, 267, **2007**, 143-148.
- [21] C. Eaborn, M. H. Harison und D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 31, **1971**, 43-46.
- [22] M. Ballestri, C. Chatgililoglu, K. B. Clark, D. Griller, B. Giese und B. Kopping., *J. Org. Chem.*, 56, **1991**, 678-683.
- [23] J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 1272.
- [24] D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 3. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, **2003**, 14.
- [25] J. W. Gooch, *Encyclopedic dictionary of polymers*, 1 Aufl., Springer, Atlanta, **2007**, 458.
- [26] M. S. M. Alger, *Polymer science dictionary*, Elsevier Applied Science, London, **1989**, 339.
- [27] Coulter, *Reference Manual of N4 Plus Submicron Particle Sizer*, **1995**.
- [28] H. Ko, H. Lee und J. Moon, *Thin Solid Films*, 447-448, **2004**, 638-644.
- [29] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville und M.H. Delville, *Langmuir*, 21, **2005**, 1516-1523.
- [30] T. Chassé, *Rastersondentechniken*, Vorlesungsskript, **2007**.
- [31] O. Eibl, *Elektrodenmikroskopie*, Vorlesungsskript, **2008**.

-
- [32] H. Giesche in T. Sugimoto (Hrsg.), *Fine Particles, Hydrolysis of silicon alkoxides in homogeneous solutions*, Vol. 92, **2000**, 126-145.
- [33] G. H. Bogush und C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, **1991**, 19-34.
- [34] A. K. van Helden, J. W. Jansen und A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, 81, **1981**, 354-368.
- [35] J. D. Wright und N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, 4. Aufl., CRC-Press, London-New-York, 17-21.
- [36] C. Gerthsen, H. O. Kneser und H. Vogel, *Physik*, 16. Aufl., Springer, Berlin-Heidelberg, **1989**, 520-528.
- [37] B. Schetter, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, **2003**.
- [38] H. Giesche, *J. Eur. Cer. Soc.*, 14, **1994**, 189-204.
- [39] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces*, 173, **2000**, 1-38.
- [40] C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*, Wiley, New York, **1961**.
- [41] E. F. Murphy, L. Schmid, T. Bürgi, M. Maciejewski, A. Baiker, D. Günther und M. Schneider, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 1296-1304.
- [42] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der org. Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**, 42a 169-170, 42b 44-58, 42c 270-275, 42d 91-99.
- [43] E. Eichhorn, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1995**, 372-378.
- [44] J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1995**, 449-453 und 575-578.
- [45] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 3, **1893**, 267.
- [46] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 1887-1895.
- [47] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, S. Romera und E. R. Dockal, *Polyhedron*, 26, **2007**, 1373-1382.
- [48] B. Schetter und B. Speiser, *J. Organomet. Chem.*, 689, **2004**, 1472-1480.
- [49] J. C. Pessoa, S. Marcão, I. Correia, G. Gonçalves, A. Dörnyei, T. Kiss, T. Jakusch, I. Tomaz, M. Margarida, C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes und F. Avecilla, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3595-3606.
- [50] N. Defacqz, V. Tran-Trieu, A. Cordi und J. Marchand-Brynaert, *Tetrahedron*, 44, **2003**, 9111-9114.
- [51] C. Sergheraert, P. Mäes und A. Tartar, *J. Chem. Soc. Trans.*, I, **1986**, 1061-1064.
- [52] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser und H. Stahl, *Inorg. Chem.*, 36, **1997**, 3307-3317.
- [53] A. Nishinaga, H. Ohara, H. Tomita und T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, 24, **1983**, 213-126.
- [54] G. Gritzner und J. Kůta, *Pure Appl. Chem.*, 56, **1984**, 462.
- [55] C. H. Hamann, A. Hammet und W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 70.
- [56] H. A. Mayer, *Sol-Gel Chemie*, Vorlesungsskript, **2007**.
- [57] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser und H. Stahl, *Curr. Sep.*, 13, **1994**, 42-44.
- [58] S. Bachmann, J. Wegmann und K. Albert, *GIT Spezial*, 20, **2000**, 24-26.